

2.4.2 Kinetik der Bildungsreaktionen

Baerns et al. untersuchten die Kinetik der Bildung von Kohlendioxid und kurzkettigen Kohlenwasserstoffen an Mangan-Eisen-Katalysatoren mit 16 Gew.-% Eisengehalt <47>. Die analytische Darstellung der in einem Berty-Kreislaufreaktor bei Synthesedrücken unter 2 MPa gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten erfolgte durch Potenzausdrücke mit den in Tab. 3 angegebenen Konstanten und Exponenten. Durch Einsetzen dieser Korrelationen in ein homogenes zweidimensionales Bilanzmodell konnten die Ergebnisse einer im Technikumsmaßstab durchgeführten Fischer-Tropsch-Synthese erfolgreich nachvollzogen werden <47>. Beim Aufstellen der Stoff- und Energiebilanzen sind die stöchiometrischen Vorzeichen der einzelnen Produktbildungsreaktionen zu berücksichtigen.

Tab. 3. Kinetische Konstanten der Geschwindigkeitsansätze <47>.

$$r_{KW_i} = k \cdot P_{CO}^{n_i} \cdot P_{H_2}^{m_i} \quad \text{und} \quad r_{CO_2} = k \cdot P_{CO}^{n_{CO_2}} \cdot P_{H_2O}^{m_{CO_2}} .$$

	Olefine			Paraffine			CO ₂		
	m (H ₂)	n (CO)	E _a /mol [kJ/mol]	m (H ₂)	n (CO)	E _a /mol [kJ/mol]	m (H ₂ O)	n (CO ₂)	E _a /mol [kJ/mol]
CH ₄	-	-	-	0.38	-0.57	60.2	-0.31	0.58	123.9
C ₂	-0.02	1.46	90.0	0.66	-0.46	54.0			
C ₃	-0.13	0.85	99.1	0.95	-0.81	35.8			
C ₄	-0.22	0.91	93.2	0.80	-0.43	49.4			

Gaube und Mitarbeiter unterscheiden zwischen Kettenwachstums-, Hydrierungs- und Isomerisierungsschritten, die bei der Fischer-Tropsch-Synthese zu dem in Abb. 5 veranschaulichten Reaktionssystem verknüpft sind <58,60>. Die durch

Untersuchungen an alkalisierten Eisenkatalysatoren in Flüssigphasereaktoren abgeleiteten Reaktionsordnungen (Tab. 4) zeigen, daß es sich bei der Adsorption von Kohlenmonoxid und 1-Alkenen um konkurrierende Reaktionsschritte handelt. Die Selektivität bezüglich der Kohlenwasserstoffe mit endständiger Doppelbindung nimmt mit steigendem Kohlenmonoxid-Partialdruck zu, weil die 1-Alkene von der Katalysatoroberfläche verdrängt und den Folgereaktionen entzogen werden.

Vanice gibt für die Bildungsgeschwindigkeit von Methan an unterschiedlichen Metallen der 8. Nebengruppe des Periodensystems einen einheitlichen Geschwindigkeitsausdruck an <61,62>.

$$N_{CH_4} = k_2 (k \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2} \cdot \left[\frac{K_{H_2} \cdot P_{H_2}}{K \cdot P_{CO}} \right]^{y/2 \quad 1/2}) \quad (12)$$

Hierbei wird als Bildungsgeschwindigkeit des Methans die sogenannte "turn over number" N_{CH_4} angegeben. Diese Angabe bezieht sich auf die durch Adsorptionsmessungen bestimmte Zahl der Metallatome an der Katalysatoroberfläche. Unberücksichtigt bleibt, daß die Methanbildung nur an einem Bruchteil dieser Atome stattfindet. y ist ein geradzahliges Anpassungsparameter, der für die unterschiedlichen Katalysatormetalle auf halbempirischem Wege hergeleitet wird.

Die Bildungsgeschwindigkeiten lassen sich aus der Synthesegas-Verbrauchsgeschwindigkeit berechnen, wenn die Verteilung des Kohlenstoffes in den Produkten bekannt ist <51>. Die Produktverteilung wird hinsichtlich der Kohlenstoffzahl im allgemeinen durch eine Anderson-Verteilung beschrieben (10,63>.

$$Y_Z = (\ln^2 \alpha) \cdot Z \cdot \alpha^Z \quad (13)$$

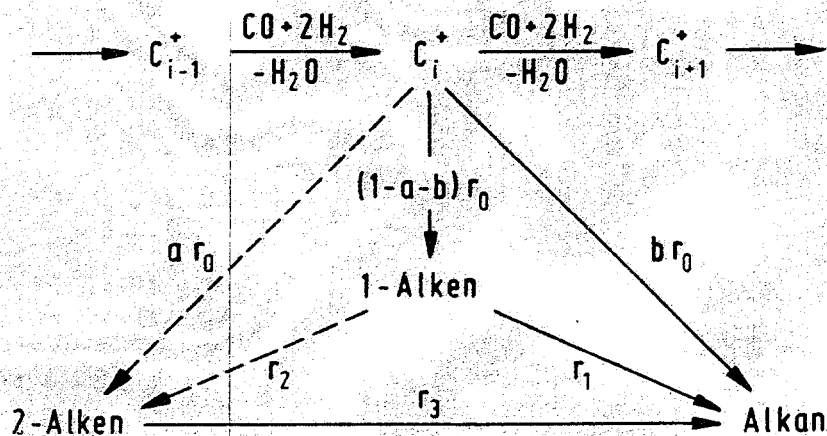


Abb. 5. Reaktionsschema der Produktbildung (a Anteil der direkten 2-Alkenbildung, b Anteil der direkten Alkan-Bildung) <58>.

Tab. 4. Reaktionsordnungen für die in Abb. 5 dargestellten Haupt- und Nebenreaktionen, <58>.

$$r_i = k \cdot C_{1\text{-Alken}}^L \cdot C_{CO}^m \cdot C_{H_2}^n$$

Reaktionen		Reaktionsordnung		
		L	m	n
Synthese	r_0	-	0	+0,8
Hydrierung	r_1, r_3	+1	-0,8	+0,8
Isomerisierung	r_2	+1	-1	0

In dieser Gleichung ist γ_Z der Massenanteil einer bestimmten Fraktion mit der Kohlenstoffzahl Z pro Molekül und α die von den Geschwindigkeiten der Wachstumsreaktionen r_w und der Abbruchsreaktionen r_A abhängige Wahrscheinlichkeit für das Kettenwachstum.

$$\alpha = \frac{r_w}{r_w + r_A} \quad (14)$$

Wenn die an einem Katalysator erhaltene Produktverteilung durch eine einzige Wachstumswahrscheinlichkeit charakterisiert werden kann, läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit einer C-Zahlfraktion in Abhängigkeit von der Kohlenmonoxid-Umsetzungsgeschwindigkeit r_{CO} durch folgende Beziehung berechnen <56>:

$$r_Z = r_{CO} \cdot A \cdot \alpha^Z \quad (15)$$

Die Konstanten A und α werden empirisch ermittelt.

Der Zusammenhang zwischen der Verbrauchsgeschwindigkeit des Synthesegases r_{CO+H_2} (siehe Kapitel 5.3, Glg. 31) und der Geschwindigkeit der gesamten Kohlenwasserstoffbildung r_1 lautet <51>:

$$r_{CO+H_2} = \left(2 + \frac{n}{2}\right) r_1 \quad (16)$$

In dieser Beziehung, die von der Geschwindigkeit der Konvertierungsreaktion unabhängig ist, steht n für das

H/C-Verhältnis in den synthetisierten Produkten (siehe Glg. 1 in Kapitel 2.1). Bei der Syntheseführung an einem promotorfreien Eisen-Fällungskatalysator oder einem promotierten Eisen-Schmelzkatalysator im gerührten Suspensionsreaktor wird in den Produkten ein H/C-Verhältnis von etwa 2,3 erhalten <51>.

2.5 Thermodynamik

Unter technisch relevanten Bedingungen wird der Syntheseverlauf der Fischer-Tropsch-Synthese lediglich durch kinetische Faktoren bestimmt, da sich kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellt <10>. Die Selektivität der Synthese hängt in beträchtlichem Maße von den Eigenschaften des Katalysators ab. Dieser soll einerseits die gewünschten Reaktionen ermöglichen und andererseits die unerwünschten Reaktionen unterdrücken. Ein Beispiel für diese Wirkungsweise ist die Bildung ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Die Voraussetzung dafür, daß bei der Fischer-Tropsch-Synthese Olefine entstehen, obwohl das thermodynamische Gleichgewicht der Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen auf der Seite der Paraffine liegt, ist die Hemmung der Olefinadsorption in Gegenwart von Kohlenmonoxid <1>.

Würde sich bei der Fischer-Tropsch-Synthese ein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen, wären Methan und in geringem Maße gesättigte Kohlenwasserstoffe zumindest im Normal- und Mitteldruckbereich die dominierenden Produkte. Methan ist unter üblichen Synthesebedingungen sogar gegenüber der Abscheidung von elementarem Kohlenstoff durch die Boudouard-Reaktion begünstigt. Tatsächlich wird mit wenig aktiven Co-, Ni- oder Ru-Kata-

lysatoren bei hohen Synthesetemperaturen fast ausschließlich Methan erhalten <1>.

Anderson, Lee und Machiels führten für unterschiedliche Synthesebedingungen eine iterative Minimierung der freien Energie durch und berechneten die Produktzusammensetzungen, die bei Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes zu erwarten wären <64>. Dabei zeigte sich, daß mit zunehmendem Druck auch im thermodynamischen Gleichgewicht höhere und ungesättigte Kohlenwasserstoffe gebildet werden können (Abb. 6).

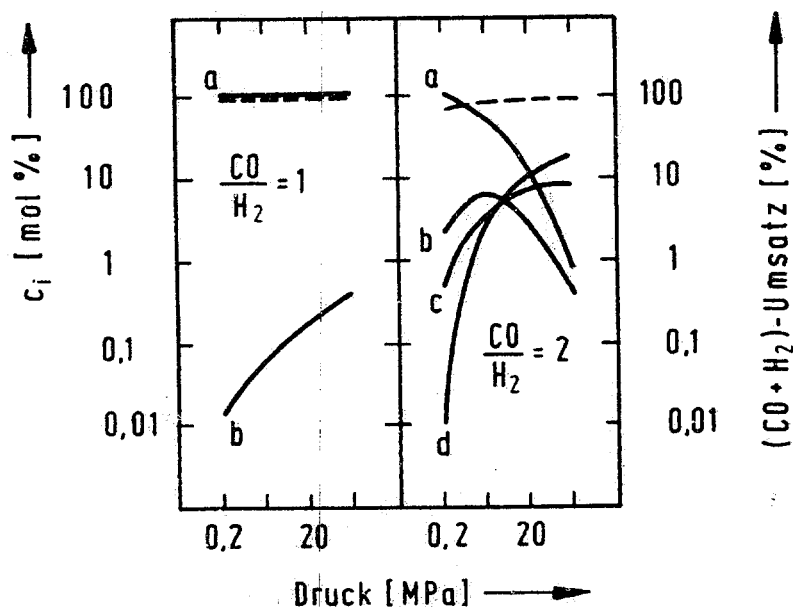


Abb. 6. Produktzusammensetzung und Umsatz im thermodynamischen Gleichgewicht bei einer Reaktionstemperatur von 535 K <64>; — Produktzusammensetzung ohne Wasser und Kohlendioxid. a = Methan, b = Ethan, c = Propylen, d = n-Pentan. ---- Umsatz an CO und H₂.

Nach dem Prinzip von Le Chatelier findet mit zunehmendem Druck eine Verschiebung des Produktspektrums in Richtung gesättigter und langkettiger Kohlenwasserstoffe sowie sauerstoffhaltiger Verbindungen statt <65>.

Thermodynamisch möglich sind bei den Temperaturen, die für die Durchführung der Kohlenoxidhydrierung in Frage kommen, die Hydrierung von Alkenen, die Dehydratation von Alkoholen, die hydrogenolytische Spaltung von Paraffinen und ein Kettenwachstum durch Zusammenlagerung zweier Paraffinmoleküle. Auszuschließen ist vom Standpunkt der Thermodynamik eine Kettenverlängerung durch eine Reaktion von zwei Paraffinmolekülen <10>.

2.6 Wahl des Synthesedruckes

Die Produktzusammensetzung wird bei der Fischer-Tropsch-Synthese in erheblichem Maße durch den Katalysator und die Betriebsbedingungen beeinflusst. So kann die Kohlenstoffzahl der Komponenten von 1 bis über 1000 variieren. 10 bis 90 % der Produkte entfallen auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wobei überwiegend 1-Alkene erhalten werden <1-3,7-10>.

Schulz gibt für die unterschiedlichen Katalysatormetalle spezifische Temperatur- und Druckbereiche zur optimalen Durchführung der Fischer-Tropsch-Synthese an <66>. Danach fördern zu hohe Temperaturen und zu niedrige Drücke die Methan-Bildung, während im umgekehrten Fall der Katalysator durch die Entstehung inaktiver und flüchtiger Carbonylverbindungen geschädigt wird.

Anderson und Mitarbeiter <67> beobachteten an einer Reihe von Eisenkatalysatoren, daß die Syntheseaktivität bei

einem Druckanstieg von 0,69 auf 2,07 MPa um den Faktor 1,8 bis 3,3 zunimmt. Erhebliche Unterschiede ergaben sich bei einer Untersuchung der Katalysator-Standzeiten (Abb. 7). Während am gefällten Eisenkatalysator bei 0,69 MPa eine stabile und bei 2,07 MPa eine mit der Zeit abfallende Aktivität beobachtet wurde, verhielt sich der reduzierte Schmelzkontakt gerade umgekehrt. Der Sinterkontakt und der nitridierte Schmelzkontakt zeigten ein recht stabiles Syntheseverhalten.

Bezüglich der Syntheseselektivität findet man in der Literatur mehrfach Hinweise darauf, daß mit zunehmendem Druck eine Verschiebung des Produktspektrums in Richtung längerkettiger und sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoffe erfolgt und der Produktanteil des Methans abnimmt <1,67,68>.

Es werden jedoch auch Abweichungen von diesem Verhalten gefunden: Eine verstärkte Bildung niedrig siedender Kohlenwasserstoffe bei Druckerhöhung beobachteten Hall, Gall und Smith <68> an Sinterkatalysatoren (mill-Scale) und Anderson et al. <67> an gesinterten und gefällten Eisenkatalysatoren. Friedman und Schlesinger berichteten, daß die Ausbeute an sauerstoffhaltigen Produkten beim Einsatz nitridierter Eisen-Schmelzkatalysatoren nicht vom Synthesedruck abhängt <69>.

Dry verglich die bei der Syntheseführung mit technischen Festbett- und Flugstaubreaktoren erzielten Produktspektren. Dabei wurde deutlich, daß die Produktselektivität bei diesen Reaktoren durch unterschiedliche Faktoren bestimmt wird <59>. Die Selektivität bezüglich der ausgebrachten Hartparaffine hängt nicht vom Synthesedruck sondern vom Verhältnis der Reaktanden Kohlenmonoxid und Wasserstoff ab, wenn die Umsetzung im Festbettreaktor

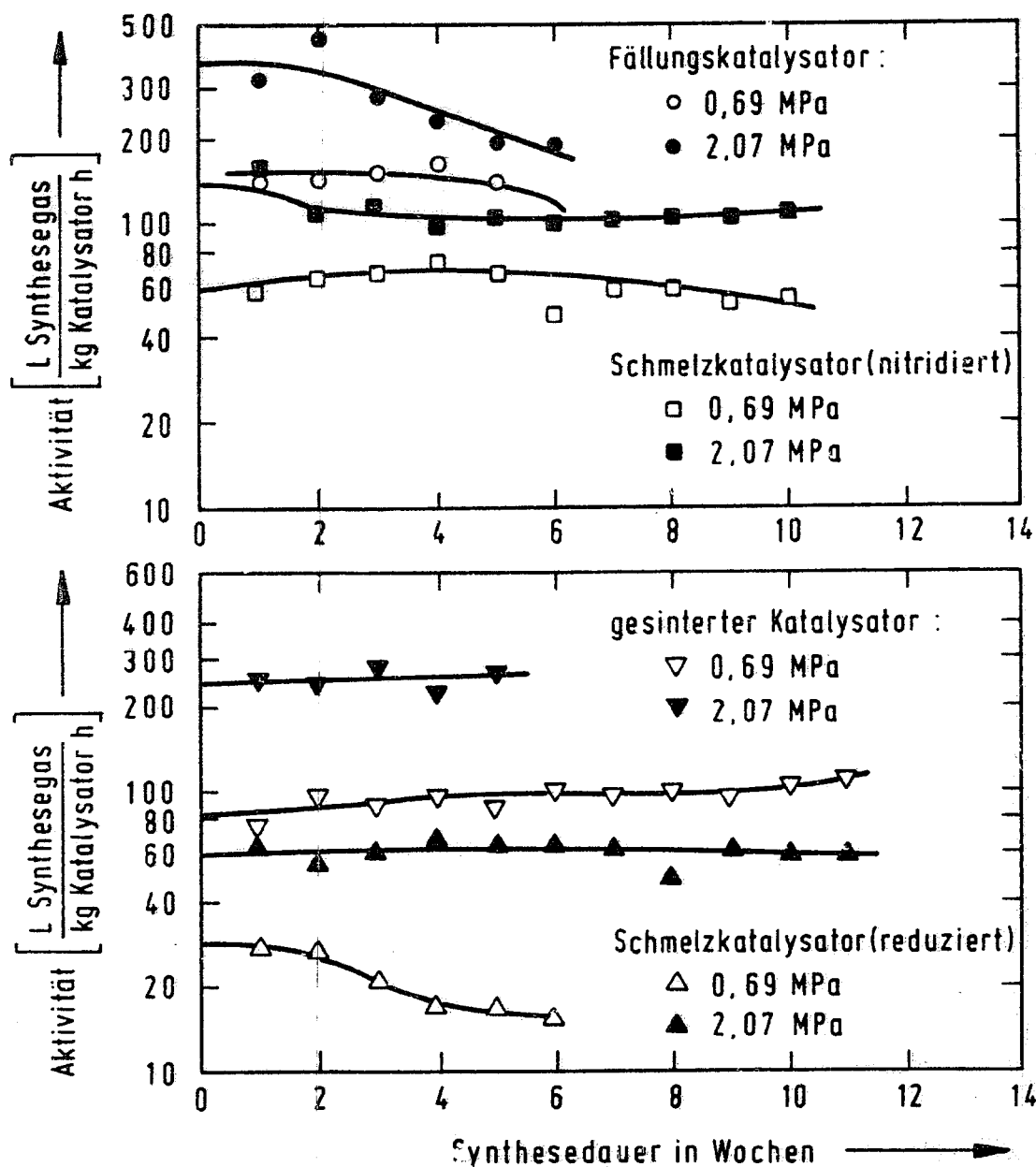


Abb. 7a - b. Standzeitverhalten von Eisenkatalysatoren bei unterschiedlichen Synthesedrücken <67>; Temperatur = 513 K, Umsatz = 65 %.

an einem Fällungskontakt stattfindet. Die Hartparaffin-Selektivität nimmt mit zunehmendem Kohlenmonoxid-Anteil des Synthesegases zu. Im Flugstaubreaktor an einem Eisen-Schmelzkontakt scheint sich die Tendenz zur Bildung von Methan dagegen vordergründig nur am Synthesegesamtdruck und nicht an der Frischgaszusammensetzung zu orientieren. Die mit zunehmendem Druck kleiner werdende Methan-Selektivität ist jedoch auf den gleichzeitig ansteigenden Partialdruck des Reaktionsproduktes Kohlendioxid zurückzuführen. Für Eisenkatalysatoren mit kleinen oder mittleren Promotorkonzentrationen wird eine reziproke Abhängigkeit der Methan-Selektivität vom Kohlendioxid-Partialdruck gefunden.

Nur wenige Arbeiten befassen sich mit der Druckabhängigkeit des Syntheseverhaltens von Mangan-Eisen-Katalysatoren. Die Resultate dieser Untersuchungen werden im nächsten Kapitel behandelt.

2.7 Eigenschaften und Aufbau von Mangan-Eisen-Katalysatoren

Mit dem Ziel, die Ausbeuten an kurzkettigen Olefinen bei der Fischer-Tropsch-Synthese zu erhöhen, entwickelten Kölbel und Tillmetz 1975 einen neuen Katalysator, der im wesentlichen aus Mangan- und Eisen-Verbindungen besteht <70>. Der sogenannte Mangan-Eisen-Katalysator kann als metallischer Legierungskatalysator oder als oxidischer Fällungskatalysator in einen syntheseaktiven Zustand überführt werden. Die größere Beachtung hat der gefällte Kontakt erlangt, da dieser auf Grund einer großen spezifischen Oberfläche aktiver als der Legierungskontakt ist <71>.

Der Fällungskatalysator entsteht aus einer Lösung der Nitratsalze von Eisen und Mangan durch Neutralisation entweder mit Ammoniak-Lösung oder Soda-Lösung.. Vergleichende Messungen zeigten, daß Katalysatoren aus der Fällung mit Ammoniak aktiver sind als Katalysatoren aus der Soda-Fällung <72>. Lehmann entwickelte ein kontinuierliches Herstellungsverfahren, bei dem die Fällung in einem Cellarreaktor <73,74> unter definierten und reproduzierbaren Bedingungen erfolgt <72>. Die Aktivität und Selektivität des Fällungskatalysators für die Bildung kurzkettiger Olefine konnte durch das Einführen von Trägermaterialien oder Dotierungsschemikalien nicht verbessert werden <72>.

Die Fischer-Tropsch-Synthese wird an Mangan-Eisen-Katalysatoren zumeist bei Temperaturen zwischen 523 und 573 K und Drücken zwischen 0,5 und 2 MPa durchgeführt. Kohlenoxidreiche Synthesegase ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1-1,7$), können bei diesen Synthesebedingungen zur Umsetzung gebracht werden, ohne daß es zu einer drastischen Verschlechterung des Stand-

zeitverhaltens kommt <72>. Bei der Syntheseführung im Suspensionsreaktor wurde mit zunehmender Synthesedauer eine verstärkte Umsetzung der primär entstehenden 1-Alkene in sekundären Hydrierungs- und Isomerisierungsreaktionen beobachtet <75>.

Bei der vergleichenden Untersuchung der Eigenschaften des Mangan-Eisen-Katalysators und anderer Eisenkatalysatoren zeigte der mit Mangan modifizierte Kontakt die größte Selektivität für die Bildung kurzkettiger Olefine und eine geringe Tendenz zur Bildung von Methan <76>. Die an einem Mangan-Eisen-Kontakt (Eisenanteil des Grünkorns: 8,1 Gew.-%) im Suspensionsreaktor erhaltene Produktverteilung folgt der Anderson-Verteilung, wobei zwei unterschiedliche Wachstumsbereiche zu unterscheiden sind <77>:

Tab. 5. Wachstumswahrscheinlichkeit der Kohlenwasserstoffbildung am Mangan-Eisen-Katalysator

Kettenlängenbereich	Wachstumswahrscheinlichkeit α
$C_1 - C_{11}$	0,55
C_{11}^+	0,75

Gökcebay <78> untersuchte eine Vielzahl unterschiedlich zusammengesetzter Mangan-Eisen-Katalysatoren und beobachtete, daß mit zunehmender Konzentration des Mangans sekundär ablaufende Reaktionen, wie die Hydrierung und Isomerisierung, unterdrückt werden. Maximale Ausbeuten an Olefinen lassen sich mit einem Eisenanteil des oxidischen Katalysators von etwa 10 % erzielen.

Die Selektivität bezüglich linearer C_4 -Olefine betrug etwa 65 %. Der Einfluß des Synthesedruckes wurde an einem alkalisierten Mangan-Eisen-Katalysator untersucht. Dabei wurde mit zunehmendem Synthesegesamtdruck ein Anstieg der Kohlenmonoxidverbrauchs- und Kohlenwasserstoffbildungsgeschwindigkeit gefunden. Die Spaltung des gebildeten Wassers durch Reaktion mit Kohlenmonoxid ist dagegen vom Druck unabhängig. Im Druckbereich von 3 bis 9 MPa führte ein Anstieg des Synthesedruckes zu einer Verringerung der Selektivität bezüglich der C_5 -Produktfraktion und des Methans. Der Produktanteil gasförmiger Kohlenwasserstoffe mit zwei bis vier Kohlenstoffatomen pro Molekül nahm dabei zu. Hohe Synthesedrucke inhibierten die bei der Kohlenoxidhydrierung an Mangan-Eisen-Katalysatoren ablaufenden Isomerisierungsreaktionen, das sind hauptsächlich Reaktionen, bei denen Strukturisomere und Olefine mit nicht endständiger Doppelbindung entstehen.

Deckwer und Mitarbeiter beobachteten an suspendierten Mangan-Eisen-Katalysatoren (Eisenanteil des Grünkorns: 7,1 Gew.-%) eine überproportionale Zunahme der Syntheseaktivität mit ansteigendem Druck <52>. Nach einem Synthesesyklus, bei dem der Druck von 1 auf 5 MPa erhöht wurde, zeigte der Katalysator im vermessenen Druckbereich eine erhöhte Aktivität für die Synthesegasumsetzung. Die Selektivität des Kontaktes im druckstabilisierten Zustand ist jedoch stark reduziert zugunsten niederer gesättigter Kohlenwasserstoffe.

Podesta et al. <79> untersuchten mittels Suszeptibilitätsmessungen, ferromagnetischer Resonanz- und Mößbauer-Spektroskopie die Phasenzusammensetzung eines Mangan-Eisen-Katalysators (Eisenanteil des Grünkorns: 10,5 Gew.-%) vor und nach der Aktivierung sowie nach unterschiedlich langen Syntheselaufzeiten (Tab. 6). Das zu Synthesebeginn vor-

liegende α -Eisen wandelt sich nach kurzer Synthesedauer zum größten Teil in hexagonales ϵ -Eisencarbid um, das fein verteilt in einer MnO-Matrix eingebettet ist.

Jaggi et al. fanden unter Anwendung der Mößbauer-Spektroskopie, daß die Struktur der Phasen von Mangan-Eisen-Katalysatoren in erheblichem Maße durch die Zusammensetzung des Grünkorns bestimmt wird <80>. In Katalysatoren mit hohem Eisenanteil (97 Atom-% und 85 Atom-% Eisenanteil bezogen auf die Metallkomponenten Mn+Fe im Grünkorn) wurden nach der Umsetzung von Synthesegas als Hauptbestandteile $(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)_3\text{O}_4$, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ und $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ nachgewiesen. Kontakte, in denen der Mangan-Anteil überwiegt (40,3 Atom-% und 19,1 Atom-% Eisenanteil im Grünkorn), bilden ein inhomogenes Spinell, das durch die Formel $\text{Fe}_{3-y}\text{Mn}_y\text{O}_4$ ($0 < y < 2$) charakterisiert werden kann, und eine nichtmagnetische oxidische Eisen-III-Phase. Weiterhin wurde bei diesen Untersuchungen beobachtet, daß die Zusammensetzung der im Synthesebetrieb gelaufenen Kontakte von der Reduktionstemperatur abhängt. Die Synthese erfolgte an Kontakten, die mit Wasserstoff entweder bei 573 oder bei 673 K reduziert worden waren. Die bei 673 K reduzierten Katalysatoren bilden bei der Synthese einen größeren Carbidanteil und einen kleineren Spinellanteil als die bei 573 K reduzierten Katalysatoren. Außerdem führte eine Anhebung der Reduktionstemperatur dazu, daß das $\text{Fe}_5\text{C}_2/\text{Fe}_2\text{C}$ -Verhältnis in den untersuchten Mangan-Eisen-Katalysatoren zunahm.

Tab. 6. Chemische Bestandteile des Mangan-Eisen-Katalysators <79>.

Stadium der Aktivierung/Synthese	Hauptbestandteile	weitere Bestandteile
Grünkorn	$\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$
CO-reduziert	FeC oder Fe_5C_2 , MnO	Fe_3C und $\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$, Fe_3O_4
CO/H ₂ -reduziert	$\alpha\text{-Fe}$ und MnO	Fe_3O_4
66 h Synthese	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ und Fe_5C_2 , MnO	Fe_3O_4
326 h Synthese	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{C}$ und Fe_5C_2 , MnO	Fe_3O_4

3 Problemstellung

Um die wirtschaftlichen Aussichten der Fischer-Tropsch-Synthese zu verbessern, wird die Anwendung des selektiven Mangan-Eisen-Katalysators zur direkten Umsetzung der von modernen Kohlevergasern erzeugten Synthesegase in Erwägung gezogen. Aufgabe dieser Arbeit war es, das Verhalten des Mangan-Eisen-Katalysators unter realistischen Synthesbedingungen zu untersuchen. Besonderes Interesse galt dem Verhalten des Mangan-Eisen-Katalysators im Hinblick auf dessen Aktivität und Selektivität, wenn kohlenoxidreiche Synthesegase ($\text{CO}/\text{H}_2 > 1$) bei Synthesedrücken bis 5 MPa zur Umsetzung gebracht werden (Tab. 7).

Da einige Kohlevergaser Gasmischungen mit extrem hohen Kohlenmonoxidanteilen bereitstellen (z.B. Shell-Koppers: ca. 64 Vol.-% Kohlenmonoxid), sollte außerdem geprüft werden, ob die Zusammensetzung dieser Gase durch Einspeisung von Wasserdampf in den Fischer-Tropsch-Reaktor dem CO/H_2 -Verbrauchsverhältnis der Synthese angepaßt werden kann.

Zur reaktionstechnischen Auslegung von Fischer-Tropsch-Reaktoren werden in der Literatur zahlreiche kinetische Geschwindigkeitsgleichungen angegeben, die aber fast ausschließlich auf der Grundlage von Messungen im Niederdruckbereich erarbeitet wurden. Es sollte untersucht werden, ob mit diesen Beziehungen die Geschwindigkeit der Synthesegasumsetzung am Katalysatorsystem Mangan-Eisen auch bei höheren Drücken berechnet werden kann.

TAB.7.: KOHLEVERGASER DER ZWEITEN GENERATION <5>

VERFAHREN	BRITISH GAS/LURGI	SAARBERG OTTO	SHELL KOPPERS	TEXACO
ARBEITSDRUCK (BAR):	40	25	30	40
ARBEITSTEMPERATUR (°C):	1100-1300	1500-1600	1500-2000	1400
TYPISCHE ZUSAMMENSETZUNG DES ERZEUGTEN SYNTHESGASES (%)				
H ₂	28	31	29	38
CO	61	58	64	46
CO ₂	3	9	4	12
CH ₄	8	-	-	1

4 Experimentelles

4.1 Syntheseapparaturen

Für die experimentelle Arbeit kamen hauptsächlich Reaktoren mit fest angeordneter Katalysatorschicht zur Anwendung. Das Verhalten des Mangan-Eisen-Katalysators und die Kinetik der Kohlenoxidhydrierung wurden mit einem gradientenlosen Kreislaufreaktor bei Drücken von 1,5 bis 9 MPa untersucht. Die Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserdampf fand in einem integral betriebenen Rohrreaktor statt. Um die Eignung der erhaltenen Ergebnisse für die Beschreibung und Dimensionierung anderer technisch relevanter Reaktortypen beurteilen zu können, erfolgten unter Anwendung eines Rührautoklaven weitere Messungen an einem in Hartparaffin suspendierten Mangan-Eisen-Katalysator. Die mit unterschiedlichen Reaktoren bestückten Syntheseapparaturen sind im Prinzip ähnlich aufgebaut und lassen sich in folgende Abschnitte untergliedern:

- a) Zuführung und Reinigung der Gase
- b) Reaktor
- c) Aufbereitung der Produktmischung für die gaschromatographische Analyse

Die Synthesegase wurden durch Mischen der Reinstgase Kohlenmonoxid (99 Vol.-%, Fa. BASF), Wasserstoff (99,99 Vol.-%, Fa. Messer-Griesheim) und Stickstoff (99,99 Vol.-%, Fa. Linde) in Druckgasflaschen hergestellt. Einige Messungen erfolgten mit einem Einsatzgas, daß zusätzlich Kohlendioxid enthielt. Das Reinstgas Kohlen-

dioxid (99,5 Vol-%) wurde von der Fa. Rommenhöller bezogen.

Stickstoff wird als Inertkomponente zur Bestimmung der reaktionsbedingten Volumenkontraktion benötigt. Durch das Beimischen eines inerten Gases läßt sich außerdem der erfaßbare Konzentrationsbereich der Reaktanden Kohlenmonoxid und Wasserstoff erweitern und damit die Aussagekraft der Meßergebnisse stärken.

Der schematische Aufbau der Syntheseapparaturen ist in den Fließbildern Abb. 8 und Abb. 9 dargestellt.

Von den Ventilbatterien der Apparaturen führen Leitungen zu einer mit Aktivkohle gefüllten Reinigungssäule und zu den Analyseneinrichtungen. Der Gasdurchsatz wird mit einem Durchflußmesser (Fa. Setaram, Frankreich) und der Synthesedruck mit einem Feinmeßmanometer (Fa. VDO) gemessen.

Bei der in Abb. 9 dargestellten Apparatur besteht die Möglichkeit, das Synthesegas in einem vor den Reaktor geschalteten Druckgefäß mit Wasser zu beladen. Um die Phasengrenzfläche zwischen durchströmendem Synthesegas und Wasser zu vergrößern, enthält das Gefäß zylindrische Füllkörper und taucht in ein temperiertes Ölbad (Tellusöl, Fa. Shell) ein. Über die Temperatur des Beladers läßt sich der Dampfdruck des Wassers und damit die Wasserkonzentration der zur Umsetzung kommenden Gasmischungen regeln.

Bei allen Anlagen wird das nach der Umsetzung vorliegende Reaktionsgemisch durch ein auf 423 K erwärmtes Druckgefäß geführt, wobei der größte Teil der unter Normalbedingungen festen Kohlenwasserstoffe auskondensiert. Die Abtrennung der flüssigen Produkte findet

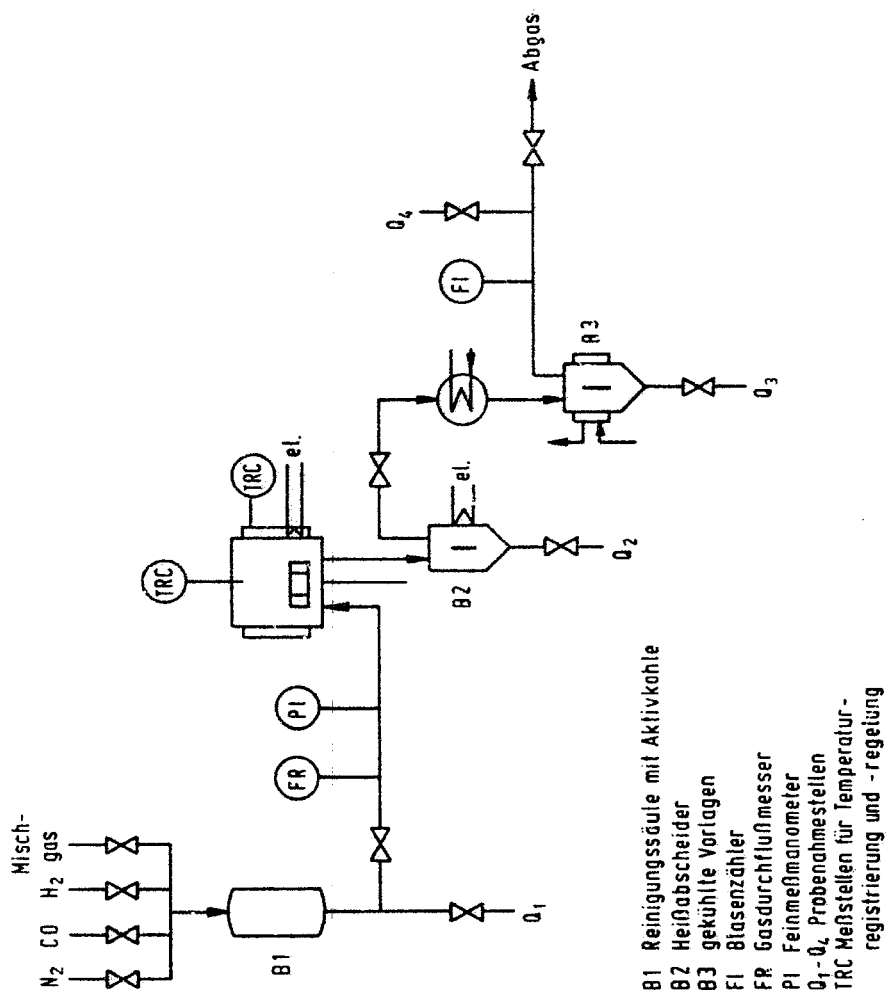


Abb. 8. Syntheseapparatur zur Durchführung kinetischer Messungen.

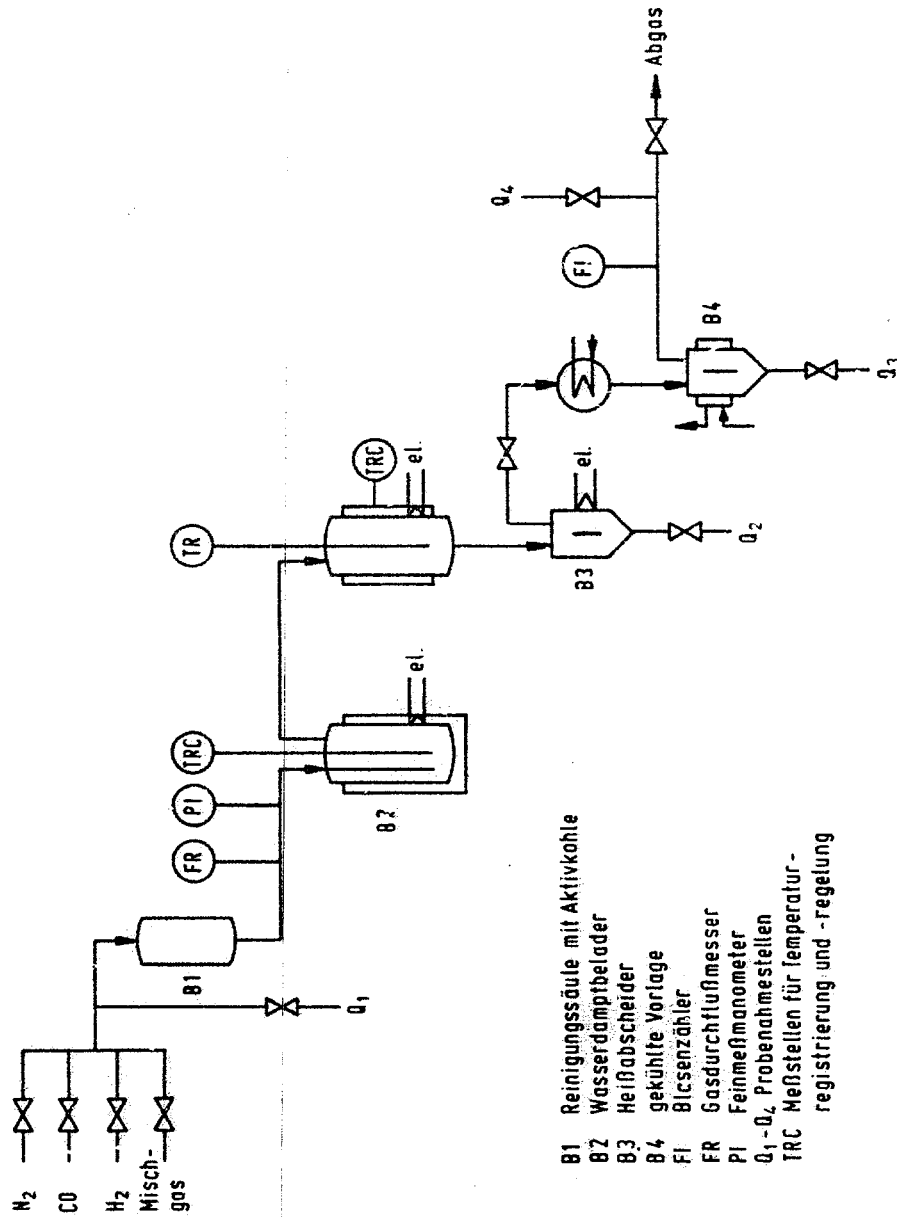


Abb. 9. Apparatur zur Umsetzung von Kohlenmonoxid/Wasserdampf-Mischungen.

nach Expansion auf Normaldruck (Feinregulier-ventil, Fa. Kontron) in zwei auf 278 K gekühlten Behältern aus Glas statt. Dabei scheiden sich zwei Phasen ab, da sauerstoffhaltige Verbindungen mit unpolaren oder wenig polaren Paraffinen und Olefinen nicht mischbar sind. Das verbleibende Restgas wird über ein Mehrwegeventil wahlweise den Gaschromatographen, einem Blasenähler oder einem Abzug zugeleitet.

Der maximale Betriebsdruck der Apparaturen ist durch die Konstruktion der Rohrverbindungen auf 10 MPa begrenzt.

4.1.1 Gradientenloser Festbettreaktor

Der konstruktive Aufbau des verwendeten gradientenlosen 3"-Reaktors (Autoclave Engineers Inc., USA) geht aus der Schnittbildzeichnung in Abb. 10 hervor. Das Material des Reaktors - ein rostfreier Vergütungsstahl (316-Stainless) - ist auch bei den Bedingungen der Fischer-Tropsch-Synthese katalytisch inaktiv.

Das Reaktionsgas wird von einer elektrisch angetriebenen Turbine, die sich unter dem fest angeordneten Katalysatorbett dreht, im Kreislauf geführt. Die Transmission besteht aus einem Keilriemen und einer Magnetkupplung. Mit Hilfe einer elektronischen Regelung und einem Tachometer kann die Drehzahl stufenlos zwischen 0 und 2500 Umdrehungen pro Minute eingestellt werden.

Bis zu 100 ml Katalysator können in einer Haltevorrichtung, deren Öffnungen beidseitig mit einem grobmaschigen Drahtgeflecht verschlossen sind, eingefüllt werden. Die Maschenweite beträgt etwa 2-3 mm. Ein Arbeiten mit kleineren Maschenweiten ist nicht möglich, da die

öffnungen dann schnell mit festen Syntheseprodukten verstopfen. Vor jedem Syntheselauf ist die "Pumpwirkung" der Turbine durch Minimierung des Abstandes zwischen Turbinenlaufrad und Haltevorrichtung zu optimieren <81>.

Die vom Hersteller am Reaktor angebrachte 3-Zonenheizung (2 x 1,1 kW und 1 x 0,8 kW) wurde durch ein zusätzliches Heizband für den Kopf ergänzt. Jeweils ein Eisen-Konstantan-Thermoelement im freien Gasraum und im Katalysatorbett dienen der Temperaturkontrolle. Am Heizungsregler (Autoclave Engineers) sind drei Leistungsausgänge vorhanden, die getrennt abgestimmt werden.

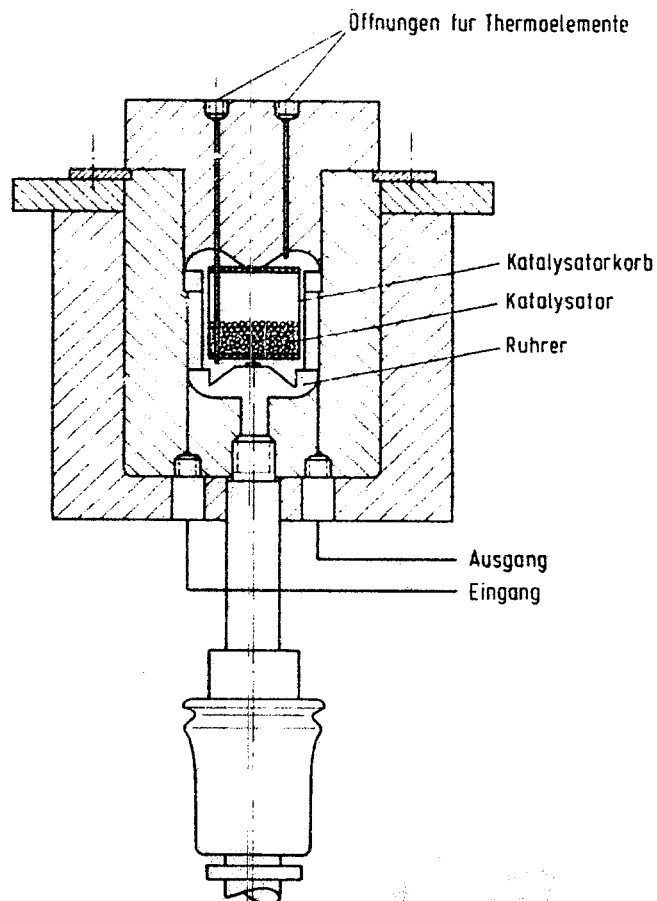


Abb. 10. Festbettreaktor mit innerem Reaktionsgas-Kreislauf.

Durch die Kreislaufführung des Produktgases läßt sich bei der Synthese ein vollständig rückvermischter Strömungszustand einstellen <82,83>. Auf Grund der hohen linearen Gasgeschwindigkeit in der Katalysatorschüttung haben Stofftransportwiderstände im laminaren Grenzfilm der Katalysatorpellets zumeist keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Fischer-Tropsch-Synthese (siehe Kapitel 6.3.1.1). Die Strömungsform läßt sich durch das Kreislaufverhältnis R charakterisieren:

$$R = \frac{\text{rückgeführtes Produktgasvolumen}}{\text{abgeleitetes Produktgasvolumen}} \quad (17)$$

Für die Messung und Einstellung dieser Größe werden unterschiedliche Methoden vorgeschlagen <84-88>. Ein Beispiel ist die Berechnung über die maximale Temperaturdifferenz <85>:

$$R = \frac{\text{für einfachen Durchgang berechnete ad.Temperaturerhöhung}}{\text{bei Kreislaufbetrieb gemessene max.Temperaturdifferenz}} \quad (18)$$

In der Praxis kann das Kreislaufverhältnis nicht beliebig groß eingestellt werden. Dies ist aber auch nicht notwendig, da sich bereits ab einem Wert $R = 20$ zumindest für die Hauptströmung der Betriebszustand eines kontinuierlich betriebenen Rührkessels ergibt <56>. Um dies nachzuweisen, wird der Einfluß untersucht, den die Drehzahl bei konstant gehaltener Frischgaszufuhr auf den Umsatz ausübt. Wenn die Drehzahl so groß ist, daß eine Zunahme keine meßbare Umsatzänderung hervorruft, ist eine gradientenlose Reaktionsführung ohne Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Filmdiffusion realisiert <87>. Um den Einfluß diskutieren zu können, den der Stofftransport