

Kompetenzen in Keramik und Umweltverfahrenstechnik
Competencies in Ceramics and Environmental Process Engineering

Eisenbasierte Fischer-Tropsch- Katalysatoren für die Synthese höherer Alkohole

Florian Wolke

Fraunhofer-Institut für
Keramische Technologien und Systeme IKTS

Schriftenreihe
**Kompetenzen in Keramik und
Umweltverfahrenstechnik**

Publication Series
**Competencies in Ceramics and
Environmental Process Engineering**

Herausgeber
Prof. Dr. rer. nat. habil. Alexander Michaelis

Band 5

Florian Wolke

**Eisenbasierte Fischer-Tropsch-
Katalysatoren für die Synthese
höherer Alkohole**

Fraunhofer Verlag

Kontaktadresse:

Fraunhofer-Institut für
Keramische Technologien und Systeme IKTS
Winterbergstraße 28
01277 Dresden
Telefon +49 351 2553-7700
info@ikts.fraunhofer.de
www.ikts.fraunhofer.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.de> abrufbar.

ISBN: 978-3-8396-1907-0

D 14

Zugl.: Dresden, TU, Diss., 2023

Druck und Weiterverarbeitung: Fraunhofer-Druckerei, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© **Fraunhofer Verlag**, 2023

Nobelstraße 12
70569 Stuttgart
verlag@fraunhofer.de
www.verlag.fraunhofer.de

als rechtlich nicht selbständige Einheit der

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung
der angewandten Forschung e.V.
Hansastraße 27 c
80686 München
www.fraunhofer.de

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften.

Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

Eisenbasierte Fischer-Tropsch-Katalysatoren für die Synthese höherer Alkohole

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

angenommen von

der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden

von

M.Sc. Florian Wolke

geboren am 03.11.1991 in Leisnig

Tag der Einreichung: 27.07.2022

Tag der Verteidigung: 19.01.2023

Gutachter:

Prof. Dr. rer. nat. habil. Alexander Michaelis

Prof. Dr.-Ing. Robert Güttel

PD Dr.-Ing. habil. Matthias Jahn

Inhaltsverzeichnis

Symbol- und Größenverzeichnis	V
Abkürzungsverzeichnis	VII
1 Motivation und Zielstellung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Katalyse	3
2.1.1 Einführung reaktionstechnischer Kenngrößen	3
2.1.2 Heterogene Katalyse	6
2.2 Höhere Alkohole	9
2.3 Fischer-Tropsch Synthese	12
2.3.1 Reaktionsmechanismus	12
2.3.2 Produktverteilung	17
2.3.3 Katalysatorsysteme und Desaktivierung	21
3 Stand der Wissenschaft	27
3.1 Synthese höherer Alkohole durch Hydrierung von CO	27
3.2 Einflussgrößen	30
3.2.1 Betriebsbedingungen	30
3.2.2 Promotoren	34
3.2.3 Systematische Studien	43
3.3 Sekundärer Reaktionsablauf und dessen Untersuchung	45
3.3.1 Sekundärreaktionen	45
3.3.2 Methoden zur in-situ Charakterisierung	47
3.4 Schlussfolgerung und Arbeitsschwerpunkte	49
4 Experimentalaufbau und Methoden	51
4.1 Katalysatorherstellung und -charakterisierung	51
4.2 Katalysatorcharakterisierung	54
4.3 Katalytische und reaktionstechnische Untersuchungen	56
4.3.1 Untersuchungen am Integral-Rohrreaktor	57
4.3.2 Aufnahme von Konzentrationsprofilen	63

4.4 Produktanalytik	70
4.5 Versuchsauswertung und Bilanzierung	73
4.6 Versuchsplanung.....	74
5 Ergebnisse und Diskussion	81
5.1 Strukturanalytik der Katalysatoren.....	81
5.1.1 Spezifische Oberfläche durch Stickstoff-Physisorption.....	82
5.1.2 Elementarzusammensetzung mittels ICP-OES	83
5.1.3 Elektronenmikroskopische Messungen.....	85
5.2 Identifikation geeigneter Betriebsbedingungen und Promotorgehalte	88
5.2.1 Variation der Promotorelemente Kalium, Kupfer und Molybdän.....	89
5.2.2 Variation der Betriebsbedingungen.....	96
5.3 Untersuchungen zu orts aufgelösten Konzentrationsprofilen.....	107
5.3.1 Voruntersuchungen	107
5.3.2 Einfluss der Betriebsbedingungen	113
5.3.3 Beeinflussung der Konzentrationsprofile durch Promotoren.....	116
6 Zusammenfassung und Ausblick.....	125
A Literaturverzeichnis	127
B Abbildungsverzeichnis	134
C Tabellenverzeichnis	142
D Anhang	143
D 1 Chemikalien - Katalysatorsynthese.....	143
D 2 Chemikalien - Kalibrierung und Analytik	143
D 3 Kalibrierung der online-Gaschromatographie	144
D 4 Versuchsübersicht – Durchgeführte Experimente.....	145
D 5 Versuchsübersicht – Katalytische Eigenschaften.....	146
D 6 Katalytische Eigenschaften – Betriebsbedingungsvariation	147
D 7 Versuchsübersicht - Bilanzierung	147
D 8 Exemplarische Chromatogramme	148

Symbol- und Größenverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
A	Chemischer Stoff	-	-
B	Chemischer Stoff	-	-
C	Chemischer Stoff	-	-
c_i	Stoffmengenkonzentration der Komponente i	n_i/V	mol m^{-3}
d	Durchmesser	-	m
E	Effektstärke	Glg. (34)	1
E_A	Aktivierungsenergie	Glg. (4)	J mol^{-1}
F	Fläche	Basisgröße	m^2
H	Enthalpie	$U + pV$	J mol^{-1}
j	Kohlenstoffzahl	-	1
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	Glg. (3)	$\text{m}^{3q-2} \text{mol}^{1-q} \text{s}^{-1}$
k_0	Präexponentieller Faktor	Glg. (3)	vgl. k
M_i	Molare Masse der Komponente i	m_i/n_i	kg mol^{-1}
m	Masse	Basisgröße	Kg
N	Teilchenzahl	Basisgröße	1
n	Natürliche Zahl	-	1
n_i	Stoffmenge der Komponente i	Basisgröße	mol
P_i	Produktivität der Komponente i	Glg. (39)	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$
p	Druck	\vec{F}_\perp/A	Pa
q	Reaktionsordnung	Glg. (3)	1
r	Reaktionsgeschwindigkeit	Glg. (3)	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
S	Selektivität	Glg. (15)	1
T	Absolute Temperatur	Basisgröße	K
t	Zeit	Basisgröße	s
V	Volumen	Basisgröße	m^3
w	Strömungsgeschwindigkeit	Glg. (8)	m s^{-1}
X_i	Umsatzgrad der Komponente i	Glg. (11)	1
x	Längenelement	Basisgröße	m
x_i	Stoffmengenanteil der Komponente i	$n_i/\Sigma n_i$	1
Y_i	Ausbeute der Komponente i	Glg. (16)	1

Hinweis: Die in der Tabelle gegebene Definition entspricht in einigen Fällen nicht der allgemeinen, sondern einer in der Arbeit verwendeten, speziellen Definition.

Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Definition	Einheit
α	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit	Glg. (21)	1
Δ	Differenz	-	vgl. Bezugsgröße
η	Enthalpieverhältnis	$\Delta H_1/\Delta H_2$	-
θ_i	Geometriefaktor des Reaktortyps i	Glg. (38)	-
ν_i	Stöchiometrikoeffizient der Komponente i	-	1
σ	Standardabweichung	Glg. (33)	vgl. Bezugsgröße
τ	Verweilzeit	Glg. (13)	s
φ	Volumenanteil	$V_i/\Sigma V_i$	1
χ	Anteil langkettiger Verbindungen	Glg. (25)	1
ψ	Katalysatorbelastung	Glg. (14)	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
ω	Massenanteil	$m_i/\Sigma m_i$	1

Hinweis: Die in der Tabelle gegebene Definition entspricht in einigen Fällen nicht der allgemeinen, sondern einer in der Arbeit verwendeten, speziellen Definition.

Konstanten

Symbol	Bezeichnung	Wert	Einheit
R	Universelle Gaskonstante	8,314	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AsB	Rückstreuelektronen-Detektor (engl. angle selective backscatter detector)
ASF	Anderson-Schultz-Flory
AP	Alkohol-Paraffin-Verhältnis
BET	Adsorptionsmodell nach Brunauer, Emmett und Teller
BZR	Bilanzzeitraum
CPR	Profilreaktor (engl. compact profile reactor)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy)
FESEM	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (field emission scanning electron microscopy)
FID	Flammenionisationsdetektor
FT	Fischer-Tropsch
FTS	Fischer-Tropsch-Synthese
GC	Gaschromatographie
HOMO	Elektronenbesetztes Molekülorbital, welches der höchsten Energie entspricht (engl. Highest occupied molecular orbital)
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. Inductively-coupled plasma – optical emission spectroscopy)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IWI	Trockenimprägnierung (engl. incipient wetness impregnation)
MFC	Massendurchflussregler (engl. mass flow controller)
MES	Mößbauerspektroskopie
OP	Olefin-Paraffin-Verhältnis
PFTR	Rohrreaktor mit Pfropfenströmung (engl. plug-flow tubular reactor)
PPQ	Pora-Plot Q
PTFE	Polytetrafluoroethylen
SE	Sekundärelektronen
SOP	Standardbetriebspunkt (engl. standard operating point)
TPR	Temperatur-programmierte Reduktion
UNIFAC	Verfahren zur Abschätzung von Aktivitätskoeffizienten (engl. universal quasichemical functional group activity coefficients)
WAXS	Weitwinkel-Röntgen-Streuungsanalyse (engl. wide-angle X-ray scattering analysis)
WGS	Wasser-Gas-Shift
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XAFS	Röntgen-Feinstruktur-Absorptionsanalyse (engl. X-ray absorption fine structure measurement)
XRD	Röntgen-Pulverdiffraktometrie (engl. X-ray powder diffraction)

Indizes

Index	Bedeutung	Index	Bedeutung
<i>tiefgestellt rechts</i>		<i>hochgestellt rechts</i>	
abb	Abbruch	*	Aktiviert
ads	Adsorbiert	'	Eingang
alk	Alkohol	"	Ausgang
aq	Aqua		
aus	Ausgang		
diff	Diffusion		
ein	Eingang		
gas	Gasförmig		
kat	Katalysator		
konv	Konvektion		
ole	Olefin		
par	Paraffin		
rkt	Reaktion		

1 Motivation und Zielstellung

Die großtechnische Herstellung chemischer Erzeugnisse stellt einen der wichtigsten Grundpfeiler der modernen Industriegesellschaften dar [1]. Zu den Zielprodukten zählen dabei neben Basischemikalien wie Ethylen oder Methanol auch Fein- und Spezialchemikalien, welche unter anderem in der pharmazeutischen Industrie benötigt werden. Die entsprechenden Syntheserouten basieren dabei in überwiegendem Maße auf der Konversion fossiler Rohstoffe, insbesondere von Erdöl. Ein Beispiel hierfür stellt die Herstellung von höheren Alkoholen dar, welche zur Produktion von Wasch- und Schmiermitteln sowie von Desinfektionsmitteln von Relevanz sind. Das etablierte Syntheseverfahren zur Herstellung höherer Alkohole ist dabei eine als Oxosynthese bezeichnete Hydroformylierung langkettiger Olefine [2]. Dieses Verfahren weist, neben der Tatsache, dass die verarbeiteten Olefine gegenwärtig aus Erdöl gewonnen werden, weitere Nachteile auf, beispielsweise eine mehrstufige Prozessführung sowie eine aufwendige Abtrennung von verwendeten Katalysatoren und Produktgemisch. Daraus lässt sich ein Bedarf nach einem alternativen heterogen katalysierten Verfahrensweg zur Herstellung von höheren Alkoholen ableiten.

Die Fischer-Tropsch-Reaktion stellt einen vielversprechenden Ansatz zur Entwicklung eines derartigen Prozesses dar. Sie basiert auf dem Aufbau von Kohlenwasserstoffketten in einer heterogen katalysierten Umsetzung von Synthesegas, einem Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid. Das Synthesegas kann dabei regenerativ erzeugt werden, beispielsweise über die Vergasung von Biomasse oder durch elektrolysebasierte Prozesse. Letzteres erfolgt, ausgehend von Wasser und Kohlenstoffdioxid, im Rahmen der Sektorkopplung von Anlagen zur Erzeugung erneuerbarer Energie einerseits und der chemischen Industrie andererseits. Die Eignung der einstufig prozessierbaren Fischer-Tropsch-Reaktion besteht dabei in der Variabilität bezüglich der erzeugbaren Reaktionsprodukte durch den Einsatz entsprechend optimierter Katalysatoren. So haben sich eisenbasierte Katalysatorsysteme für die Herstellung sauerstoffhaltiger Produkte, der sogenannten Oxygenate, zu denen auch die höheren Alkohole zählen, als geeignet erwiesen [3–5].

Die Fischer-Tropsch-Reaktion ist eine Polymerisationsreaktion, welche, bedingt durch die Vielzahl ablaufender Neben- und Parallelreaktionen, einen hohen Komplexitätsgrad aufweist. Insbesondere die sekundären Reaktionspfade, welche die Umwandlung primär gebildeter Kohlenwasserstoffe in Folgeprodukte umfassen und zum gegenwärtigen Zeitpunkt über reaktionstechnische Untersuchungen schwer zu erfassen sind, beeinflussen die Zusammensetzung des finalen Produktgemischs. Die analytische Untersuchung dieser Sekundärreaktionen sowie ihre gezielte Beeinflussung durch aufgebraachte Promotoren und Betriebsbedingungen stellt einen wichtigen Baustein zur Aufklärung der Struktur-Wirkungs-Beziehungen der eisenbasierten Fischer-Tropsch-Synthese dar. Dabei besteht

besonderes Interesse an Verfahren, welche die Ermittlung orts aufgelöster Daten während des laufenden Betriebes erlauben.

In der vorliegenden Arbeit soll eine neuartige reaktionstechnische Analysenmethode für die orts aufgelöste Untersuchung der Sekundärreaktionen an eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysatoren vorgestellt werden. Dazu werden zunächst die theoretischen Grundlagen sowie der Stand der Wissenschaft erläutert, wobei besonderer Fokus auf der Beeinflussung der Produktbildung durch Promotoren und Betriebsbedingungen sowie auf den Sekundärreaktionen liegt. Daran schließt sich eine detaillierte Erläuterung des methodischen Vorgehens in Bezug auf die Herstellung der untersuchten Katalysatorsysteme, die verfahrenstechnischen Aspekte der reaktionstechnischen Untersuchungen sowie die instrumentelle Analytik an. Die Entwicklung von Modellkatalysatoren und das Identifizieren geeigneter Betriebsbedingungen für die späteren Untersuchungen der orts aufgelösten Reaktionsprofile ist Gegenstand des sich daran anschließenden Kapitels, wobei durch gezielte Variation der aufgebrachten Promotoren die Produktbildung beeinflusst und optimiert wird. Zielgrößen sind dabei vor allem erhöhte Gehalte an langkettigen Olefinen und Alkoholen, zwei Produktgruppen, welche in erhöhtem Maße von Sekundärreaktionen betroffen sind [6,7]. Weiterhin soll eine Auswahl geeigneter Betriebsbedingungen für den Betrieb des neuartigen Experimentalreaktors erfolgen, wobei vor allem auf eine maximierte Ausbeute der genannten Verbindungen Wert gelegt wird. In einem zweiten Teil wird die reaktionstechnische Analyse der Modellkatalysatoren an dem Experimentalreaktor, welcher die Aufnahme orts aufgelöster Reaktionsprofile ermöglicht, erläutert. Dazu werden zunächst grundlegende Betrachtungen bezüglich der Vergleichbarkeit der experimentellen Daten mit Resultaten von Referenzuntersuchungen, welche an integralen Rohrreaktoren stattfanden, angestellt. Daran schließt sich die Diskussion der reaktionstechnischen Versuche zur Beleuchtung der Sekundärreaktionen und ihrer Beeinflussung durch anwesende Promotoren und Betriebsbedingungen an. Die ermittelten Resultate werden dabei eingehend diskutiert und Aussagen zum Ablauf und zur Rolle der Sekundärreaktionen abgeleitet, welche abschließend zusammengefasst werden.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst die für diese Arbeit relevanten reaktionstechnischen Größen am Modell des idealen Strömungsrohres eingeführt und grundlegende Aspekte zur heterogenen Katalyse sowie ihrer Bedeutung für die chemische Industrie erläutert. Im weiteren Verlauf erfolgt eine Erläuterung der fundamentalen Aspekte zum Ablauf und Mechanismus der Fischer-Tropsch-Reaktion sowie Ansätzen zur statistischen Versuchsplanung.

2.1 Katalyse

2.1.1 Einführung reaktionstechnischer Kenngrößen

Eine chemische Reaktion ist gekennzeichnet durch eine Umwandlung von eingesetzten Ausgangsstoffen, den Edukten, in Reaktionsprodukte unter Energieumwandlung. Je nach chemischem Potential der beteiligten Reaktanden und der sich daraus ergebenden Änderung der inneren Energie kann dabei chemische Energie in andere Energieformen umgewandelt werden oder aus diesen gewandelt werden. Voraussetzung für das Ablaufen einer als irreversibel angenommenen chemischen Reaktion nach



ist eine räumliche Nähe der Reaktanden A und B. Die Stoßtheorie als mechanistischer Ansatz für Gasphasenreaktionen beschreibt dabei eine notwendige Schwellenenergie, welche zur Gewährleistung einer hinreichenden räumlichen Nähe aufgewendet werden muss. Der Zustand maximaler Annäherung wird als instabiler Übergangszustand interpretiert:



Die Überwindung der Schwellenenergie, fortan als Aktivierungsenergie E_A bezeichnet, ist beispielsweise durch Temperaturerhöhung möglich. Eine vorübergehende Immobilisierung der Reaktanden und die damit verbundene erhöhte Wahrscheinlichkeit für eine Umsetzung zu Reaktionsprodukten wird durch den Einsatz von Katalysatoren erreicht. Dieser alternative Reaktionspfad ist im Vergleich zur direkten Reaktion in der Gasphase durch eine verringerte Aktivierungsenergie gekennzeichnet, wie in Abbildung 2.1a) gezeigt.

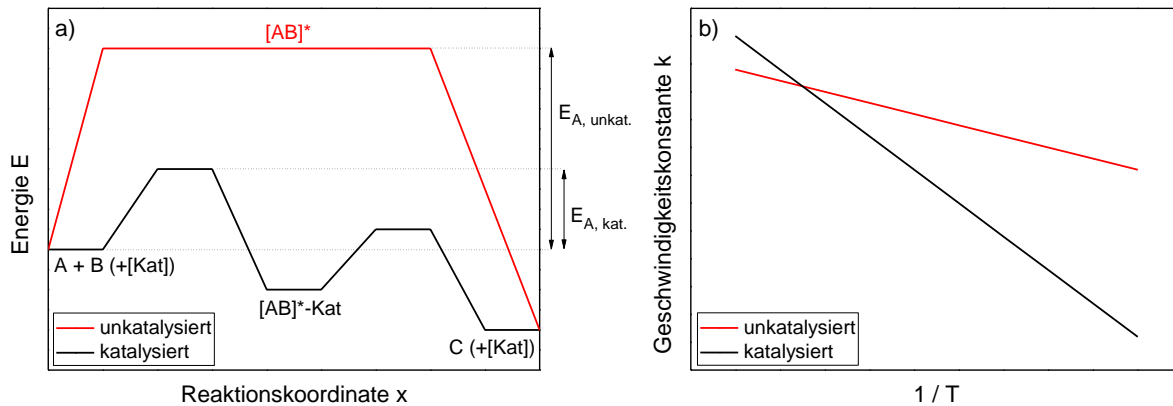


Abbildung 2.1: (a) Energieverlauf über der Reaktionskoordinate für eine katalysierte und unkatalysierte Reaktion und (b) Änderung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante durch veränderte Aktivierungsenergie

Die Prozessierung katalysiert ablaufender chemischer Reaktionen erfolgt, neben diskontinuierlich betriebenen Batchreaktoren, überwiegend in kontinuierlich betriebenen Rohrreaktoren. Im Folgenden wird die Stoffbilanz in einem idealen, isothermen Strömungsreaktor mit Kolbenströmung betrachtet. Unter diesen Annahmen können Energie- und Impulsbilanz vernachlässigt werden. Auch Druckverluste sowie Diffusionsprozesse in axialer Richtung werden vernachlässigt. Für die Reaktionsgeschwindigkeit als Maß für die in einem definierten Zeitraum und Reaktionsvolumen V_R umgewandelte Stoffmenge n_A gemäß Gleichung (1) wird ein Produktansatz erster Ordnung gewählt

$$r_A = k \cdot c_A = k \cdot \frac{n_A}{V_R} \quad (3)$$

wobei die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k als Faktor neben dem Konzentrations-term c_A definiert ist. Sie weist eine Temperaturabhängigkeit nach der Arrheniusbeziehung auf, welche in Abbildung 2.1b) dargestellt ist.

$$k = k_0 \cdot e^{-\left(\frac{E_A}{RT}\right)} \quad (4)$$

Diese Gleichung beschreibt die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante durch den aus der Stoßtheorie abgeleiteten präexponentiellen Faktor k_0 , die Aktivierungsenergie, sowie durch die absolute Temperatur. Die logarithmische Auftragung der Arrhenius-Gleichung zeigt, dass mit zunehmend verringerter Aktivierungsenergie, erreicht beispielsweise durch Einsatz eines Katalysators, sowie durch Temperaturerhöhung eine höhere effektive Geschwindigkeitskonstante und damit eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden kann.

Im Allgemeinen Fall des Strömungsrohrreaktors entspricht die zeitliche Änderung des Stoffmengenstroms der Komponente A der Summe aus den Änderungsbeiträgen durch Konvektions-, Diffusions- und Reaktionsvorgänge [8].

$$\left(\frac{d\dot{n}_A}{dt}\right)_{Ges} = \left(\frac{d\dot{n}_A}{dt}\right)_{Konv} + \left(\frac{d\dot{n}_A}{dt}\right)_{Diff} + \left(\frac{d\dot{n}_A}{dt}\right)_{Rkt} \quad (5)$$

Ausgehend vom Grenzfall des idealen Betriebs im stationären Zustand kann die zeitliche Änderung des Gesamtstoffmengenstroms der Komponente A ebenso eliminiert werden wie die Änderung, welche durch Diffusion hervorgerufen wird. Der Beitrag der Änderung des Stoffmengenstroms durch Konvektion wird durch den Term

$$\left(\frac{d\dot{n}_A}{dt}\right)_{Konv} = -w \cdot \frac{d\dot{n}_A}{dx} \quad (6)$$

beschrieben, wobei w die axiale Strömungsgeschwindigkeit in x -Richtung quantifiziert. Demnach gilt unter den gegebenen Bedingungen für den Zusammenhang von Reaktions- und Konvektionsbeitrag

$$r_A = -w \cdot \frac{d\dot{n}_A}{dx}. \quad (7)$$

Das Ersetzen der Ausdrücke für die Strömungsgeschwindigkeit und das differentielle Längenelement durch

$$w = \frac{\dot{V}}{F} \quad (8)$$

und

$$dx = \frac{dV_R}{F} \quad (9)$$

liefert den Ausdruck

$$r_A = -\dot{V} \cdot \frac{d\dot{n}_A}{dV_R}, \quad (10)$$

wobei \dot{V} den Gesamtvolumenstrom sowie F die Querschnittsfläche des Strömungsrohres bezeichnen.

Durch Einführung des Umsatzgrades als Maß für den Anteil umgewandelten Stoffmenge einer Ausgangskomponente A in Bezug auf den Stoffmengenstrom am Reaktoreingang als

$$X_A = \frac{\dot{n}_{A,0} - \dot{n}_A}{\dot{n}_{A,0}} \quad (11)$$

lässt sich Gleichung (10) in die Form

$$\frac{\dot{n}_{A,0} dX_A}{r_A} = \frac{dV_R}{\dot{V}} \quad (12)$$

überführen. Durch Integration über den Umsatzgrad und das Reaktorvolumen ergibt sich ein Ausdruck, welcher das Verhältnis aus Reaktorvolumen und Volumenstrom als Verweilzeit in Beziehung zum Umsatzgrad setzt.

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} = \dot{n}_A \int_0^{X_{A,\tau}} \frac{1}{r_A} dX_A \quad (13)$$

Die Normierung des Volumenstroms auf die Katalysatormasse führt zur Katalysatorbelastung ψ nach

$$\psi = \frac{\dot{V}}{m_{Kat}}, \quad (14)$$

welche demnach umgekehrt proportional zur Verweilzeit sowie direkt proportional zur linearen Strömungsgeschwindigkeit ist.

Zur genaueren Quantifizierung des Anteils der in ein bestimmtes Zielprodukt umgewandelten Stoffmenge, bezogen auf die umgesetzte Menge an Ausgangsstoff gemäß Gleichung (1) wird die Selektivität nach

$$S_{C,A} = \frac{\dot{n}_C - \dot{n}_{C,0} \cdot |v_A|}{\dot{n}_{A,0} - \dot{n}_A \cdot |v_C|} \quad (15)$$

definiert.

Das Produkt aus dem auf die Ausgangsspezies bezogenen Umsatzgrad und der auf das gebildete Produkt bezogenen Selektivität wird als Ausbeute des Produktes nach

$$Y_C = X_A \cdot S_{C,A} \cdot \quad (16)$$

definiert. Dementsprechend quantifiziert die Ausbeute eines bestimmten Produktes die gebildete Stoffmenge eines Produktes, bezogen auf die Menge an eingesetztem Ausgangsstoff.

2.1.2 Heterogene Katalyse

Grundlegendes Merkmal heterogen katalysierter Reaktionen ist die Tatsache, dass Katalysator und Reaktanden beziehungsweise gebildete Reaktionsprodukte bei Betriebsbedingungen in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen. Üblicherweise liegt der Katalysator im festen Zustand vor, wohingegen die Reaktanden und Produkte in fluider Form vorliegen.

Aus diesem Umstand ergibt sich eine Notwendigkeit des konvektiven und diffusiven Antransports fluider Edukte an die feste Katalysatoroberfläche, mit anschließender Reaktion und einem Abtransport der gebildeten Reaktionsprodukte. Der Ablauf einer heterogen katalysierten Dreiphasenreaktion ist in Abbildung 2.2 gezeigt.

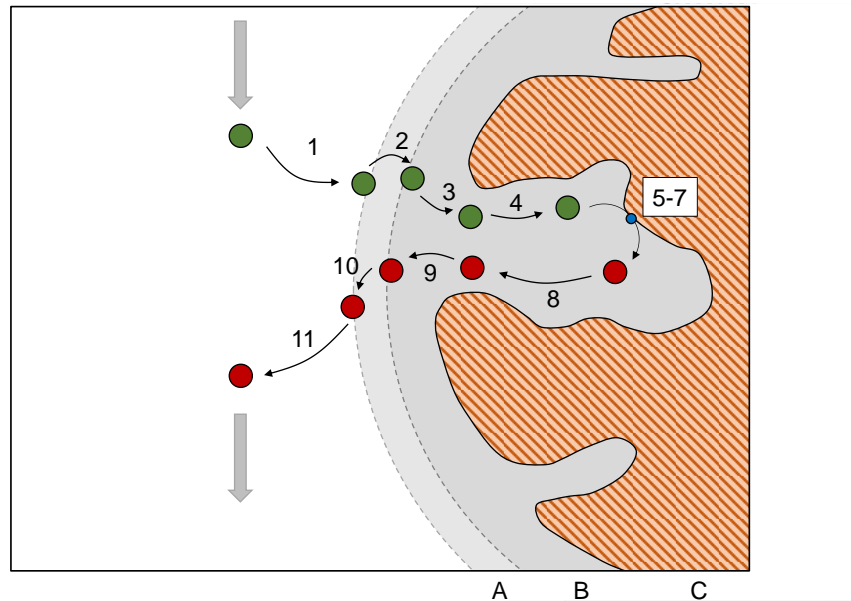


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Teilschritte einer heterogen katalysierten Dreiphasenreaktion

Die Gesamtheit des Prozesses wird als Makrokinetik bezeichnet und umfasst sowohl den konvektiven sowie diffusiven Stofftransport der Reaktanden als auch die Kinetik der Sorption und Reaktion am Katalysator. Dabei schließt sich an den konvektiven Strom des Ausgangsstoffes innerhalb des Gasstromes (1) ein diffusiver Transport durch die laminare Gas-Flüssig-Grenzschicht zwischen Kernströmung und Porenstruktur an (2).

Innerhalb des Porengefüges verläuft der Transport ebenfalls diffusiv (3), bis das katalytisch aktive Zentrum erreicht ist (4). Der nun folgende Prozess, welcher die Adsorption der Ausgangsstoffe am Katalysator (5), die eigentliche chemische Reaktion (6) sowie die Desorption der Reaktionsprodukte (7) umfasst, wird unter dem Begriff Mikrokinetik separiert. Daran schließt sich der Abtransport der gebildeten Produkte bis in den Gasstrom (8-11) an.

Ein zentraler Schritt der Mikrokinetik ist die Adsorption. Darunter wird die Anlagerung von Adsorptivteilchen aus einer Gas- oder Flüssigphase heraus an ein Adsorbens, beispielsweise einen Katalysator, bezeichnet. Dieser Vorgang ist reversibel, das gebildete Adsorptiv kann über Desorptionsprozesse wieder in die Gas- oder Flüssigphase übergehen.

Je nach Betrag der freiwerdenden Adsorptionsenthalpie werden verschiedene Formen der Adsorption unterschieden. Die Ausbildung reiner van-der-Waals-Bindungen im Bereich von $\Delta H_{\text{ads}} = 5-50 \text{ kJ mol}^{-1}$ wird als Physisorption bezeichnet, wohingegen die Ausbildung stärkerer Bindungen in koordinativer oder kovalenter Form mit Enthalpien $\Delta H_{\text{ads}} > 80 \text{ kJ mol}^{-1}$ als Chemisorption bezeichnet werden. Bei zu geringen Adsorptionsenthalpien ist die Verweilzeit der betreffenden Spezies beispielsweise an einer Katalysatoroberfläche zu kurz, um eine genügende Wahrscheinlichkeit für einen reaktiv wirksamen Zusammenstoß

gemäß der Stoßtheorie zu erhalten und damit eine Reaktion zu initiieren. Umgekehrt kommt es bei zu hohen Adsorptionseenthalpien und der damit verbundenen starken Bindung zwischen Adsorbens und Adsorptiv dazu, dass durch die massive Inhibierung der Desorption lediglich eine Passivierung der Katalysatoroberfläche beobachtet wird.

Insbesondere die in Abbildung 2.2 dargestellten Diffusionsprozesse (2-4, 8-10) wirken sich je nach vorherrschenden Reaktionsbedingungen teilweise erheblich auf die in Gleichung (3) definierte Reaktionsgeschwindigkeit aus. Durch die geringere Temperaturabhängigkeit der Diffusion wird insbesondere bei erhöhten Temperaturen eine zunehmende Limitierung bezüglich des diffusiven Stofftransports im Vergleich zur schnellen intrinsischen Kinetik der eigentlichen Reaktion beobachtet, woraus sich eine abweichende effektive Reaktionsgeschwindigkeit ergibt. Bei einer reinen Kontrolle der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit durch die Reaktionskinetik wird allgemein von kinetischer Kontrolle gesprochen. Bei relevanter Beeinflussung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit durch Diffusionsprozesse spricht man dagegen von Poren- beziehungsweise Filmdiffusionskontrolle.

Der Einsatz von geeigneten Katalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionen hat für großtechnische Verfahren eine enorme Relevanz: 80% aller weltweit großtechnisch prozessierten chemischen Reaktionen werden heterogen katalysiert, wobei der Anteil der katalysierten Prozesse an sämtlichen industriellen Verfahren 90% beträgt [9,10]. Sämtliche heterogen katalysierten Verfahren umfassten im Jahre 2019 einen Umsatz von 3900 Mrd. US-Dollar [11]. Aus diesem Umstand ergeben sich hohe Gewinnpotentiale, einerseits durch Entwicklung neuartiger Katalysatorsysteme, andererseits auch durch Optimierung bestehender Systeme auf Basis eines tieferen Verständnisses der jeweils vorherrschenden Struktur-Wirkungs-Beziehungen. Obgleich die Investitionskosten zur Etablierung einer innovativen Katalysatorentwicklung ausgesprochen hoch sind, kompensieren die auf diese Weise generierten Mehreinnahmen diese bei Weitem.

So konnte durch konsequente Prozess- und Katalysatorentwicklung die jährliche Produktionsmenge der gesamtdeutschen Chemieindustrie von 1990-2017 um 14% gesteigert werden, wobei gleichzeitig der dazu notwendige Energieaufwand um 69% reduziert werden konnte [12]. Dem stehen Investitionskosten im einstelligen Milliardenbereich gegenüber [12]. Insbesondere Sektoren mit hoher Wertschöpfung wie beispielsweise die Industrie zur Herstellung von Spezialchemikalien profitiert von Innovationen im Bereich der Prozessoptimierung. Dieser Bereich erfährt bei einem perspektivisch jährlichen Umsatzwachstum von 3,7% einen Anstieg von 644,8 Mrd. US-Dollar im Jahr 2016 auf einen Umsatz von 844,2 Mrd. US-Dollar im Jahre 2027 [13]. Wichtiger Ausgangsstoff für die Herstellung von Spezialchemikalien sind dabei höhere Alkohole, welche im folgenden Kapitel eingehender beschrieben werden.

2.2 Höhere Alkohole

Definition

Hauptmerkmal von Kohlenwasserstoffen, die den Alkoholen zugeordnet werden, ist eine Funktionalisierung mit einer Hydroxy-Gruppe (OH-). Von besonderem Interesse sind dabei die linearen 1-Alkohole, welche sich durch eine Funktionalisierung am ersten Kohlenstoffatom einer unverzweigten Kohlenstoffkette auszeichnen. Das Unterscheidungskriterium zur Aufteilung der linearen 1-Alkohole in kurzkettige und höhere Vertreter erfolgt anhand der Polarität und der sich daraus ergebenden Löslichkeit in einer wässrigen Phase. Grundsätzlich weisen Alkohole durch die einerseits polare Hydroxygruppe eine hydrophile und andererseits aufgrund der Kohlenstoffkette hydrophobe Eigenschaften auf. Die Ausprägung des amphiphilen Charakters wird durch die Kettenlänge j bestimmt. Im Detail nimmt der hydrophobe Charakter mit steigender Kettenlänge zu, während die hydrophile Eigenschaft abnimmt. Dies hat zur Konsequenz, dass für längere Ketten eine zunehmend geringere Löslichkeit in wässrigen Phasen beobachtet wird.

Wie in Abbildung 2.3 dargestellt, reichern sich ab einer Länge der Kohlenstoffkette von $j > 5$ lineare 1-Alkohole in einem Zwei-Phasen-Gemisch aus polarer wässriger und unpolare organischer Phase nahezu quantitativ in der organischen Phase an.

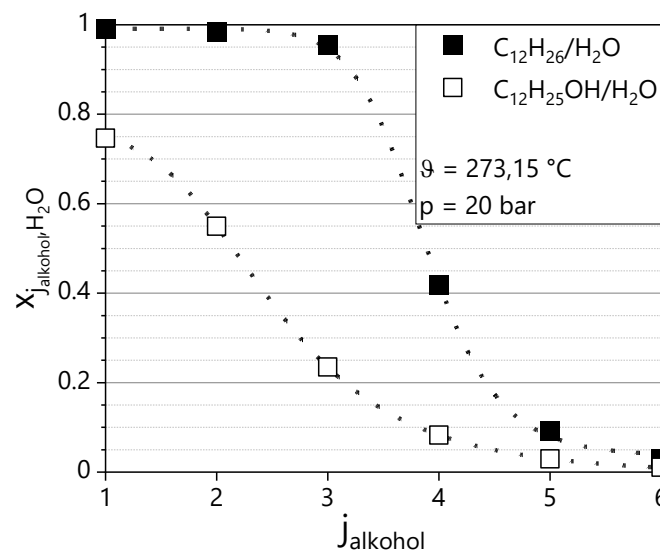


Abbildung 2.3: Massenanteil von Alkoholen einer bestimmten Kettenlänge in der wässrigen Phase zweier beispielhafter Gemische aus einer wässrigen und einer öligen Phase; Daten auf Aspen Plus V10, Stoffdatenmodell UNIFAC [14]

Dementsprechend wird in dieser Arbeit ab einer Zahl von fünf Kohlenstoffatomen in der Hauptkette von höheren Alkoholen gesprochen. Dies lassen sich wiederum aufteilen in Fettalkohole ($6 < j < 22$) und Wachsalkohole ($j \geq 22$).

Physikochemische Eigenschaften

In Tabelle 2.1 sind grundlegende Eigenschaften linearer 1-Alkohole bis zu einer Kettenlänge von $j = 15$ sowie die jeweiligen Anwendungsmöglichkeiten aufgeführt. Mit zunehmender molarer Masse und Kettenlänge steigen aufgrund der stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen die Schmelz- und Siedepunkte an, weswegen die Vertreter ab einer Kettenlänge von $j = 13$ bei Raumtemperatur im festen Zustand vorliegen. Weiterhin zeigt sich, dass sämtliche Vertreter ähnliche Anwendungsbereiche aufweisen, wobei die kurzkettigen Vertreter wie Methanol oder Ethanol schwerpunktmäßig Grundchemikalien darstellen, welche darüber hinaus als Lösungs- und Desinfektionsmittel Verwendung finden, wohingegen die höheren Alkohole mit zunehmender Kettenlänge vermehrt Spezialchemikalien für die Tensidherstellung sowie Rohstoffe für die Kosmetikindustrie darstellen.

Tabelle 2.1: Grundlegende physikochemische Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten linearer 1-Alkohole

IUPAC Name	Summenformel	Molmasse /g mol ⁻¹	Verwendung	Schmelzpunkt bei Normdruck /°C	Siedepunkt bei Normdruck /°C
Methanol	CH ₃ OH	32,04	Grundchemikalie, Kraftstoff, Brenngas für Brennstoffzellen, Reinigung, Frostschutzmittel	-98	65
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	46,07	Trinkalkohol, Reinigungsmittel, Desinfektionsmittel, Kraftstoff, Lösungsmittel, Grundchemikalie	-114,5	78,32
Propan-1-ol	C ₃ H ₇ OH	60,1	Lösungsmittel, Desinfektionsmittel, Insektizide, Herbizide	-126	97
Butan-1-ol	C ₄ H ₉ OH	74,12	Farben und Lacke, Herstellung von Weichmachern, Laufmittel, Kraftstoffadditive	-89	118
Pentan-1-ol	C ₅ H ₁₁ OH	88,15	Pharmazeutika, Kosmetikprodukte, Farb- und Geschmacksstoffe, Desinfektionsmittel	-78	138

Hexan-1-ol	C ₆ H ₁₃ OH	102,18	Lösungsmittel, Tensidherstellung, Weichmacher, Insektizide, Heizkostenverteiler	-45	157
Heptan-1-ol	C ₇ H ₁₅ OH	116,2	Parfümindustrie, Lösungsmittel, Schellack, Verdünnungsmittel	-34	175
Octan-1-ol	C ₈ H ₁₇ OH	130,23	Parfümindustrie	-16	195
Nonan-1-ol	C ₉ H ₁₉ OH	144,26	Parfümherstellung, Weichmacher	-6	214
Decan-1-ol	C ₁₀ H ₂₁ OH	158,28	Lösungsmittel, Lackherstellung, Parfümherstellung	7	230
Undecan-1-ol	C ₁₁ H ₂₃ OH	172,31	Aromastoffe	11-16	243
Dodecan-1-ol	C ₁₂ H ₂₅ OH	186,34	Tensidherstellung, Kühlschmierstoffe	24	261
Tridecan-1-ol	C ₁₃ H ₂₇ OH	200,37	Schmiermittel, Tensid- und Weichmacherherstellung	32	274-280
Tetradecan-1-ol	C ₁₄ H ₂₉ OH	214,39	Kosmetikindustrie	38	289-291
Pentadecan-1-ol	C ₁₅ H ₃₁ OH	228,41	Kosmetikindustrie	41-44	269-271

Alkohole reagieren in wässriger Lösung neutral, eine Deprotonierung erfolgt nur in Gegenwart starker Basen beziehungsweise eine Protonierung entsprechend nur in Gegenwart starker Säuren. Darüber hinaus können Alkohole in einer Reihe von Reaktionen umgewandelt werden. So führt die Ethoxylierungsreaktion von Fettalkoholen mit Ethylenoxid zu Polyalkylenglykolethern, einer Gruppe nichtionischer Tenside [15]. Die Oxidation der primären Hydroxygruppen führt zu Aldehyden und darüber weiter zu Carbonsäuren. Derartige Möglichkeiten zur Derivatisierung sind entscheidend für die Verwendung als Ausgangsstoff zur Herstellung von Spezialchemikalien. Durch Eliminierung von Wasser nach vorangegangener Hydrierung entstehen wiederum Olefine, welche zu Paraffinen umgewandelt werden können.

Darstellung

Höhere Alkohole können über eine Vielzahl von Syntheserouten hergestellt werden, wovon nur ein kleiner Teil die ökologischen und ökonomischen Kriterien für eine industrielle Umsetzung erfüllt. Mit Ausnahme von Ethanol, welches über die Fermentation von Zuckerrohr oder Cellulose hergestellt werden kann, werden Alkohole gegenwärtig ausschließlich über erdölbasierte Routen synthetisiert [16–18]. Dabei existieren zwei Hauptverfahren. Über die Hydroformylierung von Olefinen an Metallcarbonyl-Hydrid-Katalysatoren wurden im Jahr 2002 insgesamt $10,8 \cdot 10^6$ t Alkohole und Aldehyde hergestellt [2]. Aus dem homogen-katalysierten Charakter der Reaktion und der damit verbundenen aufwendigen Trennung von Katalysator und Reaktionsprodukten ergeben

sich erhebliche ökonomische Nachteile. Darüber hinaus müssen aufgrund der Tatsache, dass neben Alkoholen auch Aldehyde gebildet werden, umfangreiche Bemühungen zur Separation derselben unternommen werden. Weiterhin wird eine hohe Reinheit der eingesetzten Olefine vorausgesetzt, welche aufwendig aus Erdöl gewonnen werden müssen. Durch den Einsatz von Metallcarbonyl-Hydrid-Katalysatoren ergeben sich auch umweltbezogene Schwierigkeiten bezüglich der Entsorgung von ausgetauschtem Katalysatormaterial. Der zweite relevante Prozess ist die Ziegler-Alfol-Synthese, welche Aluminiumalkoxid-Verbindungen zu höheren Alkoholen umsetzt. Obwohl hierbei keinerlei Katalysator zur Anwendung kommt, ergeben sich aus der Tatsache, dass ein Gemisch aus Estern, Ethern, Aldehyden und Säuren gebildet wird, ebenfalls ökonomische Hürden. Darüber hinaus besteht für beide Verfahren eine starke Abhängigkeit vom Ölpreis [19].

Zusätzlich existiert eine Vielzahl nicht industriell umgesetzter Verfahren, wie beispielsweise die katalytische Hydrierung von Aldehyden, die Aldolkondensation, die Guerbet-Kondensation oder die Hydratisierung von Olefinen.

2.3 Fischer-Tropsch Synthese

2.3.1 Reaktionsmechanismus

Bei der Fischer-Tropsch-Reaktion handelt es sich um eine Polymerisationsreaktion, innerhalb derer durch konsekutive Addition von Monomereinheiten an eine wachsende Kettenpezies Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Dabei werden die Monomereinheiten durch Adsorption und Oberflächenreaktion der Edukte Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid gebildet, aus definierten Kettenabbruchreaktionen gehen dann die eigentlichen Reaktionsprodukte hervor.

Für den genauen Ablauf der Teilschritte der Polymerisationsreaktion existieren verschiedene mechanistische Ansätze, welche die Bildung bestimmter Produktgruppen erklären können. Darüber hinaus ist die Reaktion in ihrer Gesamtheit durch eine Vielzahl möglicher Parallel- und Folgereaktionen gekennzeichnet, welche je nach gewählten Betriebsbedingungen und gewähltem Katalysator in unterschiedlich starker Ausprägung ablaufen können. Im Folgenden werden die nach derzeitigem Wissensstand wichtigsten vorgeschlagenen Mechanismen präsentiert.

Grundlage aller vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen ist die Adsorption von H_2 und CO . Während, wie in Abbildung 2.4 gezeigt, Wasserstoff ausschließlich dissoziativ adsorbiert wird, kann CO gemäß Abbildung 2.5 sowohl dissoziativ als auch assoziativ adsorbiert werden.

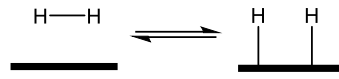


Abbildung 2.4: Dissoziative Adsorption von Wasserstoff

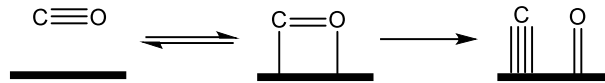


Abbildung 2.5: Dissoziative Adsorption von Kohlenstoffmonoxid einschließlich Bindungsbruch an der Katalysatoroberfläche

Den wichtigsten Erklärungsansatz zum Ablauf der Fischer-Tropsch-Reaktion liefert der Carbid-Mechanismus, welcher auf Vorschläge von Fischer und Tropsch aus dem Jahre 1926 zurückgeht [20,21]. Die Initiation des Kettenwachstums basiert auf der dissoziativen Adsorption von CO unter Entstehung eines Oberflächen-Kohlenstoffatoms, welches schrittweise zu einer C₁-Methylenspezies hydriert wird, wie in Abbildung 2.6 gezeigt.



Abbildung 2.6: Initiation und Monomerbildung gemäß dem Carbid-Mechanismus

Das, wie in Abbildung 2.5 gezeigt, auf diese Weise entstehende, sehr reaktive Sauerstoffatom kann über eine Vielzahl von Reaktionspfaden abreagieren, unter anderem durch Oxidation der Katalysatoroberfläche oder über eine Hydrierung durch adsorbierten atomaren Wasserstoff unter Entstehung von Wasser [22].

Die nach Abbildung 2.6 gebildete Methylenheit agiert nicht nur als Kettenstartspezies, sondern simultan auch als Monomerspezies für die Polymerisation, welche in Abbildung 2.7 gezeigt ist.

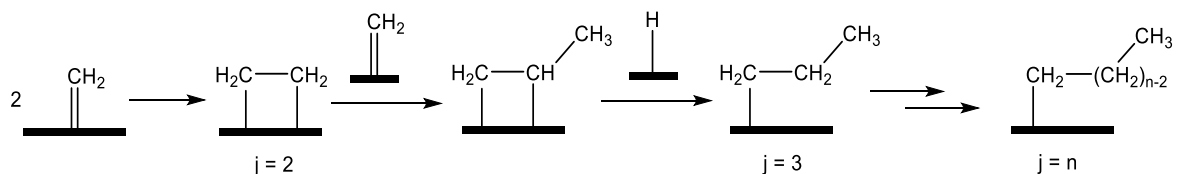


Abbildung 2.7: Konsekutives Kettenwachstum nach dem Carbidmechanismus

Durch Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen zwei Methylenheiten konstituiert sich eine C₂-Alkylspezies, welche zwei elektronisch äquivalente Kohlenstoffatome aufweist. Im Zuge einer alternierenden Addition von Monomereinheiten und Hydrierung durch atomaren Wasserstoff bildet sich schrittweise eine Kohlenstoffkette aus.

Die eigentlichen Reaktionsprodukte entstehen durch Reaktionen, welche zum Abbruch des Kettenwachstums führen, sogenannten Terminationen. Der Spezialfall für die Termination für j = 1 wird als Methanisierung bezeichnet und ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Diese Reaktion führt zu Bildung von Methan und ist meist unerwünscht. Es gibt Hinweise darauf, dass für die Methanisierung eigene katalytisch aktive Zentren existieren [23].

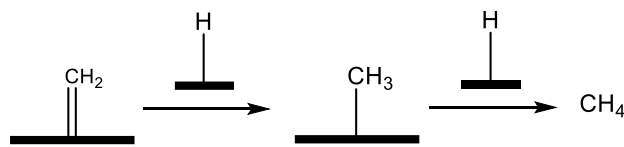
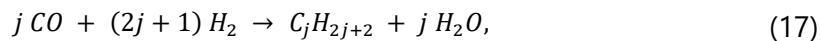
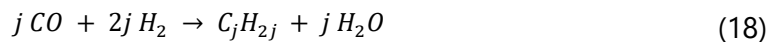


Abbildung 2.8: Methanisierung durch Hydrierung von Methylen-Monomeren

Wie in Abbildung 2.9 dargestellt, führt eine α-Hydrierung der wachsenden Kette zur Bildung von Paraffinen nach



während eine β-Eliminierung zur Bildung primärer Olefine nach



führt.

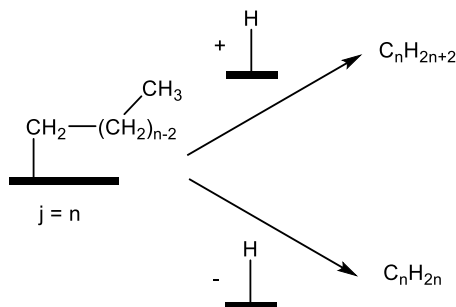


Abbildung 2.9: Entstehung der Reaktionsprodukte durch Abbruchreaktionen

Der Carbid-Mechanismus liefert einen Ansatz zur Beschreibung der Bildung sauerstofffreier Reaktionsprodukte über die Fischer-Tropsch-Reaktion. Zur Erklärung der Bildung von sauerstoffhaltigen Verbindungen, sogenannten Oxygenaten, existieren mehrere Alternativvorschläge, wobei die Formulierung über den CO-Insertionsmechanismus am häufigsten herangezogen wird [24]. Im Gegensatz zum CO-Insertionsmechanismus wird hier von einer assoziativen Adsorption des CO unter Beibehaltung der CO-Bindung ausgegangen, wie in Abbildung 2.10 gezeigt.

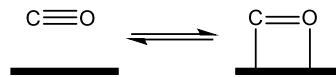


Abbildung 2.10: Assoziative Adsorption von Kohlenstoffmonoxid

Das adsorbierte CO-Molekül wird im Anschluss durch atomaren Wasserstoff, gebildet gemäß Abbildung 2.4, unter Abspaltung von Wasser zu einer Methylenspezies hydriert, wie in Abbildung 2.11 illustriert.

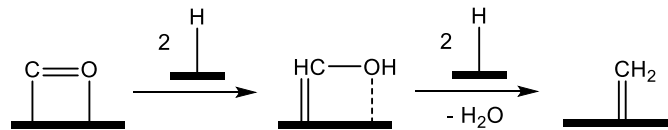


Abbildung 2.11: Initiierung gemäß dem CO-Insertionsmechanismus

Im Unterschied zum Carbid-Mechanismus spielt die Methylenspezies hier nur für die Initiierung des Kettenwachstums eine Rolle, die eigentliche Monomehreinheit der Propagation wird repräsentiert durch molekulares, adsorbiertes CO. Wie in Abbildung 2.12 dargestellt, entsteht durch die Insertion von assoziativ adsorbiertem CO eine Formylspezies, welche im Anschluss in mehreren Stufen hydriert wird.

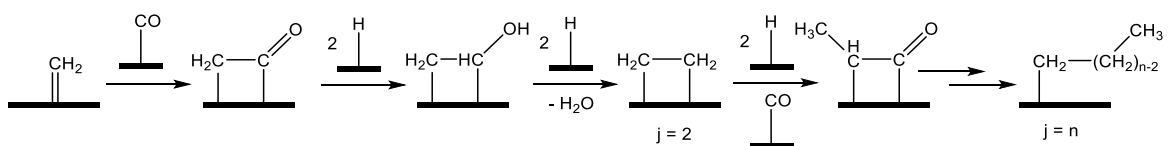


Abbildung 2.12: Kettenwachstum gemäß dem CO-Insertionsmechanismus

Auch hier existiert eine C_2 -Alkylspezies mit zwei elektronisch äquivalenten Kohlenstoffatomen. Im Unterschied zum Carbid-Mechanismus kann die Termination beim CO-Insertionsmechanismus nicht nur bei der Alkylstufe, sondern auch bei der Formyl-Stufe erfolgen. Dadurch kann über diesen Ansatz sowohl die Bildung von sauerstofffreien wie auch von sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukten wie Alkoholen, Aldehyden oder Carbonsäuren erklärt werden, wie in Abbildung 2.13 gezeigt ist. Alkohole werden beispielsweise gemäß folgender Reaktionsgleichung gebildet:

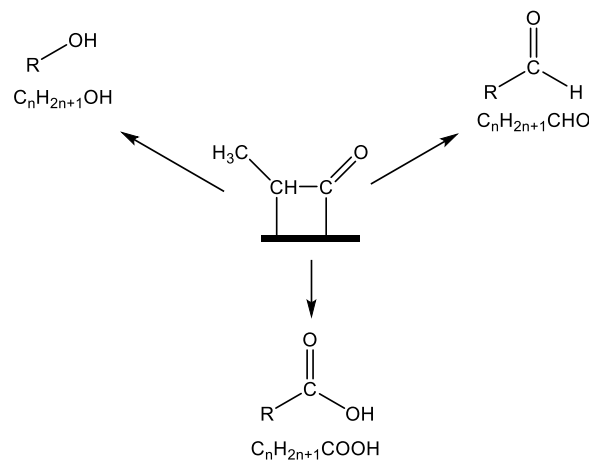
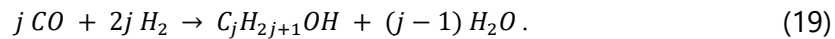


Abbildung 2.13: Abbruchreaktionen zur Bildung von Oxygenaten

Neben den beschriebenen Mechanismen wurden eine ganze Reihe weiterer Ansätze vorgeschlagen, welche sich sowohl in der Art und Weise der Initiation und Monomerbildung wie auch bezüglich des Ablaufs der Propagation unterscheiden [25].

Eine wichtige Nebenreaktion der Fischer-Tropsch-Reaktion ist die Wasser-Gas-Shift-Reaktion. Über diese Gleichgewichtsreaktion wird CO zu CO_2 umgesetzt:



2.3.2 Produktverteilung

Die Ausbildung eines Produktgemisches im Sinne einer spezifischen Verteilung von Produkten unterschiedlicher Kettenlänge anstelle eines einzigen Reaktionsprodukts ist eine fundamentale Eigenschaft von Polymerisationsreaktionen. Entsprechend bestehen Produktgemische der Fischer-Tropsch-Synthese aus Kohlenwasserstoffen mit einer charakteristischen Kettenlängenverteilung. Die theoretische Grundlage zur quantitativen Beschreibung der Reaktionskinetik liefert die Schultz-Flory-Kinetik, welche im Jahre 1936 von John Paul Flory und Günter Victor Schulz zur Formulierung von Ketten- und Stufenpolymerisationen entwickelt wurde [26]. Eine von Anderson im Jahre 1950 speziell für die Fischer-Tropsch-Reaktion adaptierte Variante dieses Modells wird heute als Anderson-Schulz-Flory-Modell bezeichnet und bildet die Grundlage zur Beschreibung von Fischer-Tropsch-Produktgemischen [27,28]. Grundlage dieses Modells ist die konsekutive Addition von Monomereinheiten an eine wachsende Kettenspezies. Obwohl die chemische Struktur von Monomer- und Kettenspezies für das ASF-Modell unerheblich ist, ist in Abbildung 2.14 das Kettenwachstum am Beispiel des Carbid-Mechanismus dargestellt.

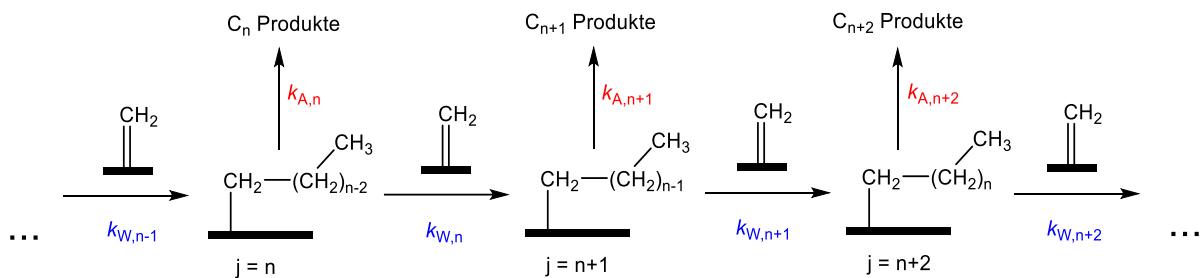


Abbildung 2.14: Konsekutives Kettenwachstum durch wiederholte Addition von Monomereinheiten an eine wachsende Kettenspezies, wobei an jeder Stufe Abbruchreaktionen auftreten können

Unter der Annahme eines stationären Zustands stellt sich zwischen Wachstums- und Abbruchreaktionen ein Gleichgewichtszustand ein, die zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeiten werden mit k_W und k_A bezeichnet. Dabei geht das allgemeine ASF-Modell zunächst von einer konstanten Reaktionsrate für die Abbruchreaktionen und Unterscheidung von beispielsweise Paraffin- oder Alkoholbildung aus. Weiterhin werden Abbruchreaktionen als irreversibel angesehen. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion und der Summe der beiden Geschwindigkeitskonstanten wird als Kettenwachstumswahrscheinlichkeit $\alpha_{W,n}$ definiert:

$$\alpha_{w,n} = \frac{k_{w,n}}{k_{w,n} + k_{a,n}}. \quad (21)$$

Der ASF-Modellansatz geht davon aus, dass die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit und der zugrundeliegende Gleichgewichtszustand aus Abbruch- und Wachstumsreaktionen unabhängig von der Kettenlänge sind. Der Stoffmengenanteil einer Fraktion der Kettenlänge $j = n$ in einem Produktgemisch ergibt sich demnach gemäß

$$x_n = \alpha_w^n \frac{(1 - \alpha_w)}{\alpha_w}. \quad (22)$$

Die Logarithmierung von Gleichung (22) nach

$$\log x_n = n \log \alpha + \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (23)$$

ermöglicht die Darstellung des Zusammenhangs in Form einer gut darstellbaren Geradengleichung, mit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit als Anstieg der Funktion, wie in Abbildung 2.15 beispielhaft für verschiedene Werte für α gezeigt. In dieser Art und Weise lassen sich auch aus experimentellen Daten die Werte für α berechnen. Gemäß der Kettenlängenunabhängigkeit nimmt dieser einen konstanten Wert an.

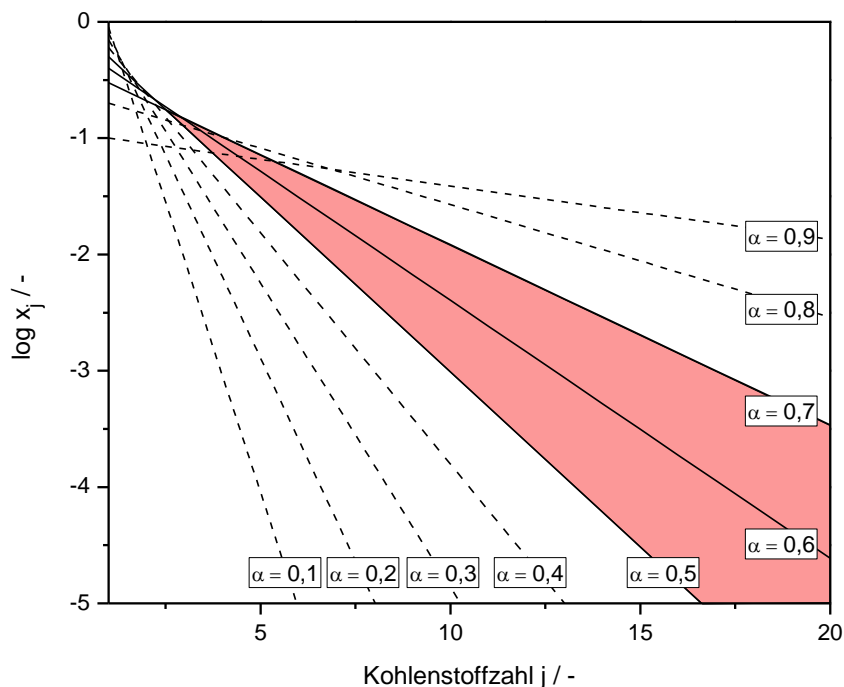


Abbildung 2.15: Verläufe der logarithmierten ASF-Verteilung für verschiedene Werte der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit

Dem klassischen Ansatz des ASF-Modells liegen einige charakteristische Annahmen zugrunde. Diese stellen lediglich Vereinfachungen dar und entsprechen nicht dem realen Reaktionsablauf. Dadurch ergeben sich Abweichungen bezüglich der Kettenlängenverteilung realer Produktgemische von theoretischen ASF-Verteilungen, welche im Folgenden diskutiert werden sollen.

Typische Produktgemische zeigen einen im Vergleich zum ASF-Modell erhöhten Anteil an Methan, wie in Abbildung 2.16 gezeigt. Dafür werden in der Literatur eine Reihe von Gründen genannt.

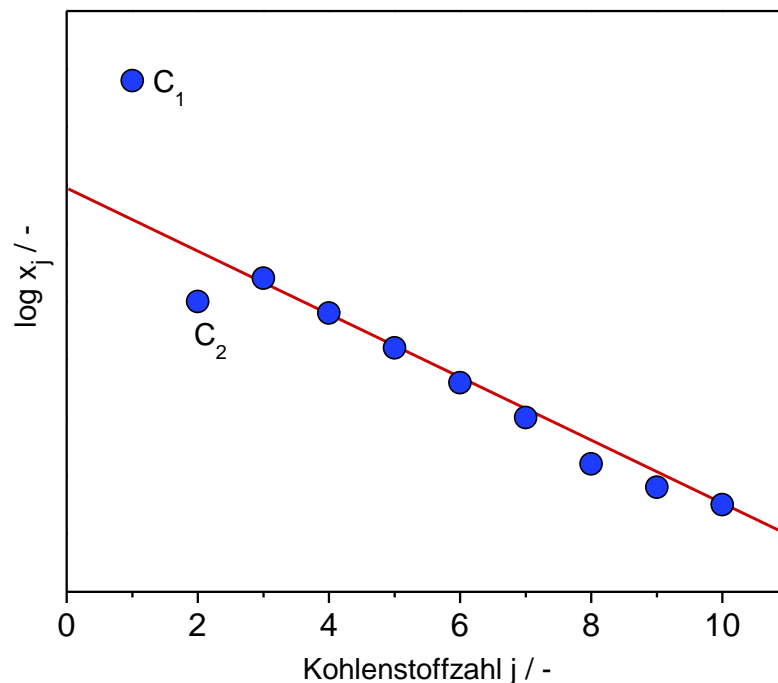


Abbildung 2.16: Vergleich der Produktverteilung eines realen Produktgemischs im Vergleich zur theoretischen ASF-Verteilung nach [6]

Als eine mögliche Ursache wird die Existenz alternativer katalytischer Zentren für die Methanisierung diskutiert, einhergehend mit einer abweichenden Reaktionskinetik und erhöhten Reaktionsraten [23,29]. Auch das Auftreten von Bereichen mit erhöhter lokaler Reaktionstemperatur, sogenannten Hotspots, welche eine starke Methanbildung fördern, wird als Grund für die erhöhte Methananteile im Produktgemisch angenommen [30,31].

Ein weiteres charakteristisches Merkmal realer Produktverteilungen ist eine im Vergleich zur theoretischen ASF-Verteilung geringere Selektivität zur C_2 -Fraktion, wie Abbildung 2.16 zu entnehmen ist. Dies hängt mit der bereits erwähnten speziellen chemischen Struktur

der Wachstumsspezies für $j = 2$ zusammen, welche eine ganze Reihe von Abbruchreaktionen ermöglicht, wie in Abbildung 2.17 gezeigt ist.

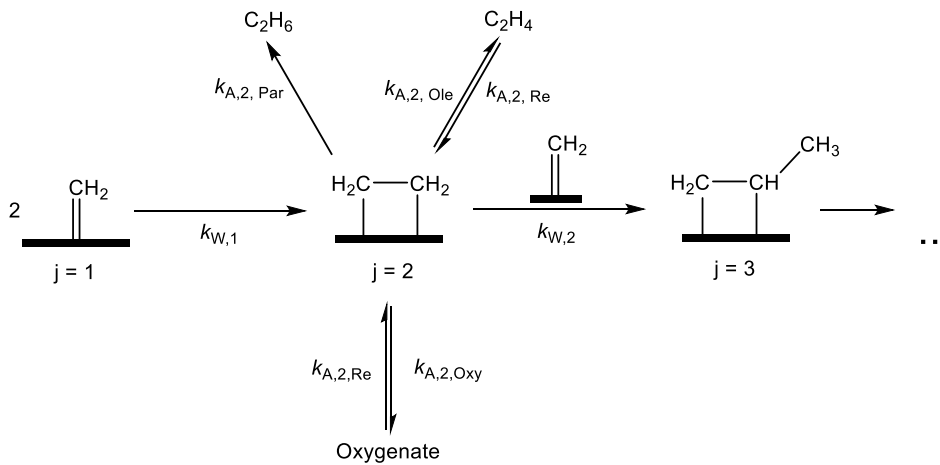


Abbildung 2.17: Bildung und Abbau der C₂-Oberflächenspezies

Es zeigt sich, dass das aus zwei Methyleinheiten gebildete C₂-Intermediat aus zwei elektronisch äquivalenten Kohlenstoffatomen besteht. Damit besteht durch die zwei aktiven Kettenenden eine doppelte Wahrscheinlichkeit zur Addition einer weiteren Monomereinheit, was die Bildung von Reaktionsprodukten der Kettenlänge $j = 2$ stark hemmt [32]. Weiterhin ist bekannt, dass das gebildete Ethen ausgesprochen reaktiv ist und in Folgereaktionen leicht weiterreagieren kann [33]. Beispielsweise wird eine Reinitiation des Kettenwachstums durch die Readsorption kurzkettiger Olefine wie etwa Ethen diskutiert [32].

Eine weitere häufig beobachtete Abweichung realer von theoretischen Produktverteilungen betrifft die Veränderung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit mit zunehmender Kettenlänge, wie in Abbildung 2.18 beispielhaft gezeigt.

Die steigende Wachstumswahrscheinlichkeit für langkettige Produkte wird mit einer zunehmend vergrößerten Adsorptionswärme und einer damit verbundenen zunehmend gehemmten Desorption dieser Verbindungen erklärt. Diese begründet sich zum einen durch eine verbesserte Löslichkeit langkettiger Reaktionsprodukte in der fluiden Phase, welche die Katalysatoroberfläche bedeckt, zum anderen durch Diffusionslimitierungen, welche den Abtransport verlangsamen. Dies erhöht die mittlere Verweilzeit im Katalysatorbett, wodurch nicht nur primäre Wachstumsreaktionen verstärkt ablaufen können, sondern auch die Wahrscheinlichkeit für Sekundärreaktionen, beispielsweise für Hydrierungen, steigt [35]. Dieser Effekt ist stark temperaturabhängig, wie Abbildung 2.18 zu entnehmen ist [34,36].

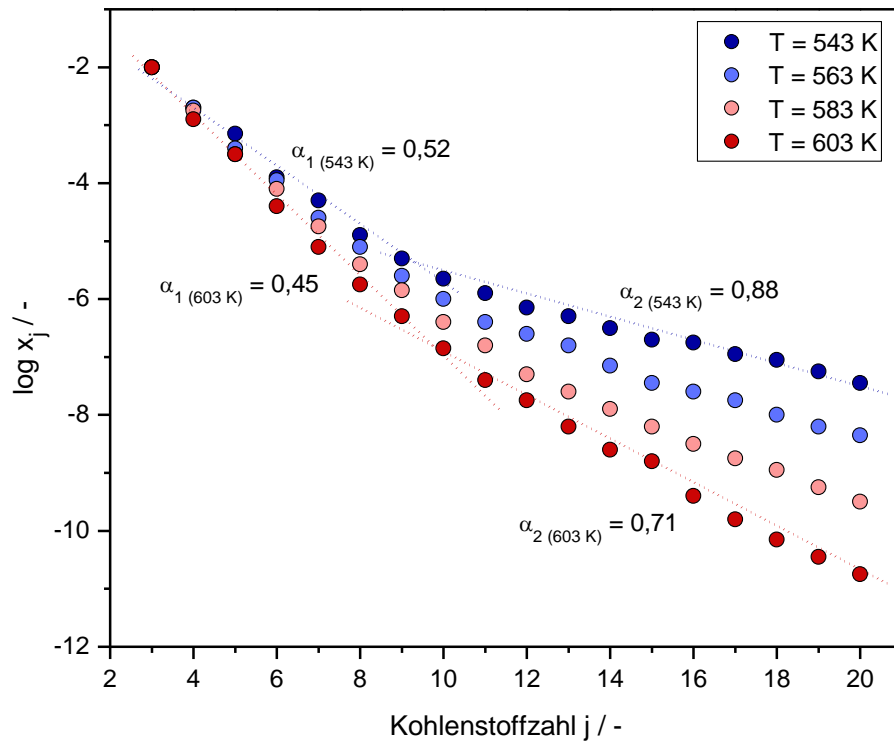


Abbildung 2.18: Veränderung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit mit zunehmender Kettenlänge für verschiedene Reaktionstemperaturen, nach [34]

Darüber hinaus ist bekannt, dass die Abbruchreaktionen, welche zu den eigentlichen Reaktionsprodukten führen, bezüglich ihrer Reaktionsraten nicht äquivalent sind. Daraus ergeben sich für die Bildung von Paraffinen, Olefinen oder Oxygenaten separate Reaktionskinetiken und unterschiedlichen Produktverteilungen [37].

Neben den gemäß dem Mechanismus der Fischer-Tropsch-Reaktionen ablaufenden Prozessen ist auch die Katalysatorstruktur Teil des umfassenden Reaktionsnetzwerkes, wobei sich je nach eingesetztem Katalysatorsystem unterschiedliche katalytisch aktive Spezies bilden können. Im Folgenden Kapitel werden die relevanten Katalysatorsysteme vorgestellt.

2.3.3 Katalysatorsysteme und Desaktivierung

Die physikochemischen Anforderungen an ein potenzielles Fischer-Tropsch-aktives Katalysatorsystem sind vielfältig. Eine wichtige Voraussetzung besteht darin, dass H_2 und CO simultan an der Katalysatoroberfläche adsorbierbar sein müssen. Dabei muss die Adsorptionenthalpie einerseits betragsmäßig ausreichend hoch sein, damit sich ein Sorptions-

gleichgewicht mit einem genügend hohen Anteil adsorbierter Spezies einstellen kann, andererseits darf eine zu hohe Adsorptionenthalpie nicht zu einer vollständigen Passivierung der Katalysatoroberfläche führen. Abbildung 2.19 zeigt die Adsorptionenthalpien verschiedener Übergangsmetalle für die Sorptionsgleichgewichte von H_2 und CO [38].

Es ist zu erkennen, dass im Falle von Eisen beide Adsorptionenthalpien einen vergleichbaren Wert annehmen. Dementsprechend findet eine gleichmäßige Adsorption von Wasserstoff und CO statt. Für andere Metalle wie beispielsweise Cobalt oder Palladium überwiegt zunehmend die CO-Adsorption in Form einer erhöhten Adsorptionenthalpie, wodurch diese Katalysatoren zwar allgemein ein stärkeres Kettenwachstum zeigen, allerdings mit zunehmend geringerer Hydrier- beziehungsweise Reduzierfähigkeit, bedingt durch eine niedrigere Tendenz zur Wasserstoffadsorption. Darüber hinaus sinkt auch die Fähigkeit, CO sowohl dissoziativ als auch assoziativ zu adsorbieren, was eine wichtige Voraussetzung für die Bildung von sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukten nach dem CO-Insertionsmechanismus, beschrieben in Kapitel 2.3.1, darstellt. Aus dem Verhältnis der Adsorptionenthalpien leitet sich die Gruppe der klassischerweise eingesetzten Elemente für Fischer-Tropsch-Katalysatoren ab, wie sie in Abbildung 2.20 gezeigt ist.

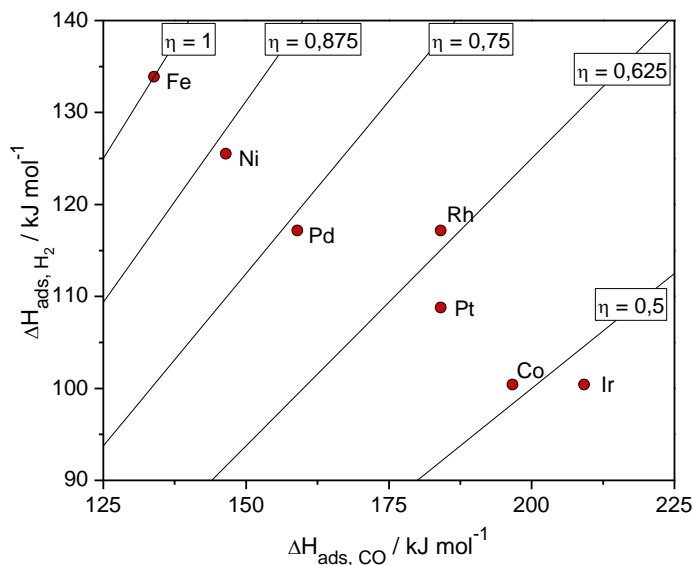


Abbildung 2.19: Adsorptionenthalpien verschiedener Übergangsmetalle für die Sorptionsgleichgewichte von H_2 und CO nach [38]. Die Niveaulinien kennzeichnen das jeweilige Verhältnis der beide Werte

I					II			III	
21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd
57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg
I				II		IV		III	

Abbildung 2.20: Fischer-Tropsch-aktive Übergangsmetalle nach [39], grau indizierte Elemente nachträglich hinzugefügt

Die Metalle der Gruppe I vermögen zwar CO dissoziativ zu adsorbieren, die zugehörigen Metalloxide sind allerdings unter Reaktionsbedingungen nicht reduzierbar, weswegen sie Fischer-Tropsch-inaktiv sind. Für die Gruppe III wird keine CO-Adsorption beobachtet und die Metalle der Gruppe IV sind lediglich in der Lage CO assoziativ zu adsorbieren, woraus sich nur eine schwache Fischer-Tropsch-Aktivität ergibt. Dementsprechend verbleiben als relevante Elemente die Metalle Eisen, Cobalt, Nickel, Ruthenium sowie Rhenium und Osmium, wobei die beiden letztgenannten in der Praxis nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Nickelbasierte Katalysatorsysteme zeigen eine hohe Selektivität zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere zu Methan, weswegen sie für großtechnische Anwendungen nicht von Relevanz sind [40].

Fischer-Tropsch-Katalysatoren auf Basis von Ruthenium zeichnen sich durch eine hohe Fischer-Tropsch-Aktivität mit sehr hohen Anteilen langkettiger Kohlenwasserstoffe im Produktgemisch aus, welche bei niedrigen Temperaturen erreicht werden kann [41]. Ruthenium-basierte Fischer-Tropsch-Katalysatoren werden momentan bezüglich ihrer Anwendbarkeit erforscht [42,43]. Ihrem Einsatz steht allerdings das erhebliche Preisniveau von Ruthenium entgegen.

Durch Einsatz von cobaltkatalysierten Katalysatorsystemen können Produktgemische erzeugt werden, welche zum Großteil aus langkettigen, sauerstofffreien Kohlenwasserstoffen bestehen. Dementsprechend finden zugehörige Prozesse Anwendung zur Herstellung von Wachsen oder synthetischen Kraftstoffen [44,45]. Nachteile von Cobalt sind ein, insbesondere im Vergleich zu Eisen erhöhtes Preisniveau sowie gesundheitsschädliche Wirkungen und die damit einhergehenden Entsorgungsprobleme.

Der wichtigste Vorteil eisenbasierter Fischer-Tropsch-Katalysatoren, insbesondere für die Alkoholsynthese, ist die von Grund auf erhöhte Selektivität zu sauerstoffhaltigen Reaktionsprodukten [46]. Bei den üblichen Betriebsbedingungen weist Eisen gemäß Abbildung 2.19 von allen relevanten Metallen die geringste Adsorptionswärme für CO auf, weswegen dieses vermehrt assoziativ adsorbiert werden kann. Dies stellt eine wichtige Voraussetzung für den CO-Insertionsmechanismus dar, der unter anderem zur Bildung von Oxygenaten führen kann. Im Gegensatz zu Cobalt katalysiert Eisen in seiner metallischen Form nicht direkt die Hydrierung von CO. Die eigentlichen katalytisch aktiven Spezies sind Eisen-Kohlenstoff-Verbindungen, die sogenannten Eisencarbide, welche im nachfolgenden Abschnitt genauer beschrieben werden. Im Laufe der Reaktion bildet sich ein komplexes Gemisch aus carbidischen sowie oxidischen Eisenphasen aus, dessen Ausprägung stark von den Prozessbedingungen abhängig ist. Eine weitere wichtige Eigenschaft von Eisen ist seine WGS-Aktivität, wodurch ein Teil des eingesetzten CO zu CO₂ reagiert [47]. Auch aus ökonomischer sowie ökologischer Sicht bietet Eisen erhebliche Vorteile gegenüber den anderen vorgestellten Metallen.

Ausgehend von einem oxidischen Eisenkatalysator-Vorläufer konstituieren sich die katalytisch aktiven carbidischen und oxidischen Eisenphasen erst im Laufe von verschiedenen Reaktionen von metallischem Eisen mit dem eingesetzten Synthesegas. Dabei muss das metallische Eisen zunächst initial mit einem geeigneten Reduktionsmittel wie H₂ reduziert werden. Dies ist in Abbildung 2.21 gezeigt. Durch die Reaktion des Eisen(III)-oxids (Hämatit, Fe₂O₃) mit gasförmigem Wasserstoff wird über die Zwischenstufe Eisen(II,III)-oxid (Magnetit, Fe₃O₄) metallisches Eisen (α -Ferrit, Fe) gebildet [48,49]. Ein zusätzliches Überstreichen einer Wüstit-Phase (FeO) während des Reduktionsprozesses wird diskutiert [48]. Danach schließt sich die eigentliche Aktivierung unter Ausbildung der carbidischen Eisenphasen an, weswegen dieser Schritt auch als Carburisierung bezeichnet wird. Es existieren auch Verfahren, in denen eine direkte Reduktion in einer CO-haltigen Atmosphäre erfolgt, wobei der molare Gehalt an den Reaktanden x_i , ausgedrückt durch das Synthesegasverhältnis

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{x_{H_2}}{x_{CO}}, \quad (24)$$

entscheidenden Einfluss auf den Aktivierungsprozess hat [50].

Kettenwachstum gefunden [53]. Auch stark $\epsilon\text{-Fe}_{2-2,2}\text{C}$ -haltige Katalysatoren zeigten erhöhte Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten, allerdings bei niedrigeren Umsätzen und höheren Hydrierraten [52]. Alle Eisencarbide weisen eine große Ähnlichkeit bezüglich der Kristallstruktur auf, bei denen es sich im Wesentlichen um verzerrte Eisengitter handelt. Umwandlungen der carbidischen Kristallstrukturen ineinander sind mit einem sehr niedrigen Energieaufwand verbunden, dementsprechend ist eine analytische Diskriminierung der Carbide aufwendig. Durch im Zuge der Fischer-Tropsch-Reaktion gebildetes Wasser sowie atomaren Sauerstoff an der Katalysatoroberfläche kommt es zur teilweisen Reoxidation der Eisencarbide [48,49,52,54]. Die dadurch gebildeten oxidischen Eisenverbindungen sind ihrerseits katalytisch aktiv, so nimmt Magnetit eine zentrale Rolle bei der Katalyse der WGS-Reaktion ein [53].

Eisenbasierte Fischer-Tropsch-Katalysatoren unterliegen zahlreichen Desaktivierungsmechanismen, durch welche sich eine Abhängigkeit der katalytischen Eigenschaften von der Standzeit ergibt. Es werden verschiedene Arten der Desaktivierung unterschieden [25,56]. Bereits erwähnt wurde die Bildung katalytisch inaktiver Phasen wie Zementit. Katalysatorgifte wie Schwefel, wie sie beispielsweise in verunreinigtem Synthesegas auftreten können, spielen dabei eine wichtige Rolle. Darüber hinaus existieren rein physikalische Degradationsprozesse wie beispielsweise hydrothermales Sintern, durch welche sich die katalytisch aktive Oberfläche und damit die katalytische Aktivität verringert. Speziell für die Fischer-Tropsch-Synthese ist zudem das sogenannte Fowling zu erwähnen, welches die Blockade der Porenstruktur durch langkettige Kohlenwasserstoffe in Form von Wachsen umfasst. Ein Verlust an katalytisch aktivem Material in Form von gebildeten flüchtigen Metallcarbonylen spielt bei eisenbasierten Katalysatorsystemen nur eine untergeordnete Rolle [56].

3 Stand der Wissenschaft

Das folgende Kapitel dient dazu, den aktuellen Stand der Forschung bezüglich der Alkoholbildung an eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysatoren aufzuzeigen. Zunächst wird ein Überblick über die neben Eisen zur Alkoholsynthese eingesetzten Systeme gegeben, aus dem die spezielle Eignung eisenbasierter Katalysatoren abgeleitet wird. Die gezielte Modifikation der Alkoholelektivität durch die Variation von Betriebsbedingungen sowie durch die Applikation von Promotorelementen ist ebenso Gegenstand dieses Kapitels. Darüber hinaus wird auf die Rolle der Sekundärreaktionen, welche die Produktbildung innerhalb der Fischer-Tropsch-Reaktion entscheidend beeinflussen, eingegangen. Aus diesen Ausführungen wird abschließend der Forschungsbedarf bezüglich der eingesetzten Katalysatoren sowie auch der Sekundärreaktionen durch neuartige Experimentalreaktoren abgeleitet.

3.1 Synthese höherer Alkohole durch Hydrierung von CO

Die Substitution der in Kapitel 2.2 aufgezeigten konventionellen Syntheserouten für höherer Alkoholen durch einstufige, regenerative und emissionsarme Verfahren ist Gegenstand vieler Forschungsarbeiten. Ein zentraler Ansatz ist dabei die Hydrierung von CO zu Kohlenwasserstoffen in heterogenen Prozessen an geeigneten Katalysatorsystemen. Dabei gibt es grundsätzlich zwei Ansätze. Zum einen werden neuartige Katalysatoren entwickelt, zum anderen bereits im industriellen Maßstab für die Hydrierung von CO eingesetzte Systeme modifiziert.

Zu ersten Gruppe gehören beispielsweise Rh-haltige Katalysatoren welche, insbesondere in Gegenwart von geringen Mengen an promotiertem Eisen, erhöhte Oxygenatselektivitäten zeigen [57,58]. Dem stehen erhebliche Nachteile gegenüber wie etwa ein erhöhtes Preisniveau sowie eine verstärkte Bildung von kurzketigen Alkoholen, insbesondere von Ethanol. Auch bei Mo-haltigen Katalysatoren ist eine Promotierung notwendig, um erhöhte Selektivitäten zu höheren Alkoholen zu erreichen. Diskutiert werden hier insbesondere kalium-promotierte MoS₂- [59–61], Mo₂C- [62], MoO_x- [63] und MoP-basierte [64] Systeme. Nachteile dieser Gruppe an Katalysatoren sind beispielsweise der in MoS₂ enthaltene Schwefel oder eine erhöhte WGS-Aktivität [65,66]. Zur Gruppe der modifizierten Katalysatoren zählen beispielsweise kupferhaltige Mischkatalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese [67–69]. Entscheidender Nachteil dieser Gruppe sind die Anforderungen bezüglich des Reaktionsdruckes, was sich negativ auf die ökonomische Wettbewerbsfähigkeit auswirkt. Daneben spielen auch modifizierte kupferbasierte Methanol-Katalysatoren eine gewisse Rolle [70,71].

Durch die in Kapitel 2.3.3 beschriebene Bildung sauerstoffhaltiger Reaktionsprodukte ist die Untersuchung der Bildung höherer Alkohole an eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysatoren Gegenstand aktueller Forschungsbemühungen [72–74]. Dabei zeigt sich etwa eine erhöhte Selektivität der untersuchten Katalysatorsysteme zu höheren Alkoholen bei gleichzeitig moderater Bildung kurzkettiger Vertreter. Ebenso wirken sich moderate Reaktionstemperaturen günstig auf die ökonomischen Eigenschaften aus. Gleichzeitig zeigte sich, dass durch verschiedene Verfahren wie beispielsweise durch die Applikation von Promotoren vielfältige Möglichkeiten bestehen, die Produktbildung der Eisenkatalysatoren zu beeinflussen und etwa bezüglich der Alkoholbildung zu optimieren [51,75,76].

Es ist dabei schwierig einen Vergleich zwischen den zur Alkoholbildung an eisenbasierten Katalysatorsystemen veröffentlichten Studien anzustellen. Dies begründet sich durch stark abweichende Prozessbedingungen der Untersuchungen, zum einen bezüglich des Ablaufs der Katalysatoraktivierung aber zum anderen auch bezüglich der Analyse der katalytischen Eigenschaften. Häufig kommen verschiedene Reaktortypen zum Einsatz, die Angaben zu den Prozessbedingungen sind unvollständig und es werden voneinander abweichende Kenngrößen ausgewertet. Problematisch für die Vergleichbarkeit der vorhandenen Studien zu den höheren Alkoholen ist auch die unterschiedlich festgelegte Kettenlängenzahl, welche die Fraktion der höheren Alkohole definiert.

Es soll dennoch ein Überblick über den Stand der Literatur zur Synthese höherer Alkohole an eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysatoren gegeben werden. In Abbildung 3.1 werden in einem Blasendiagramm die Gesamtalkoholselektivität sowie die Selektivität zu höheren Alkoholen über dem Umsatzgrad aufgetragen. Die Blasenfarbe indiziert die dabei jeweilige Reaktionstemperatur, die Blasengröße quantifiziert den Anteil an Alkoholen mit mindestens drei Kohlenstoffatomen an der alkoholischen Produktfraktion. Diese Einteilung ist notwendig, da die in den der Grafik zugrundeliegenden Arbeiten keine vergleichbaren Angaben zur Selektivität zu höheren Alkoholen entsprechend der in dieser Arbeit verwendeten Definition gemacht werden, jedoch mit diesem Parameter zumindest ein Eindruck bezüglich dieser Größe gegeben werden kann. Der Anteil an höheren Alkoholen ist definiert als der Quotient aus dem Massenanteil an Alkoholen mit mindestens drei Kohlenstoffatomen in der Hauptkette und dem Massenanteil der alkoholischen Produktfraktion am gesamten gebildeten Produktgemisch.

$$\chi = \frac{\omega_{C_{\geq 3}OH}}{\omega_{C_{\geq 1}OH}} \quad (25)$$

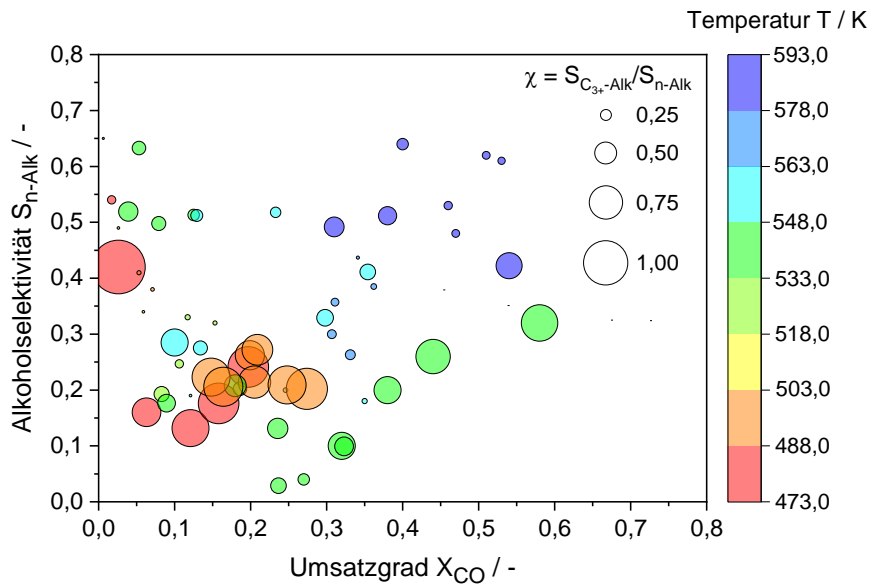


Abbildung 3.1: Auftragung der Gesamtalkoholelektivität über dem Umsatzgrad für Daten eisenhaltiger Fischer-Tropsch-Katalysatorsysteme aus der Literatur [5,72–74,77–84], die Blasengröße quantifiziert den Anteil an höheren Alkoholen in der alkoholischen Produktfraktion, die Farbe indiziert die jeweilige Reaktionstemperatur

Ogleich aufgrund variierender Prozessbedingungen eine eingeschränkte Vergleichbarkeit besteht, lassen sich aus Abbildung 3.1 grundlegende Tendenzen ableiten. Zunächst ist festzustellen, dass keine Katalysatoren existieren, welche höhere Alkoholelektivitäten als $S_{C_{n-OH}} = 0,65$ aufweisen. Die maximal erzielten Selektivitäten zu höheren Alkoholen liegen bei $S_{C_{3+OH}} = 0,28$. Entsprechend der verschiedenen Werte für den Umsatzgrad variieren auch die Alkoholausbeuten stark. Bezüglich der Alkoholbildung lässt sich ein negativer Einfluss erhöhter Temperaturen feststellen, niedrige Temperaturen fördern demnach die Bildung höherer Alkohole, wie auch in Kapitel 3.2.1 diskutiert wird. Bezüglich des Umsatzgrades existiert ein Maximum von $X_{CO} = 0,6$, welches innerhalb der betrachteten Temperaturbereiche erreicht wurde.

In Abbildung 3.2 sind die Literaturdaten in Bezug auf den jeweils eingestellten Betriebsdruck dargestellt.

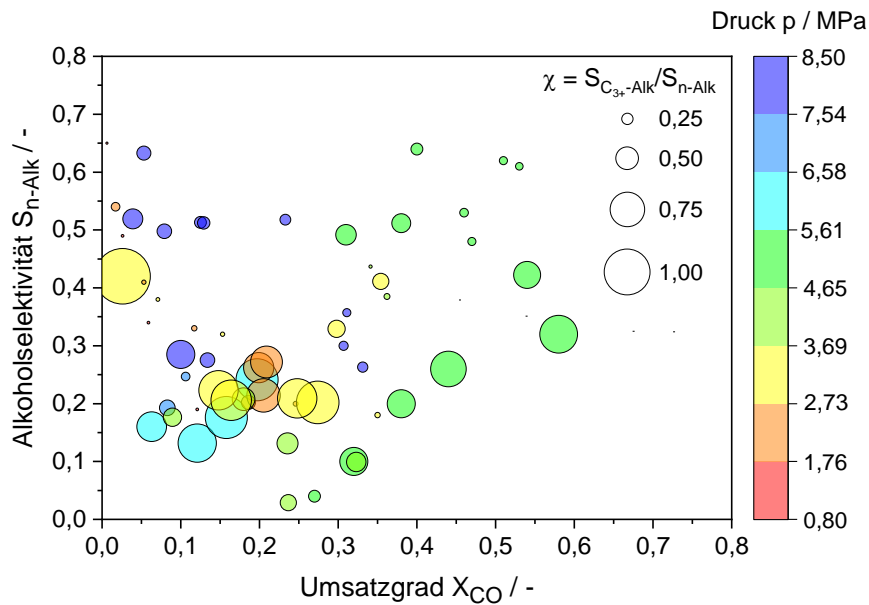


Abbildung 3.2: Auftragung der Gesamtalkoholelektivitäten und der Selektivitäten zu höheren Alkoholen über dem Umsatzgrad für Daten aus der Literatur [5,72–74,77–84], die Blasengröße quantifiziert den Anteil an höheren Alkoholen in der alkoholischen Produktfraktion, die Farbe indiziert den jeweiligen Gesamtdruck

Es ist hier kein eindeutiger Einfluss des Drucks auf die Gesamtalkoholelektivität und die Selektivität zu höheren Alkoholen abzuleiten, die höchsten Selektivitäten zu höheren Alkoholen wurden hier in Untersuchungen erreicht, welche bei einem Betriebsdruck von $p = 4,83$ MPa durchgeführt wurden. Es ist allerdings anzunehmen, dass hier aufgrund der variierenden Temperaturen keine eindeutige Korrelation zum Betriebsdruck besteht [85].

3.2 Einflussgrößen

3.2.1 Betriebsbedingungen

Unter dem Begriff Betriebsbedingungen werden sämtliche einstellbaren Prozessparameter der Fischer-Tropsch-Synthese zusammengefasst. Dies betrifft zum einen physikalische Größen wie die Reaktionstemperatur oder den Betriebsdruck, aber auch verfahrenstechnische Parameter wie beispielsweise die in Gleichung (14) definierte Katalysatorbelastung, der Typ des verwendeten Experimentalreaktors oder die Standzeit. Insbesondere der Einfluss der physikalischen Einflussgrößen Temperatur und Druck wurde vielfach untersucht. Im Folgenden wird der Stand der Literatur zur Beeinflussung der katalytischen Eigenschaften eisenbasierter Fischer-Tropsch-Katalysatoren für die Reaktionstemperatur, den Reaktordruck und die Katalysatorbelastung vorgestellt.

Reaktionstemperatur

Durch die Reaktionstemperatur wird zunächst die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit aber auch der diffusive Stofftransport sowie das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht direkt beeinflusst. Der Transport von Reaktanden zur Katalysatoroberfläche erfolgt aus der Gasphase durch den Film aus gebildeten flüssigen Reaktionsprodukten an die Katalysatoroberfläche, wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben. Die zugehörigen Diffusionskoeffizienten für Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid weisen eine abweichende Temperaturabhängigkeit auf [86]. Zusätzlich sind auch die Adsorptionsenthalpien von Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid an Eisenoberflächen verschieden. Im Detail ist die Adsorptionsenthalpie für CO betragsmäßig höher als von H₂, wodurch sich bei erhöhten Temperaturen eine zunehmende Inhibierung der Adsorption von CO ergibt [41]. Dadurch kommt es bei einem Temperaturanstieg zu einer Erhöhung des effektiven Synthesegasverhältnisses H₂/CO an der Katalysatoroberfläche. Dies führt zu vermehrtem Ablaufen von Hydrierreaktionen im Sinne der Termination, woraus sich kürzere durchschnittliche Kettenlängen ergeben [31,87,88]. Über Eisen hinaus wird dieses Verhalten auch für Katalysatoren auf Basis von Cobalt und Ruthenium beobachtet [89]. Dies geht zusätzlich einher mit einer steigenden Methanselektivität [89]. Darüber hinaus nimmt auch das Ausmaß an Sekundärreaktionen mit Anstieg der Temperatur zu [90].

Es gibt Hinweise darauf, dass die Wirkung der Temperatur, insbesondere auf sekundäre Hydrierungen, stark durch anwesende Promotorelemente beeinflusst wird. So sinken an unpromotierten Katalysatoren die Olefin-Paraffin-Verhältnisse mit steigender Temperatur [31], wohingegen in Anwesenheit von Kalium ein Anstieg der Olefinselektivität beobachtet wird [27,31,88]. Dies ist mutmaßlich durch die starke Inhibierung der Wasserstoffadsorption durch Kalium zu erklären. Die direkte Beeinflussung der intrinsischen Reaktionskinetik äußert sich vor allem durch einen erhöhten Umsatzgrad für CO [87,91] und eine vermehrte WGS- Aktivität [91]. Bezüglich der Beeinflussung der Alkoholbildung durch verändernde Reaktionstemperaturen ist festzustellen, dass sich erhöhte Temperaturen in sinkenden Alkoholelektivitäten äußern, wie bereits in Abbildung 3.1 gezeigt [27,89,92].

Reaktordruck

Der Reaktordruck beeinflusst in erster Linie die Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichte an der Katalysatoroberfläche. Da wie bereits erwähnt CO eine höhere Adsorptionsenthalpie als H₂ aufweist, erhöht sich aufgrund des gestiegenen CO-Partialdrucks die Bedeckung der Katalysatoroberfläche mit CO. Dies führt neben einem Umsatzanstieg [93] aufgrund der verminderten Hydrierraten mutmaßlich auch zu einer steigenden Kettenwachstumswahrscheinlichkeit [81,89]. Die Literaturangaben sind diesbezüglich allerdings widersprüchlich. So gibt es Studien, in denen keine eindeutige Beziehung von Druck und Kettenwachstums-

wahrscheinlichkeit festgestellt werden kann [94,95]. Bei erhöhtem Druck wurde eine vermehrte Bildung von Alkoholen beobachtet [27], was das vermehrte Ablaufen des CO-Insertionsmechanismus, induziert durch die steigende CO-Bedeckung, vermuten lässt. Durch den erhöhten Druck und die gestiegenen Partialdrücke sowohl an Wasserstoff wie auch an Kohlenstoffmonoxid kommt es zu vermehrten Degradationsprozessen, zum einen durch Sinterprozesse, zum anderen durch die Bildung katalytisch inaktiver Carbide [89].

Katalysatorbelastung

Die Katalysatorbelastung stellt gemäß Gleichung (14) eine Kenngröße zur Quantifizierung der Menge an beaufschlagtem Synthesegas in Form eines Volumenstroms, normiert auf die Masse an im Katalysatorsystem enthaltenen elementaren Eisen, dar. Gemäß der Definition der Verweilzeit in Gleichung (13) ist die Katalysatorbelastung bei konstanter Katalysatormasse umgekehrt proportional zur Verweilzeit. Dementsprechend besteht auch eine direkte Proportionalität zwischen Katalysatorbelastung und Strömungsgeschwindigkeit. Entsprechend wird die Verweilzeit ebenfalls durch die Strömungsgeschwindigkeit und zusätzlich von der Bettlänge beeinflusst. Diese drei Größen, Katalysatorbelastung, Strömungsgeschwindigkeit und Bettlänge können nicht unabhängig voneinander variiert werden. Entsprechend muss bei einer Bewertung der Literaturdaten stets die Abhängigkeit von den primären Einflussparametern beachtet werden. Im Detail liegen derartige Daten oftmals nicht vor, jedoch lässt sich eine grobe Bewertung des Effektes der Menge an beaufschlagtem Synthesegas vornehmen. Größere in den Reaktor eintretende Volumenströme an Synthesegas erhöhen die Strömungsgeschwindigkeit und verringern damit entsprechend die mittlere Verweilzeit von Reaktanden und Produkten. Dies sorgt dafür, dass die Wahrscheinlichkeit für die Initiation eines Kettenstarts durch Adsorption der Reaktanden und Monomerbildung absinkt, was zu verringerten Umsatzgraden an CO führt [77,94,96,97]. Durch den erhöhten CO-Partialdruck sinkt die Wahrscheinlichkeit für sekundäre Hydrierungen, was die Selektivität zu Olefinen und Alkoholen steigert [27,77,97]. Gleichzeitig sinken die Paraffinselektivitäten und der Anteil an Methan in Produktgemisch [97]. Es gibt allerdings auch Studien, wonach die Katalysatorbelastung bzw. die Verweilzeit keinen verstärkten Einfluss auf Umsatzgrad und Produktselektivität zeigen [98,99]. Bezüglich der Wasser-Gas-Shift-Aktivität wird bei erhöhten Verweilzeiten eine verstärkte WGS Aktivität beobachtet [100]. Auch hier existieren allerdings Arbeiten, in denen kein direkter Zusammenhang festgestellt werden konnte [97]. Festgestellt wurde weiterhin, dass der Umsatzgrad der Fischer-Tropsch- und WGS-Reaktion in verschiedenem Maße von der Katalysatorbelastung abhängig sind [97].

Systematische Studien

Die im Vorfeld beschriebenen Einzeleffekte von Reaktionstemperatur, Reaktordruck und Katalysatorbelastung hängen bezüglich ihrer Ausprägung stark von der Einstellung weiterer Prozessparameter ab. Dies führt zu einer nur sehr eingeschränkten Vergleichbarkeit publizierter wissenschaftlicher Arbeiten und erschwert die Ableitung fundamentaler Beziehungen von katalytischen Eigenschaften und Betriebsbedingungen. Dieser Umstand soll folgend anhand eines Beispiels erläutert werden. Abbildung 3.3 zeigt die Veränderung des Einflusses des Drucks auf Umsatzgrad, Methanselektivität und Kettenwachstum für verschiedene Reaktionstemperaturen nach [101].

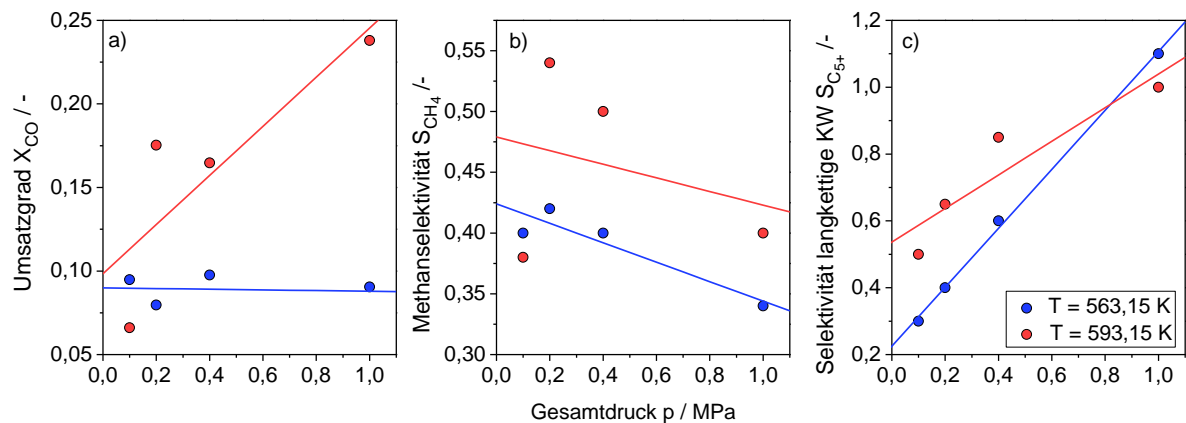


Abbildung 3.3: Einfluss des Reaktionsdrucks auf den Temperatureinfluss bezüglich (a) Umsatzgrad, (b) Methanselektivität und (c) Selektivität zu langkettigen Kohlenwasserstoffen für ein eisenbasiertes Katalysatorsystem nach [101]

Es zeigt sich, dass die Ausprägung des Einflusses des Drucks auf die verschiedenen katalytischen Kenngrößen signifikant von der eingestellten Reaktortemperatur abhängig ist. So konnte eine Erhöhung des Umsatzgrades durch Druckerhöhung nur bei einer Temperatur von $T = 593 \text{ K}$ erreicht werden, wohingegen der Einfluss des Drucks bei einer niedrigeren Temperatur von $T = 563 \text{ K}$ nicht signifikant war. Bezüglich der Tendenz zur Methanbildung konnte dagegen keine Beeinflussung der Wirkung des Drucks durch die Temperatur gefunden werden. Die Bildung langkettiger Kohlenwasserstoffe wird durch erhöhte Betriebsdrücke gemäß Abbildung 3.3 gefördert, wobei die Stärke des Effektes von der Temperatur abhängt, erhöhte Temperaturen verringern demnach die Stärke des Druckeinflusses. Dieses Beispiel soll die Relevanz der gegenseitigen Beeinflussung von Betriebsparametern illustrieren. Neben diesen Faktoren spielt die gezielte Modifikation des Katalysatorsystems durch die Applikation von Promotorelemente eine entscheidende Rolle bei der Prozessoptimierung. Dies wird für die eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysatoren im folgenden Kapitel erläutert.

3.2.2 Promotoren

Überblick

Unter dem Begriff der Promotoren werden Additive verstanden, welche einem Katalysatorsystem zur gezielten Modifikation der katalytischen und strukturellen Eigenschaften zugesetzt werden. Dabei werden chemische von strukturellen Promotoren unterschieden. Der Begriff der Strukturpromotoren fasst üblicherweise Formkörper aus Verbindungen wie Oxid- oder Nichtoxid-Keramiken zusammen, mit denen das Strömungsverhalten des Reaktandengemischs innerhalb der Katalysatorschüttung oder die katalytisch aktive Oberfläche gezielt optimiert werden kann. Im Gegensatz dazu versteht unter einer chemischen Promotierung die Applikation weiterer chemischer Elemente neben dem eigentlichen Aktivmaterial im Bereich einiger weniger Massenprozent.

Speziell für die Fischer-Tropsch-Synthese wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl möglicher Promotorelemente bezüglich ihres Einflusses auf die katalytischen Eigenschaften eisenbasierter Fischer-Tropsch-Katalysatoren untersucht. Abbildung 3.4 gibt einen Überblick über die bereits in systematischen Studien untersuchten Promotorelemente für die eisenbasierte Fischer-Tropsch-Synthese.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
I	1 H																	2 He
II	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
III	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
IV	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
V	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
VI	55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
VII	87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Ra	114 Ra	115 Ra	116 Ra	117 Ts	118 Og
				57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
				89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Abbildung 3.4: Periodensystem der Elemente, die graue Färbung indiziert ein Vorhandensein systematischer Studien zur Anwendung des betreffenden Elements als Promotor für die eisenbasierte Fischer-Tropsch-Synthese

Es zeigt sich, dass insbesondere den Alkali-, den Erdalkali-, sowie den Übergangsmetallen eine zentrale Rolle bei der Promotierung eisenbasierter Katalysatoren zukommt, wohingegen Hauptgruppenelemente eher eine untergeordnete Rolle spielen. Dies hängt damit zusammen, dass durch die Elektronendonoreigenschaften von Metallen, vor allem der Hauptgruppen I und II, eine gezielte Veränderung der elektronischen Eigenschaften der Katalysatoroberfläche möglich ist. Dies ist entscheidend, da grundlegende Phänomene, welche dem Prozess der heterogenen Katalyse zugrunde liegen, wie beispielsweise Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichte, direkt von den Oberflächeneigenschaften abhängig sind. Allgemein fokussieren sich diesbezüglich veröffentlichte Studien eher selten auf spezifische Produktgruppen. Speziell für die Bildung sauerstoffhaltiger Reaktionsprodukte haben sich Kalium, Kupfer und Molybdän als wirkungsvolle Promotoren herausgestellt, weswegen diese im Folgenden detailliert bezüglich ihrer Eigenschaften erläutert werden.

Kalium

Kalium nimmt unter den Promotoren für die eisenbasierte Fischer-Tropsch-Synthese eine Sonderrolle ein, da es mit Abstand am eingehendsten bezüglich seiner Wirkungsweise untersucht wurde. Nach dem Blyholder-Modell, welches auf Arbeiten von Blyholder aus dem Jahre 1964 zurückgeht, sorgt Kalium durch eine lokale Erhöhung der Elektronendichte im Bereich um das Promotorelement herum für eine verstärkte Adsorption von CO [102]. Dies ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

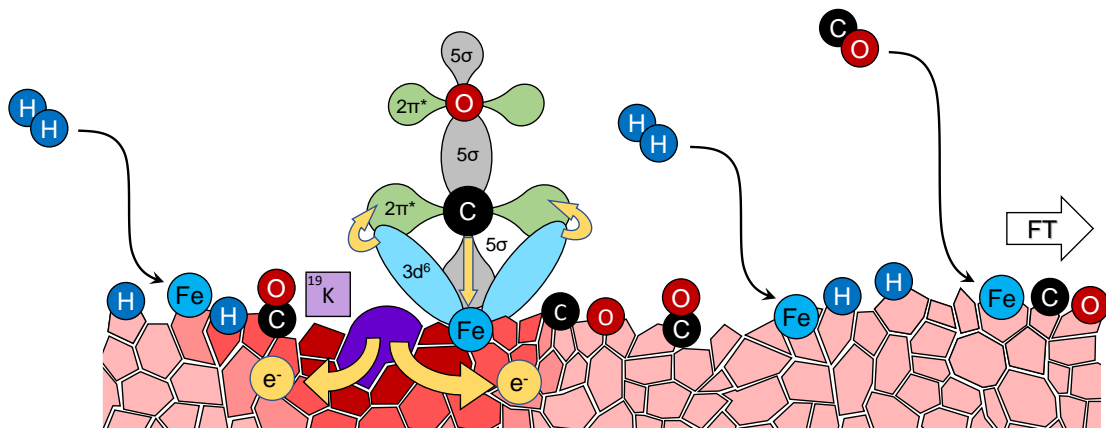


Abbildung 3.5: Förderung der CO-Adsorption gemäß dem Blyholder-Modell nach [102]

Konkret kommt es durch die erhöhte Elektronendichte im Bereich des Kaliums zu einem Ladungstransfer in das antibindende, unbesetzte 2π* Orbital des CO-Moleküls, wodurch

es zu einer Schwächung der CO-Molekülbindung kommt. Gleichzeitig erfolgt ein Ladungstransfer von dem der höchsten Energie entsprechenden Molekülorbital (engl. highest occupied molecular orbital, HOMO) des CO-Moleküls zum Eisenzentrum, was ebenfalls die Adsorptionenthalpie erhöht. Die gleichzeitige Verringerung der Adsorptionsrate für molekularen Wasserstoff sorgt für eine Erniedrigung des effektiven Synthesegasverhältnisses H_2/CO in Anwesenheit von Kalium in einen wasserstoffdefizitären Bereich [103]. Dieser direkte Einfluss auf die Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichte erklärt den starken Effekt des Kaliums auf die katalytischen Eigenschaften im Vergleich zu anderen Promotorelementen, welcher sich bereits bei geringen Kaliumgehalten äußert.

Durch die veränderte Bedeckung der Katalysatoroberfläche mit CO und H_2 kommt es zu einer Beeinflussung der katalytischen Aktivität. So wurden für variierte Kaliumgehalte, abhängig von den Betriebsbedingungen, ein gesteigerter [27], verringerter [31,104], aber auch konstanter Umsatzgrad an CO gefunden [105,106]. Auch das Überstreichen eines Umsatzmaximums bei bestimmten Kaliumgehalten wurde beobachtet [51,89,103,107,108]. Abbildung 3.6a) gibt einen Überblick über die Beeinflussung des Umsatzgrades durch Zugabe von Kalium in bestimmten Anteilen, wobei zu erkennen ist, dass die umsatzsteigernde Wirkung von Kalium unterhalb eines Massengehalts von 1 % am Stärksten ausgeprägt ist. Es ist anzunehmen, dass durch einen erhöhten Kaliumgehalt die Wasserstoffadsorption so weit minimiert wird, dass eine Limitierung bezüglich dieses Edukts eintritt, wodurch es in erster Linie zur Carburisierung und damit Degradation der Oberfläche kommt. Dies ist insbesondere für erhöhte Kaliumgehalte dokumentiert, etwa in Form einer verstärkten Bildung von Zementit $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ [51,109,110].

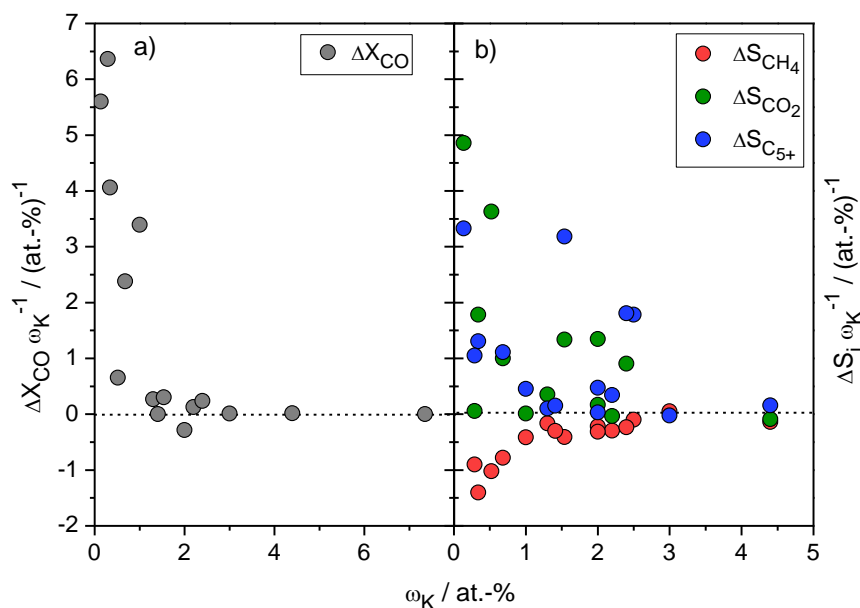


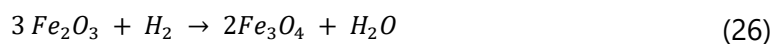
Abbildung 3.6: Normierte Effektstärke auf a) CO-bezogenen Umsatzgrad und b) spezifische Produktselektivitäten für verschiedene kalium-promotierte Katalysatorsysteme [51,54,105,108,109,111–115]

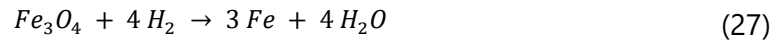
Durch die verstärkte Adsorption von CO werden bei gleichzeitiger Inhibierung von Terminationsreaktionen sowohl Initiations- wie auch Propagationsreaktionen begünstigt, wodurch es neben einem erhöhten Umsatz auch zu vermehrtem Kettenwachstum kommt [51,75,103,107,109,111,115–117]. Dementsprechend sinkt der Anteil kurzketziger Reaktionsprodukte wie beispielsweise Methan [108,109,116], wie in Abbildung 3.6b) gezeigt. Durch die verminderte Bedeckung mit Wasserstoff kommt es darüber hinaus zur Inhibierung von Hydrierungen, nicht nur im Sinne der Termination, sondern auch im Sinne der sekundären Hydrierung readsorbierter primärer Olefine. Dadurch steigt der Anteil an nicht-hydrierten Verbindungen im Produktgemisch, während die Paraffinselektivität durch eine Kaliumpromotierung absinkt [51,107–109,111,115,118]. Auch wird eine erhöhte Oxygenatselektivität in Anwesenheit von Kalium beobachtet [103,108]. Aus dem abgesenkten effektiven Synthesegasverhältnis H_2/CO resultiert auch eine erhöhte Wasser-Gas-Shift-Aktivität, welche sich in vermehrter Bildung von CO_2 äußert [51,105,110,111,115,119].

Weiterhin sind Veränderungen der strukturellen Eigenschaften des Katalysators in Anwesenheit vom applizierten Kaliumpromotor bekannt. Beispielsweise wurde eine vermehrte Bildung der ϵ - $Fe_{2-2,2}C$ -Phase dokumentiert, welche als maßgeblich für die Alkoholbildung betrachtet wird [112,120]. Weiterhin wurden an kaliumpromotierten Katalysatoren auch erhöhte Gehalte an χ - Fe_5C_2 gefunden [121,122]. Die initiale Reduktion im Zuge der Katalysatoraktivierung wird durch Kalium erschwert, da die Tendenz zur Wasserstoffadsorption und damit die Reduzierbarkeit abnimmt [108,109,111,116,123]. Vor allem der Teilschritt von Hämatit Fe_2O_3 zum Magnetit Fe_3O_4 wird inhibiert, dagegen scheint es nur einen geringen Einfluss auf die direkte Bildung von metallischem Eisen zu geben [109,111,115,124]. Im Gegensatz dazu wird die Carburisierung durch die verbesserte Adsorption von CO gefördert, was sich in kürzeren Aktivierungszeiten ausdrückt [114,125,126].

Kupfer

Kupfer stellt ein weiteres wichtiges Promotorelement für eisenbasierte Fischer-Tropsch-Katalysatoren dar, welches in einer ganzen Reihe von Veröffentlichungen diskutiert wird. Die Mehrzahl der publizierten Studien fokussiert sich dabei auf die Rolle des Kupfers als Aktivierungspromotor, welcher vor allem die initiale Reduktion und Carburisierung beeinflusst. Die Herabsetzung der notwendigen Temperatur für die Reduktion von Hämatit über die Zwischenstufe Magnetit zum metallischen Eisen nach





wird vielfach beschrieben. In Abbildung 3.7 ist der Stand der Literatur bezüglich der Beeinflussung der Reduktionstemperatur durch die Promotorelemente (X = Kalium, Kupfer, Molybdän) gemäß wasserstoffassistierter temperaturprogrammierter Reduktion (H_2 -TPR) als standardisierter Promotoreffekt gezeigt. Auf der Ordinate ist dabei die durch die Einbringung eines bestimmten Gehaltes an Promotorelement erreichte Veränderung der Reduktionstemperatur abgetragen, die Abszisse indiziert den Zahlenwert dieses Gehalts.

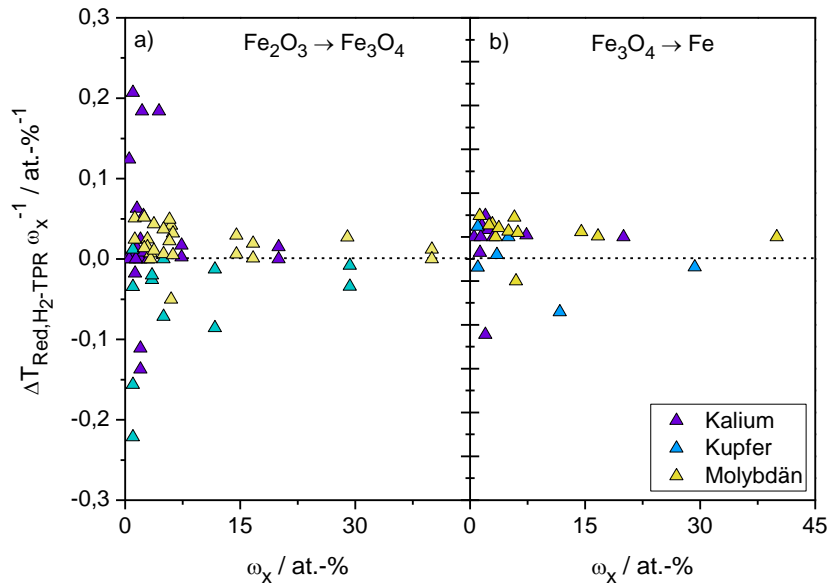


Abbildung 3.7: Standardisierter Effekt von Kalium, Kupfer und Molybdän auf die Reduktionstemperatur für die beiden wichtigen Reduktionsreaktionen gemäß H_2 -TPR nach [53,54,105,108,111,112,114,120,123,126–131]

Es zeigt sich eine Übereinstimmung der Literaturdaten bezüglich der Förderung der Reduktion im Sinne einer Senkung der Reduktionstemperatur für kupferpromotierte Systeme. Im Gegensatz dazu zeigen Kalium und Molybdän tendenziell eine Inhibierung der Reduktion. Die geförderte Adsorption von Wasserstoff an kupferpromotierten Eisenkatalysatoren wird auf einen Spill-Over-Effekt zurückgeführt, wonach Wasserstoff zunächst am Kupferzentrum adsorbiert wird, und anschließend auf die Eisenoberfläche übertragen wird [122,132,133]. Die hydrothermalen Sintereffekte, welche im Laufe der Reduktion zu einer Verringerung der katalytisch aktiven Oberfläche führen, werden durch die Promotierung mit Kupfer und die damit erreichbaren verringerten Reduktionstemperatur minimiert. Entsprechend wird für kupferpromotierte eisenbasierte Fischer-Tropsch-Katalysatoren eine erhöhte katalytische Aktivität beobachtet [51,75,114,122,134]. Auch eine Beeinflussung der Carburisierung durch appliziertes Kupfer wurde nachgewiesen. Demnach gibt es Hinweise auf eine vermehrte Desaktivierung durch geförderte Bildung von Zementit [53,122], aber auch auf eine vermehrte Bildung von χ - Fe_5C_2 [122,127] bei gleichzeitig verringerter Bildung

von ϵ -Fe_{2-2,2}C Phasen [134]. Damit einhergehend zeigt Kupfer auch signifikante Effekte auf die katalytischen Eigenschaften, wie Abbildung 3.8 zeigt.

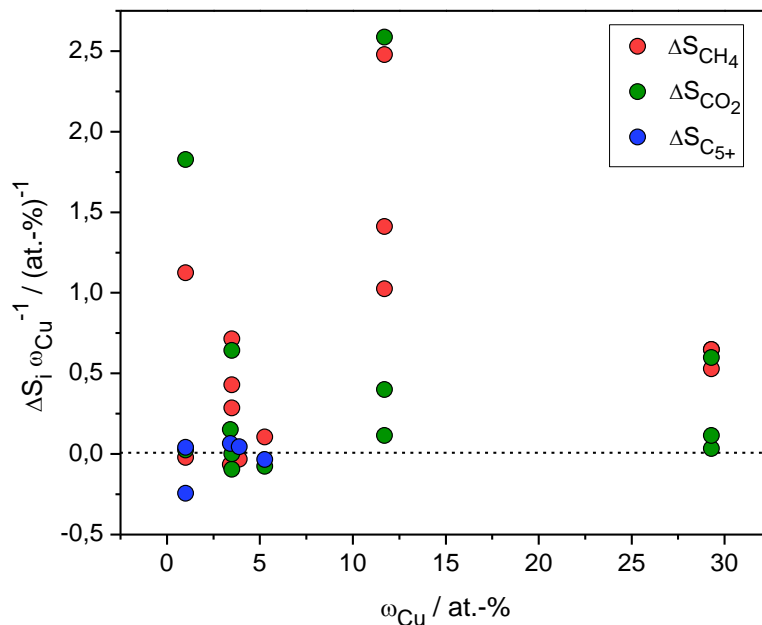


Abbildung 3.8: Standardisierter Effekt von Kupfer auf die Selektivitäten bezüglich CH₄, CO₂ und langkettigen Kohlenwasserstoffen

Es zeigt sich vor allem eine erhöhte Methanselektivität [76] sowie eine erhöhte WGS-Aktivität [76,127], der Einfluss auf das Kettenwachstum, ausgedrückt durch die Selektivität zu langkettigen Kohlenwasserstoffen, bleibt weitgehend unbeeinflusst. Weitere Effekte die charakteristisch für Kupfer sind, sind vermehrte Hydrierraten, verursacht durch die verbesserte Wasserstoffadsorption, was sich in verminderten Olefinselektivitäten äußert [127]. Dies geht allerdings nicht zwingend mit verringerten Alkohelselektivitäten einher, was durch spezielle katalytische Zentren unter Beteiligung von [1,1,1]-Oberflächen des Kupfers erklärt wird, welche durch die geförderte assoziative CO-Adsorption und Förderung des CO-Insertionsmechanismus zur vermehrten Oxygenatbildung führen [85]. Es liegen allerdings auch widersprüchliche Resultate vor, wonach Kupfer nur geringen Einfluss auf die Produktselektivität zeigt [122,135]. Weitergehend wird die geförderte Wasserstoffadsorption mit vermehrter sekundärer Hydrierung in Verbindung gebracht, wodurch das Ausmaß an Sekundärreaktionen zunimmt [51].

Molybdän

Im Bereich der Alkoholsynthese ist Molybdän als eigenständiges Katalysatormetall lediglich für die Synthese von Methanol an Mo-haltigen Metalloxid-Mischkatalysatoren relevant

[136]. Als Fischer-Tropsch-Katalysator spielt Molybdän aufgrund der gegenüber Eisen oder Cobalt verringerten Hydrierfähigkeit von CO ebenfalls nur eine geringe Rolle [105,137,138]. Dementsprechend ist auch die Datenlage zum Einsatz von Molybdän als Promotor für die eisenbasierte Fischer-Tropsch-Synthese im Vergleich zu Kalium und Kupfer übersichtlich und die beobachteten Effekte auf Katalysatoraktivierung, katalytisches Verhalten und Degradationseffekte teilweise widersprüchlich. Zunächst wird eine Inhibierung der wasserstoffassistenten Reduktion in Anwesenheit von Molybdän beobachtet [105,131], wie auch aus Abbildung 3.7 abgeleitet werden kann, was mit der Bildung einer schwer reduzierbaren MoO_3 -Phase erklärt wird, welche die molybdänhaltige Eisenoberfläche passiviert [139–141]. Gleichzeitig vermag diese Phase es nicht, CO zu adsorbieren, was die katalytische Aktivität bezüglich der CO-Hydrierung verringert [141]. Es gibt Hinweise auf eine direkte Beeinflussung der Carburisierung, so wurde an Mo-haltigen Katalysatoren eine vermehrte Ausbildung von $\epsilon\text{-Fe}_{2-2,2}\text{C}$ -Phasen beobachtet. Die damit einhergehende Veränderung der Produktbildung ist nur unzureichend dokumentiert, Abbildung 3.9 zeigt den Stand der Literatur zum Effekt von Molybdän auf den Umsatzgrad die Produktselektivitäten. Der Effekt auf den Umsatzgrad kann nicht eindeutig quantifiziert werden [27,105,131,142–145]. Auch ein bezüglich des Umsatzgrades optimaler Mo-Gehalt wurde vorgeschlagen [130]. Tendenziell fördert Molybdän tendenziell die Methanbildung [141,146] sowie die WGS-Aktivität [141,146], wohingegen für die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit und den Anteil der langkettigen Verbindungen im Produktgemisch kein direkter Zusammenhang zum Molybdängehalt festgestellt werden kann. Charakteristisch für molybdänhaltige Eisenkatalysatoren ist allerdings eine Erhöhung der Selektivität zu Oxygenaten [144]. Bezüglich der Alkoholbildung an Mo-haltigen Eisenkatalysatoren wurde für Reaktionstemperaturen von $T = 623 \text{ K}$ und einem Druck von $p = 1,5 \text{ MPa}$ ein optimaler Massengehalt von $\omega_{\text{Mo}} = 5 \text{ at.-%}$ identifiziert [146]. Darüber hinaus wurde ein positiver Effekt auf die Langzeitstabilität identifiziert, insbesondere in Bezug auf die Resistenz gegenüber Katalysatorvergiftungen durch schwefelhaltige Verbindungen [105,147] und durch minimierte Sinterprozesse, mutmaßlich hervorgerufen durch die minimierte Wasserstoffadsorption [129,130].

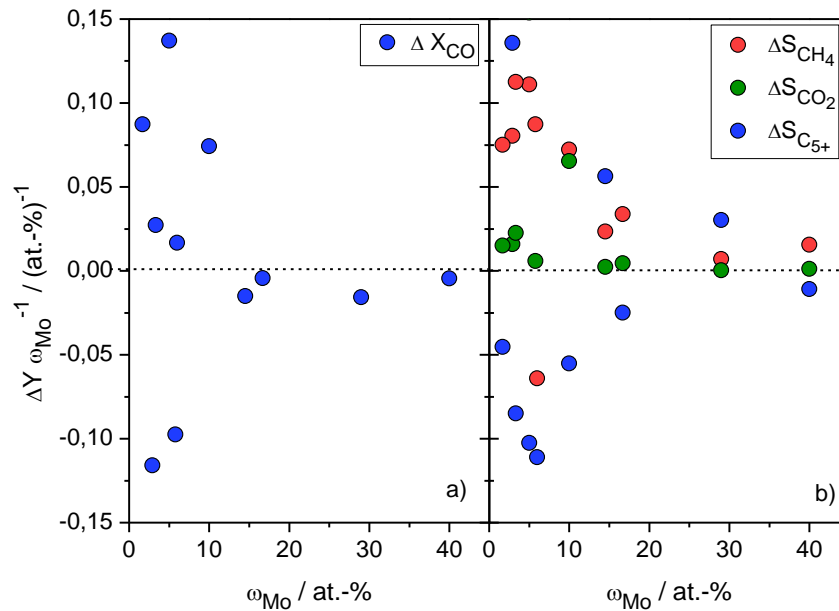


Abbildung 3.9: Standardisierter Effekt von Molybdän auf den Umsatzgrad und die Produktselektivitäten [105,130,131,146]

Kalium-Kupfer-Zweifachpromotierung

In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, dass sich durch eine gezielte Applikation der Promotorelemente Kalium, Kupfer und Molybdän die katalytischen Eigenschaften eisenbasierter Fischer-Tropsch-Katalysatoren modifizieren lassen. Die Mehrzahl der publizierten Arbeiten fokussiert sich allerdings auf mehrfach promotierte Systeme, also jene, in denen unterschiedliche Promotorelemente kombiniert werden. Aus der Tatsache, dass die individuellen Effekte sowohl gleichgerichtet als auch gegenläufig sein können, ergibt sich eine hohe Zahl an Freiheitsgraden bezüglich der kombinierten Effekte der applizierten Promotoren. Die Anzahl der veröffentlichten systematischen Studien, innerhalb derer bei reproduzierbaren Experimentalbedingungen die kombinierten Effekte der Promotoren Kalium, Kupfer und Molybdän herausgearbeitet wurden, ist vergleichsweise gering. Zu Katalysatoren, welche parallel mit Kalium und Kupfer promotiert wurden, existiert eine größere Zahl an Arbeiten. Die Veränderung des Einflusses von Kalium auf die katalytischen Eigenschaften durch zusätzliche Applikation bestimmter Mengen an Kupferpromotor ist in Abbildung 3.10 gezeigt.

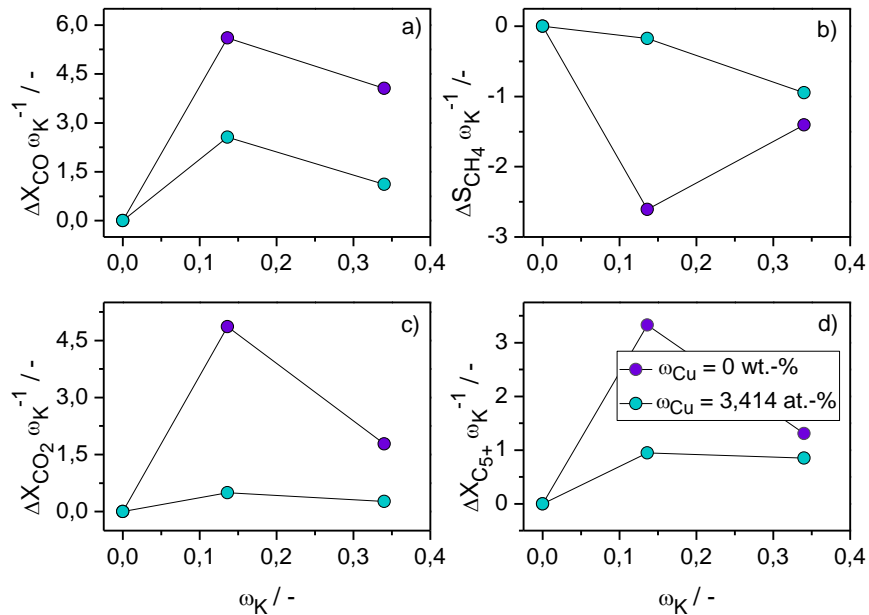


Abbildung 3.10: Beeinflussung des primären Kaliumeffekts durch parallel applizierten Kupferpromotor nach [51]

Es zeigt sich, dass der Effekt von Kalium auf den Umsatzgrad (Abbildung 3.10a), die WGS-Aktivität (Abbildung 3.10c) sowie die Selektivität zu langkettigen Kohlenwasserstoffen (Abbildung 3.10d) durch Kupfer abgeschwächt wird. Im Gegensatz dazu wird beispielsweise die verminderte Methanselektivität (Abbildung 3.10b) bei moderaten Kaliumgehalten durch das parallel enthaltene Kupfer wieder erhöht. Diese Beeinflussung geht mutmaßlich darauf zurück, dass Kalium in erster Linie die CO-Adsorption fördert, wohingegen Kupfer zu einer vermehrten Adsorption von Wasserstoff führt. Abbildung 3.11a) zeigt Literaturdaten für den Umsatzgrad für verschiedene zweifach-promotierte K-Cu-Katalysatoren. Es zeigt sich, dass der höchste Umsatzgrad bei Kaliumgehalten unterhalb von $\omega_K < 5 \text{ at.-%}$ und $\omega_{\text{Cu}} < 5 \text{ at.-%}$ erreicht wird. Die Vergleichbarkeit ist allerdings nur eingeschränkt gegeben, da der Umsatz in hohem Maße auch mit weiteren Prozessparametern, etwa der Reaktionstemperatur oder der Raumgeschwindigkeit, korreliert ist. Da diese zwischen den Studien variieren, ist ein direkter Vergleich schwierig. Ähnlich verhält es sich für die Beeinflussung der Selektivität zu langkettigen Kohlenwasserstoffen, welche in Abbildung 3.11b) gezeigt ist. Auch hier erweist sich die Kombination moderater Mengen an Kalium und Kupfer als vorteilhaft zu Erhöhung der zugehörigen Selektivität. Auch hier muss aufgrund der starken Abhängigkeit von Sekundärgrößen eine eingeschränkte Vergleichbarkeit festgestellt werden.

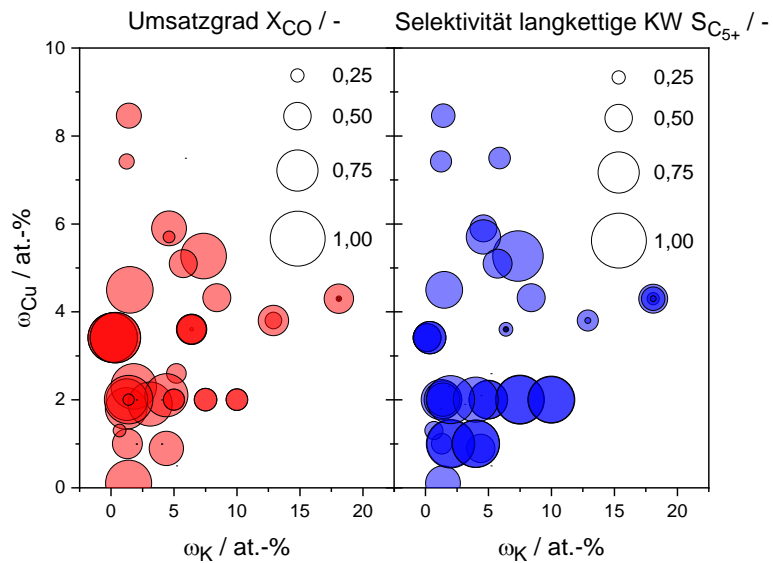


Abbildung 3.11: Literaturdaten für (a) den Umsatzgrad bezogen auf CO [51,97,113,116,134,135,148] und (b) die Selektivität zu langkettigen Kohlenwasserstoffen [51,54,97,103,113,116,134,135,148] für zweifach-promotierte eisenbasierte Katalysatoren mit unterschiedlichen Gehalten an Kalium und Kupfer

Kalium-Kupfer-Molybdän-Mehrfachpromotierung

Aus der gleichzeitigen Applikation von Kalium, Kupfer und Molybdän als Promotorelemente für eisenbasierte Fischer-Tropsch-Katalysatoren ergaben sich verschiedene positive Effekte. So konnte gezeigt werden, dass auf diese Weise die Selektivität zu höheren Alkoholen stark erhöht werden kann [14]. In anderen Arbeiten konnten durch die zusätzliche Promotierung mit Molybdän erhöhte Standzeiten erreicht werden [149]. Weitere Parameter wie das Kettenwachstum oder auch das Ausmaß der Methanisierung wurden durch die Applikation nur geringfügig verändert.

3.2.3 Systematische Studien

Der großen Anzahl an einstellbaren Betriebsbedingungen und applizierbaren Promotoren steht nur eine geringe Anzahl an Übersichtsstudien zur wechselseitigen Beeinflussung der individuellen Effekte gegenüber. Aufgrund der Tatsache, dass sowohl Promotorelemente als auch Betriebsbedingungen ähnliche Prozesse wie die Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichte direkt beeinflussen, muss von ausgeprägter wechselseitiger Beeinflussung der individuellen Effekte ausgegangen werden. Im Folgenden soll dies anhand von Literaturdaten beispielhaft dargestellt werden. Abbildung 3.12 zeigt die Veränderung des Einflusses der Katalysatorbelastung auf den Umsatzgrad und den Anteil an Olefinen an der Kohlenwasserstofffraktion in Abhängigkeit des Kupfergehaltes nach [97].

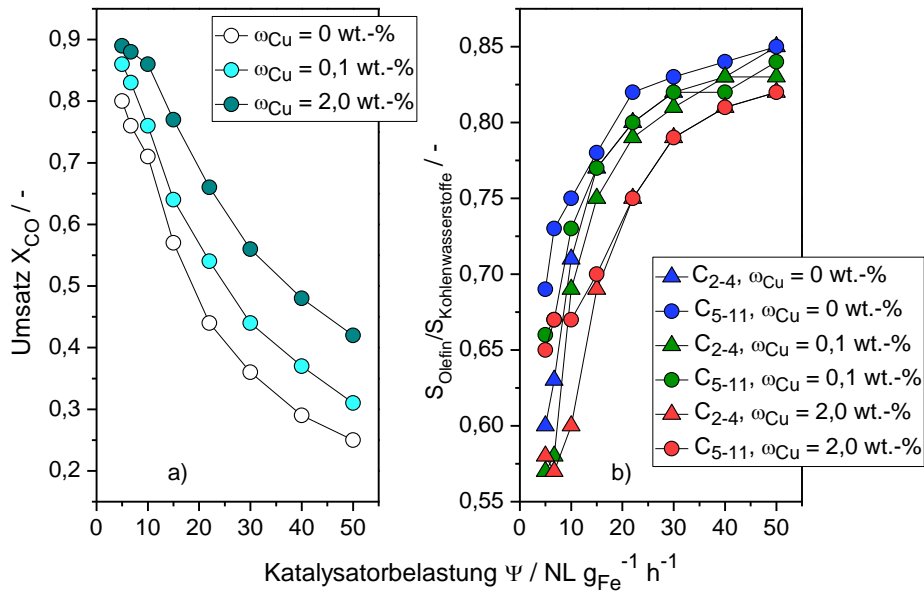


Abbildung 3.12: Veränderung der Wirkung der Katalysatorbelastung auf den Umsatzgrad und den Olefinanteil an den gebildeten Kohlenwasserstoffen bei variiertem Kupfergehalt nach [97]

Es ist zu erkennen, dass die durch die WHSV erzielte Wirkung auf Umsatz und Olefinselektivität hier betragsmäßig konstant bleibt, es erfolgt lediglich eine Verschiebung von den Absolutwerten durch den veränderten Kupfergehalt. Dies deutet nur auf eine geringe Vermengung der beiden Einflussgrößen hin. Ein weiteres typisches Beispiel für eine starke Wechselwirkung zweier Effekte ist in Abbildung 3.13 anhand der Veränderung des Einflusses der Reaktionstemperatur auf Umsatzgrad und Selektivität zu langkettigen Kohlenwasserstoffen durch variierte Kaliumgehalte nach [116] gezeigt.

Aus Abbildung 3.13 geht hervor, dass bei niedrigen Kaliumgehalten durch die Erhöhung der Temperatur eine starke Steigerung des Umsatzgrades möglich ist, wobei die Selektivität zu langkettigen Reaktionsprodukten abnimmt. Dieser Effekt schwächt sich für steigende Kaliumgehalte ab, bei einem Anteil von Kalium von $\omega_K = 12$ at.-% wird sogar ein Umsatzrückgang beobachtet, wohingegen die Selektivität zu langkettigen Kohlenwasserstoffen zunimmt. Dies indiziert die wechselseitige Beeinflussung der beiden Stellgrößen auf die Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichte und die Reaktionskinetik. Bei sehr hohen Kaliumgehalten wird die Adsorption von CO so weit gefördert, dass es zu einer Wasserstofflimitierung kommt. Zusätzliche Temperaturerhöhung fördert die CO-Adsorption, relativ zur H₂-Adsorption, noch zusätzlich, wodurch der Umsatz zurückgeht. Das Produktgemisch besteht dann zu einem größer werdenden Teil aus langkettigen Kohlenwasserstoffen, da durch die stark verringerte Wasserstoffbedeckung terminierende Hydrierungen unwahrscheinlicher werden.

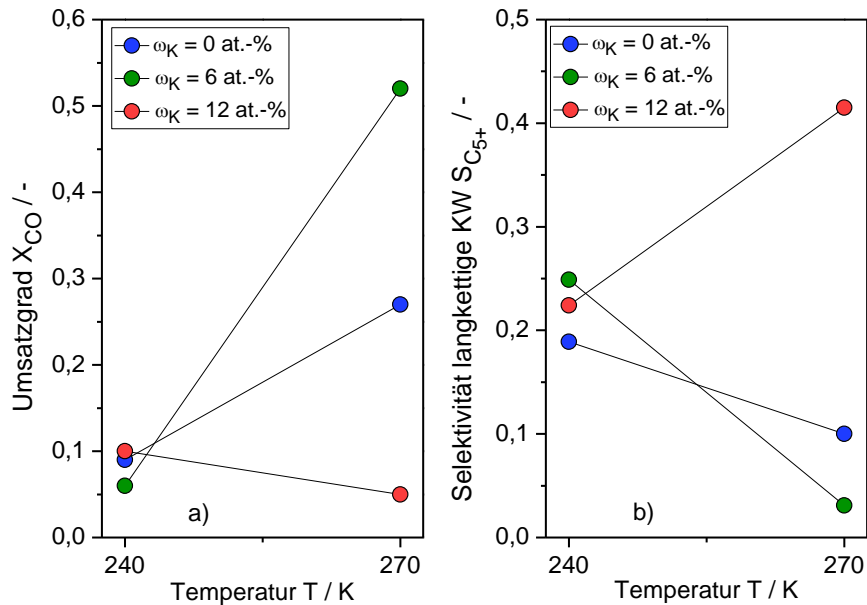


Abbildung 3.13: Veränderung des Einflusses der Temperatur auf den Umsatzgrad und die Selektivität zu langkettigen Kohlenwasserstoffen durch variierte Kaliumgehalte nach [116]

Die vielfältigen Einflüsse der Betriebsbedingungen und Promotorelemente werden im Allgemeinen auf die Primärreaktionen bezogen. Sogenannte Sekundärreaktionen werden dagegen weniger beleuchtet, diese werden im folgenden Kapitel eingeführt.

3.3 Sekundärer Reaktionsablauf und dessen Untersuchung

3.3.1 Sekundärreaktionen

Wie bereits beschrieben lässt sich die Fischer-Tropsch-Reaktion als Polymerisationsreaktion zusammenfassen, in der durch konsequente Addition und Terminierung Kohlenwasserstoffe entstehen. Diese primär gebildeten Reaktionsprodukte können nach erfolgter Desorption von der Katalysatoroberfläche readsorbieren und in Sekundärreaktionen zu sekundären Reaktionsprodukten umgewandelt werden. Belege für die Relevanz dieser Reaktionen wurden bereits von Pichler im Jahre 1967 gefunden, indem Abweichungen von der realen Produktverteilung und der idealen Produktverteilung gemäß dem ASF-Modell aufgezeigt wurden [150]. Davon ausgehend wurden eingehendere Forschungsbemühungen bezüglich der Sekundärreaktionen und der zugehörigen Readsorption unternommen. Ein wichtiges Resultat ist, dass lediglich bestimmte Produktgruppen in Sekundärreaktionen umgewandelt werden können. So wird in der Praxis keine Readsorption von Paraffinen

beobachtet, wohingegen Olefine verstärkt readsorbieren. Dementsprechend ist der Einfluss der Katalysatorbelastung auf das Kettenwachstum gering, wie auch Abbildung 3.12b) zeigt. Die Ursache für die vermehrte Readsorption von Olefinen im Gegensatz zu Paraffinen findet sich im Charakter der Terminationsreaktion. Während diese Reaktion im Falle der 1-Olefine eine β -Eliminierung ist, führt die α -Hydrierung zu Paraffinen. Letztere ist relativ langsam, entsprechend von annähernd irreversiblen Charakter, wodurch die Readsorption von Paraffinen sehr unwahrscheinlich ist [151].

Durch Co-Feed-Experimente mit isotopenmarkierten Oxygenaten konnte gezeigt werden, dass auch diese readsorbieren können [152]. Nach aktuellem Stand wird die Tendenz eines gebildeten Reaktionsproduktes zur Readsorption durch drei Aspekte bestimmt [153]. Demnach existiert eine starke Abhängigkeit von der Adsorptionswärme, welche beispielsweise direkt mit der Kettenlänge und dem Vorhandensein ungesättigter Doppelbindungen korreliert ist. Weiterhin spielt die Löslichkeit in der Flüssigphase, welche die Katalysatoroberfläche während des Betriebs bedeckt, eine entscheidende Rolle. Der wichtigste Parameter, welcher die Readsorptionstendenz beeinflusst, ist demnach die Kohlenstoffzahl j , was zu den bereits beschriebenen charakteristischen Abweichungen der Produktverteilung von der realen ASF-Verteilung führt [6,35,87,154].

Es werden verschiedene Sekundärreaktionen beschrieben. Unter einer Reinsertion oder Inkorporation wird der Start einer neuen Wachstumsspezies oder der Einbau in eine bereits wachsende Kette nach erfolgter Readsorption verstanden. Dies wird vor allem zur Erklärung der Entstehung verzweigter Kohlenwasserstoffe herangezogen. In mehreren Arbeiten werden Reinsertionsreaktionen vor allem für kurzkettige Olefine beschrieben, wobei die Tendenz mit zunehmender Kettenlänge abnimmt [32,155–157]. Eine weitere Gruppe von Sekundärreaktionen sind Hydrierungen, welche sich in einer steigenden Paraffinselektivität äußern. Das Ausmaß ist stark vom Wasserstoffangebot abhängig, weswegen es durch Einstellung erhöhter CO-Partialdrücke möglich ist, sekundäre Hydrierungen zu unterdrücken [158]. Da Kalium die CO-Bedeckung fördert, können auch durch eine entsprechende Promotierung sekundäre Hydrierungen unterdrückt werden [51], wohingegen Kupfer diese fördert. Im Gegensatz zur Reinsertion sind neben Olefinen auch Oxygenate anfällig für sekundäre Hydrierungen [152]. Darüber hinaus sind Isomerisierungen von Primärprodukten möglich, beispielsweise entstehen 2-Olefine aus readsorbierten 1-Olefinen über einen Wasserstoffumlagerungsmechanismus [153,159]. Insbesondere bei Kupfer-promotierten Katalysatoren wurde eine Förderung derartiger Isomerisierungen beobachtet, wohingegen diese von Kalium unterdrückt werden [51]. In anderen Untersuchungen konnte kein direkter Einfluss des Promotors auf den Isomerisierungsgrad gefunden werden [97]. Weiterhin wurden Hinweise darauf gefunden, dass 2-Alkohole zu Iso-Paraffinen und Iso-Olefinen umgesetzt werden können [152]. Ähnlich wie die Primärreaktionen können auch Sekundärreaktionen durch Prozessbedingungen beeinflusst werden. So zeigt sich eine starke Förderung von Sekundärreaktionen bei erhöhten Temperaturen, insbesondere für Katalysatoren, welche initial mit Wasserstoff reduziert wurden [51,160]. Auch die Porosität hat

einen Einfluss, so wurde an kobaltbasierten Katalysatoren gezeigt, dass sich durch möglichst kurze Diffusionswege und eine entsprechend kurze Verweilzeit der Primärprodukte das Ausmaß an Sekundärreaktionen reduzieren lässt [154].

3.3.2 Methoden zur in-situ Charakterisierung

Aus dem vorangegangenen Kapitel geht die zentrale Rolle der Sekundärreaktionen für den gesamten Reaktionsmechanismus und die Produktbildung der Fischer-Tropsch-Synthese, insbesondere an eisenbasierten Katalysatoren, hervor. Sämtliche zu den Sekundärreaktionen gehörenden Prozesse, also die Readsorption der Primärprodukte, die erneute Oberflächenreaktion sowie die Desorption laufen parallel zu den Primärreaktionen ab, sodass am Reaktorausgang lediglich eine Überlagerung aus primär- und Sekundärreaktionen erfasst werden kann. Weiterhin sind Untersuchungen an differentiellen Reaktoren aufgrund der sehr kurzen Bettlängen und der damit verbundenen großen Ein- und Austrittseffekte nur wenig belastbar. Der notwendige Einsatz von Experimentalreaktoren, welche eine in-situ Untersuchung der Fischer-Tropsch-Reaktion ermöglichen, erfolgte bisher nur zur Betrachtung der Katalysatoreigenschaften in Form der aktiven Eisencarbid-Phasen, wobei eine Reihe strukturanalytischer Methoden wie die Mößbauer-Spektroskopie (Mössbauer emission spectroscopy, MES), die Röntgen-Pulverdiffraktometrie (X-ray powder diffraction, XRD) oder mikroskopische Methoden zur Anwendung kamen. Die Eisencarbide weisen eine hohe Ähnlichkeit bezüglich ihrer Kristallstruktur und der zugehörigen Gitterenergien auf, entsprechend ist die Tendenz zur Umwandlung bei Änderung der Umgebungsbedingungen relativ hoch, was eine Analyse mittels konventioneller Methoden erschwert. Bereits in den 1970er Jahren wurden mittels in-situ MES direkte Korrelationen zwischen der carbidischen Zusammensetzung und den katalytischen Eigenschaften eisenbasierter Fischer-Tropsch-Katalysatoren gezogen [161]. Auch die Beeinflussung der initialen Reduktion durch geeignete Reduktionsmittel wurde mittels dieser Methode untersucht [52].

Eine weitere Gruppe von in-situ Methoden basiert auf der Ausnutzung von Streuung und Absorption emittierter Röntgenstrahlung. So konnte beispielsweise mit Röntgen-Feinstruktur-Absorptionsmessungen (X-ray absorption fine structure measurements, XAFS), oder Weitwinkel-Röntgenstreuungs-Messungen (Wide-Angle X-ray scattering analysis, WAXS) der Einfluss von Katalysatorträger und Promotoren auf die Carbidisierung untersucht werden [125,134]. Speziell die Adsorptionseigenschaften der Edukte Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid wurden mittels in-situ Raman-Spektroskopie analysiert, wobei eine Koexistenz von carbidischen und oxidischen Eisenphasen nachgewiesen werden konnte [162]. Bildgebende Methoden zur direkten Abbildung der Katalysatorstruktur unter Betriebsbedingungen wurden ebenfalls entwickelt, womit beispielsweise die durch Sintereffekte hervorgerufene mechanische Degradation unmittelbar beobachtet werden konnte

[163]. Weiterhin ist auf diese Weise mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie die Elementarverteilung zugänglich, was ebenfalls Rückschlüsse auf die Phasenzusammensetzung zulässt [127].

Vor dem Hintergrund der Existenz von Experimentalreaktoren zur in-situ Untersuchung der Katalysatorstruktur ist die Entwicklung eines entsprechenden Systems zur Betrachtung der eigentlichen Produktbildung während des Betriebs ausgesprochen interessant. Bisher bestanden lediglich in der Durchführung von Co-Feed-Experimenten an klassischen Integralreaktoren eingeschränkte Möglichkeiten, die Komplexität des sekundären Reaktionsnetzwerks abzubilden [164,165]. Erste Schritte in der Entwicklung von Experimentalreaktoren zur direkten Untersuchung der Produktbildung einfacher Gasphasenreaktionen wurden unter anderem von der Technischen Universität Hamburg gemacht. Das entwickelte System erlaubt eine orts aufgelöste in-situ Analyse des Gasmischs über der Katalysatorschüttung, beispielsweise über optische Methoden, während des laufenden Betriebes. Auf diese Weise konnte beispielsweise mittels Raman-Spektroskopie die partielle katalytische Oxidation von Methan an Rhodium- und Platin-haltigen Katalysatorsystemen untersucht werden [166]. Abbildung 3.14 zeigt beispielhafte Reaktionsprofile dieser Reaktion in Form der Entwicklung des Stoffmengenstroms als Resultat von Messungen an diesem als Profilreaktor bezeichneten Experimentalaufbau.

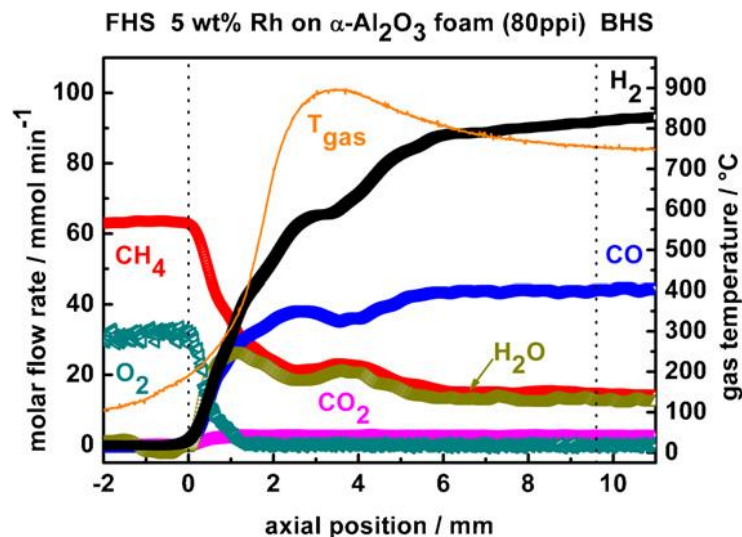


Abbildung 3.14: Ortsaufgelöste Reaktionsprofile zur partiellen katalytischen Methanoxidation [159]

Es zeigt sich, dass auf diese Weise fundamentale Aussagen über die betrachtete Reaktion möglich sind. So kann der Verbrauch von Methan und Sauerstoff sowie die Entstehung von CO und CO₂ nachvollzogen werden. Es können verschiedene Zonen innerhalb der Katalysatorschüttung identifiziert werden, zudem sind durch die zeitliche und örtliche Auflösung der Daten Möglichkeiten zur Parametrierung reaktionskinetischer Modelle

gegeben. Weitere wichtige Reaktionen, welche mittels Profilreaktormessungen analysiert wurden, sind beispielsweise die oxidative Deyhdrierung von Ethan an MoO_3 -, die Oxidation von CO an Platin- sowie die Reformierung von Methan an Nickel-Katalysatoren [167–169]. Allen Reaktionen gemeinsam ist, dass es sich hierbei um reine Gasphasenreaktionen handelt, welche bei moderaten Bedingungen drucklos hohe Umsatzgrade erreichen.

Im Gegensatz dazu handelt es sich bei der Fischer-Tropsch-Reaktion um eine Multi-Phasen-Reaktion, welche bei erhöhtem Druck abläuft. Darüber hinaus sind die Umsatzgrade vergleichsweise niedrig. Entsprechend sind für eine angestrebte Anwendung der Technologie für die Fischer-Tropsch-Synthese Anpassungen des Experimentalaufbaus notwendig, welche im Kapitel 4.3.2 detailliert beschrieben werden.

3.4 Schlussfolgerung und Arbeitsschwerpunkte

Aus den vorangegangenen Darstellungen ergibt sich zunächst die Feststellung, dass eisenbasierte Fischer-Tropsch-Katalysatorsysteme grundsätzlich für die Synthese höherer Alkohole aus Synthesegas eingesetzt werden können. Zu den verschiedenen Aspekten, beispielsweise den Struktur-Wirkungs-Beziehungen, dem Reaktionsmechanismus sowie der Beeinflussung der Produktbildung durch verschiedene Katalysatorzusammensetzungen und Betriebsbedingungen existiert eine Vielzahl experimenteller Studien. Aus den experimentellen Arbeiten geht hervor, dass Sekundärreaktionen, welche gebildete primär gebildete Spezies in sekundäre Reaktionsprodukte umwandeln, einen erheblichen Einfluss auf die Produktbildung haben. Obwohl einige grundsätzliche Tendenzen bezüglich des Ablaufs dieser Sekundärreaktionen hergeleitet werden können, ist ihre genaue Rolle innerhalb des komplexen Reaktionsnetzwerks weitgehend unbekannt. Zudem bestehen bezüglich der Beeinflussung der Sekundärreaktionen im Hinblick auf die Alkoholbildung durch die Betriebsbedingungen Temperatur, Druck und Katalysatorbelastung sowie durch die Promotorelemente Kalium, Kupfer und Molybdän Unklarheiten. Dies begründet sich in dem Umstand, dass die orts aufgelöste, differentielle Betrachtung der Produktbildung in den etablierten integralen Experimentalreaktoren nicht möglich ist. Derartige in-situ Untersuchungen lassen gegenwärtig allenfalls eine Analyse der Katalysatorstruktur während des laufenden Betriebs zu. Für die direkte Beobachtung der Produktbildung stehen aktuell lediglich Experimentalreaktoren zur Verfügung, welche die Untersuchung einfacher Gasphasenreaktionen erlauben.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein solches Messverfahren für die differentielle Untersuchung der Produktbildung an eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysatorsystemen nutzbar zu machen. In einem ersten Schritt erfolgt dabei über Nutzung von Methoden der statistischen Versuchsplanung die Auswahl eines geeigneten Katalysatorsystems, wobei das Ziel darin besteht, mit einem minimierten Experimentalaufwand eine erhöhte Selektivität zu höheren

Alkoholen zu erreichen. Eine erhöhte Ausbeute dieser Produktgruppe, welche sich aus einem erhöhten Umsatzgrad an CO ergibt, ist für die sich anschließende Betrachtung der Sekundärreaktionen von Vorteil. Dies wird durch eine Variation der Betriebsbedingungen Temperatur, Druck und Katalysatorbelastung sowie durch variable Gehalte an den Promotorelementen Kalium, Kupfer und Molybdän erreicht und erfolgt auf Grundlage der Resultate aus vorangegangenen Studien.

Der zweite Teil der Arbeit beschreibt die Entwicklung eines geeigneten Aufbaus zur in-situ Untersuchung der Produktbildung mittels gaschromatographischer Methoden unter Nutzung des Profilreaktors. Dabei werden zunächst grundlegende Aspekte der auf diese Weise aufgenommenen Konzentrationsprofile präsentiert und die Vergleichbarkeit mit katalytischen Versuchen, welche an integralen Festbett-Rohrreaktoren durchgeführt wurden, erörtert.

Im Anschluss werden unter Variation der Betriebsbedingungen und der Promotorelemente die zugehörigen Einflüsse auf die orts aufgelösten Konzentrationsprofile vorgestellt und Schlussfolgerung bezüglich der Beeinflussung der Sekundärreaktionen abgeleitet. Dies bildet die Grundlage für zukünftige detaillierte Betrachtungen der komplexen Kinetik der Fischer-Tropsch-Reaktion.

4 Experimentalaufbau und Methoden

Dieses Kapitel beschreibt die Prinzipien und Vorgehensweisen der im Rahmen dieser Arbeit angewandten experimentellen Techniken, verwendeten Versuchsaufbauten sowie analytischen Methoden. In einem ersten Schritt wird die Synthese der zu untersuchenden eisenbasierten Katalysatoren erläutert. Da sich die eigentlichen katalytisch aktiven Spezies in Form der Eisencarbide erst im Reaktor konstituieren, handelt es sich bei der im Folgenden beschriebenen Synthesevorschrift um die Verfahrensweise zur Herstellung der pulverförmigen Katalysatorvorläufer. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird dieser aber im Folgenden als Katalysator bezeichnet. Das zugrundeliegende Herstellungsverfahren besteht nur aus einer geringen Anzahl an Schritten und erlaubt daher eine reproduzierbare Herstellung größerer Mengen an Pulverkatalysatoren. Die gute Skalierbarkeit macht dieses Verfahren auch für die Umsetzung im großtechnischen Maßstab relevant. An die Erläuterung der Herstellung der Pulverkatalysatoren schließt sich die Beschreibung der Promotierung der Katalysatoren an. In einem nächsten Kapitel wird kurz auf die analytischen Methoden eingegangen, mit denen wichtige Kenngrößen der synthetisierten Katalysatoren bestimmt wurden. Die auf diese Weise hergestellten und charakterisierten Katalysatoren wurden im Anschluss bezüglich ihrer katalytischen Eigenschaften analysiert. Dabei lag der Fokus der an den Integralreaktoren durchgeführten Vorversuche darauf, in Bezug auf die Alkoholbildung optimierte Betriebsbedingungen und Promotorgehalte herauszuarbeiten, um eine aussagekräftige Studie der Sekundärreaktionen der Alkohole, welche sich daran anschloss, durchführen zu können. An diesen Abschnitt schließt sich eine Erläuterung der Methoden der statistischen Versuchsplanung sowie das daraus abgeleitete experimentelle Vorgehen an.

4.1 Katalysatorherstellung und -charakterisierung

Die Präparation der Pulverkatalysatoren erfolgte über eine Fällungssynthese, das entsprechende Verfahren zur Herstellung von Hämatit-Katalysatoren ist in der Literatur hinlänglich beschrieben und wurde daran anknüpfend adaptiert [108]. Grundlage für die Fällungsreaktion bildete hier eine gerührte Lösung von Eisen(III)-nitrat-Nonahydrat ($m(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) \cdot 9 \text{H}_2\text{O} = 217,3 \text{ g}$, Merck KGaA) in Reinstwasser ($m_{\text{H}_2\text{O}} = 442,8 \text{ g}$, $T = 323 \text{ K}$). Als Fällungsmittel diente eine wässrige Ammoniaklösung ($\varphi_{\text{NH}_3} = 0,25$, Carl Roth GmbH & Co. KG). Für die eigentliche Fällungsreaktion wurden Fällungslösung und Fällungsmittel über zwei Tropftrichter unter Rühren ($\bar{\omega} = 200 \text{ rpm}$) in einen Vierhalskolben, in dem $V = 200 \text{ ml}$ Reinstwasser ($T = 343 \text{ K}$) vorlegt waren, dosiert, wobei über die Tropfgeschwindigkeiten ein pH-Wert von $\text{pH} = 9$ eingestellt wurde. Dies erfolgte mittels einer pH-Elektrode (Seven Compact 210, Mettler-Toledo International Inc.). Nach erfolgter

Fällung und anschließendem Rühren ($t = 15 \text{ min}$) wurde der rotbraune Fe_2O_3 -Niederschlag über eine Glasfritte (Por 4) mittels einer Vakuumpumpe abfiltriert und mehrmals mit Reinstwasser gewaschen. Auf diese Weise wurde verbliebener Ammoniak aus dem Filterkuchen entfernt. Im Anschluss wurde dieser in einen Tiegel überführt und im Ofen ($T = 383 \text{ K}$, $\Delta T = 1 \text{ K min}^{-1}$) für $t = 8 \text{ h}$ getrocknet, woran sich eine Kalzinierung ($T = 773 \text{ K}$, $\Delta T = 2 \text{ K min}^{-1}$, $t = 8 \text{ h}$) anschloss. In Abbildung 4.1 ist der Versuchsaufbau der Fällungssynthese gezeigt. Die Bildung der Fe_2O_3 -Phase, ausgehend von $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, beschreibt Gleichung (28). Zur Gewährleistung reproduzierbarer Versuchsergebnisse erfolgte im Siebturm eine Fraktionierung der Partikeldurchmesser des Pulvers auf einen Bereich von $25 \mu\text{m} < d_p < 100 \mu\text{m}$. Dies führte zum Katalysatorvorläufer, wie er in Abbildung 4.2 gezeigt ist.

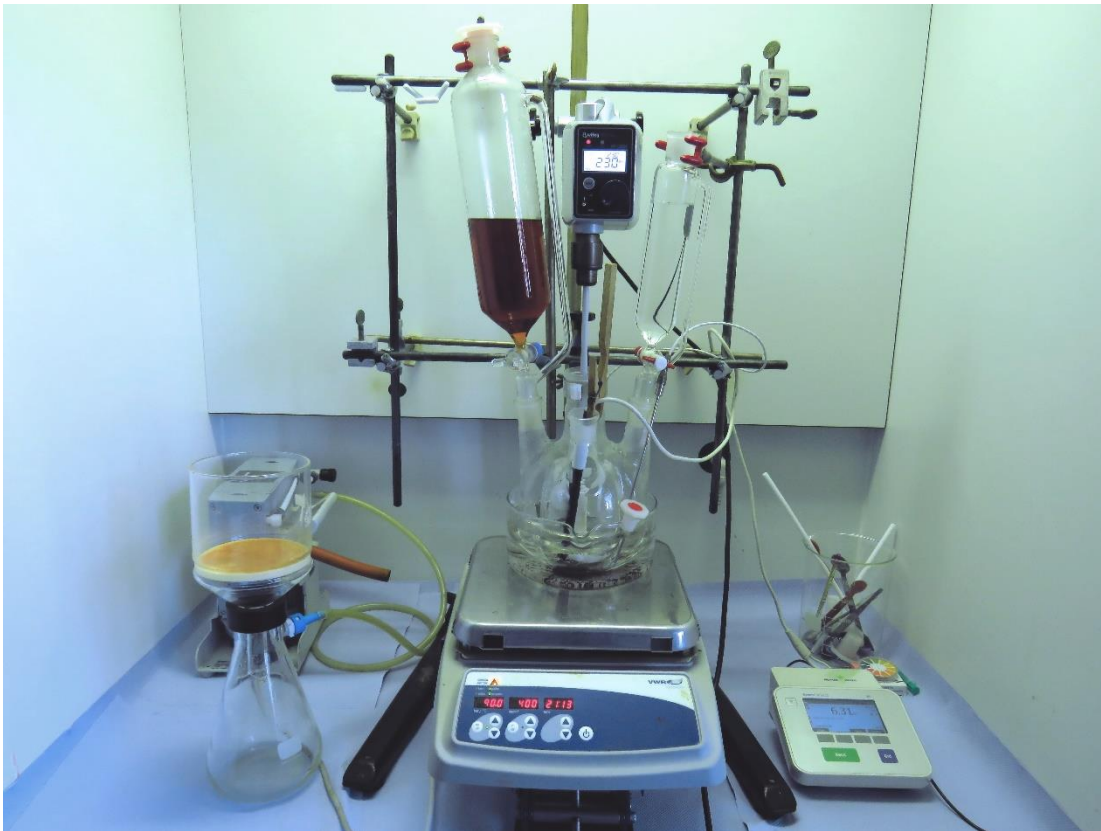
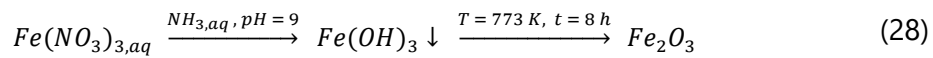


Abbildung 4.1: Versuchsaufbau zur Durchführung der Fällungssynthese



Abbildung 4.2: Filterkuchen und präpariertes Katalysatorpulver

In den folgenden Ausführungen wird die Gesamtheit eines hergestellten Fällungsansatzes als Fällung bezeichnet, Tabelle D3 im Anhang gibt einen Überblick über die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Katalysatorfällungen. Aus einer Fällung wurden verschiedene Katalysatoren gewonnen.

Die Applikation von Promotorelementen erfolgte über das Verfahren der Trockenimprägnierung (engl. Incipient Wetness Impregnation, IWI). Grundlage dieser Methode ist die Applikation von Promotorelementen in gelöster Form auf ein Zielsubstrat wie beispielsweise ein Katalysatorpulver. Zur Gewährleistung einer homogenen Verteilung entsprach die Menge des verwendeten Lösungsmittels dem Kapillarvolumen der Menge an zu promovierendem Pulver, weswegen das Volumen des Lösungsmittels Reinstwasser im Vorfeld mit einem Wasseraufnahmetest zu bestimmen war. Zur eigentlichen Promotierung wurde eine Lösung eines Promotorsalzes in entsprechender Konzentration mittels einer Spritze auf das Pulver aufgetropft. Dieses wurde innerhalb eines rotierenden Glaskolbens in kontinuierliche Bewegung versetzt, um eine homogene Verteilung des applizierten Promotors zu gewährleisten. Als Promotorsalze wurden Kalium(I)-nitrat ($\text{K}(\text{NO}_3)_3$) für Kalium, Kupfer(II)-nitrat-hexahydrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) für den Kupferpromotor und Ammoniummolybdat ($(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$) für den Molybdänpromotor verwendet.

Zur Entfernung der in den Promotorsalzen enthaltenen Nitrat- (NO_3^-) und Ammoniumionen (NH_4^+) sowie des Lösungsmittels wurde im Nachhinein eine erneute Kalzinierung bei $T = 773 \text{ K}$ bei $\Delta T = 2 \text{ K min}^{-1}$ für $t = 8 \text{ h}$ durchgeführt. Aufgrund einer Ausfällung schwerlöslicher Molybdän-Nitrate war eine einstufige simultane Promotierung von Kalium beziehungsweise Kupfer und Molybdän nicht möglich und musste zweistufig erfolgen.

4.2 Katalysatorcharakterisierung

Im Hinblick auf eine ausreichende Reproduzierbarkeit der durchgeführten Katalysatorversuche war eine umfangreiche Charakterisierung der hergestellten Katalysatorvorläufer-Pulver von entscheidender Bedeutung. Dabei war zunächst die spezifische innere Oberfläche der Katalysatorvorläufer relevant. Da die sich daraus ergebende katalytisch aktive Oberfläche des Katalysators einen starken Einfluss auf den Umsatzgrad hat, kann durch analytische Erfassung dieses Parameters mittels Stickstoff-Physisorptionsmessungen der zugehörige Einfluss auf das katalytische Verhalten abgeschätzt werden. Darüber hinaus ist die chemische Zusammensetzung der Katalysatorvorläufer relevant. Dies betrifft insbesondere die promotierten Systeme, die jeweiligen Promotorgehalte können mit der Methode der optischen Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) verifiziert werden. Auch die Verteilung der applizierten Promotoren an der Oberfläche der Partikel der pulverförmigen Katalysatorvorläufer ist von Interesse. Dies erfolgte mittels der Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FESEM).

Spezifische Oberfläche mittels Stickstoff-Physisorptionsmessung

Die spezifische Oberfläche ist definiert als die Fläche der physikalisch zugänglichen Phasengrenzen eines Feststoffs, normiert auf dessen Masse. Entsprechend groß ist auch der Zusammenhang dieses Parameters mit der katalytisch aktiven Oberfläche und daraus häufig resultierend mit dem Umsatzgrad und der Produktselektivität. Zur Gewährleistung der Reproduzierbarkeit der durchgeführten Versuche wurde für jede hergestellte Fällung die spezifische Oberfläche durch Aufnahme einer Gasadsorptions-Desorption-Isotherme nach dem Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller bestimmt. Im Detail wird dazu die Probe durch Erhitzen auf $T = 378 \text{ K}$ im Vakuum ausgeheizt, um etwaige adsorbierte Bestandteile von der Oberfläche zu entfernen. Nach Abkühlen auf $T = 77 \text{ K}$ wird bei konstant steigendem Druck Stickstoff appliziert, was zur Bedeckung der Oberfläche mit Stickstoff führt. Aus dem registrierten Druckverlauf lässt sich die Stoffmenge an adsorbiertem Stickstoff berechnen, was zur spezifischen Oberfläche führt. Da für die hier durchgeführten Untersuchungen weiterführende Daten, beispielsweise zur Porenradienverteilung nicht relevant waren, genügte die Messung einer Fünfpunkt-Isotherme mit fünf detektierten Punkten des Druckverlaufes.

Chemische Zusammensetzung

Das Wissen um die chemische Zusammensetzung im Hinblick auf die in einem Katalysator enthaltenen chemischen Elemente ist notwendig, um den Erfolg einer durchgeführten Synthese in Bezug auf die gewünschten Promotorgehalte beurteilen zu können. Gleichzeitig kann auf diese Weise die Anwesenheit von unerwünschten Elementen, welche die katalytische Aktivität der Eisenkatalysatoren beeinflussen können, ausgeschlossen werden.

Zur integralen Analyse der Elementarzusammensetzung einer Probe kam die Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma zum Einsatz. Das Prinzip dieses Messverfahrens ist die Anregung der Valenzelektronen einer Probe in einem Argon-Plasma, bei Relaxation in den Grundzustand wird charakteristische Strahlung emittiert und entsprechend detektiert, was einen Zugang zur integralen Elementarzusammensetzung einer Probe bietet. Die in das Plasma eingegebene Flüssigprobe musste zuvor durch geeignete Verfahren präpariert werden. So wurden im konkreten Fall die Hämatit-haltigen Katalysatorvorläufer-Pulver mittels Mikrowellendruckaufschluss in Lösung gebracht. Auf diese Weise konnten die theoretisch enthaltenen Massen an Elementen mit den realen Zusammensetzungen abgeglichen werden. Die Analyse mittels ICP-OES erfolgte in einem Optima 4300 DV (PerkinElmer, Inc.).

Verteilung der applizierten Promotoren und Oberflächenstruktur

Die Einstellung einer konstanten Oberflächenstruktur ist ein wichtiger Indikator für eine gleichbleibende Qualität der hergestellten Pulverproben. Dazu kam die Feldemissions-Rasterelektronenmikroskopie (FESEM) zum Einsatz. Grundprinzip dieser Messmethode ist die Emission von Elektronen nach Anregung einer Probe mit einer Primärelektronenquelle. Dabei handelt es sich zum einen um sogenannte Sekundärelektronen, welche aus den obersten Probenschichten re-emittiert und detektiert werden. Die Energie der Sekundärelektronen hängt direkt vom Winkel der ausgehenden Oberflächenregion ab. Dadurch ergibt sich ein topographischer Kontrast, welcher Rückschlüsse auf die morphologische Struktur der Oberfläche zulässt. Eine weitere Spezies re-emittierter Elektronen sind die Rückstreuelektronen. Deren Intensität steht in direktem Zusammenhang zum Molekulargewicht des betreffenden Elements. Damit besteht durch die Detektion der Sekundärelektronen, beispielsweise über einen AsB-Detektor (Angle selective backscatter detector) ein Zugang zu einem Materialkontrast bezüglich der Elementarzusammensetzung der Oberfläche. Daher entsprechen Gebiete unterschiedlicher Komposition Regionen verschieden starker Färbung im Rückstreuelektronenbild.

Im Vorfeld mussten die Hämatit-haltigen Proben aufgrund ihrer isolierenden Eigenschaften mit einem geeigneten Leitagens, konkret mit Graphit, bedampft werden. Im Anschluss

erfolgte die Anregung mit Primärelektronen sowie die Detektion der Sekundär- und Rückstreuielektronen mittels eines Gemini Nvision 40 (Carl Zeiss SMT GmbH).

Mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) existiert eine weitere Methode zur chemischen Analyse. Im Detail können mit diesem Verfahren die durch die primäre elektronische Anregung induzierten sekundär emittierten Röntgenstrahlen analysiert werden, was Rückschlüsse auf die Elementarzusammensetzung der Katalysatoroberfläche erlaubt. Im Gegensatz zur Analyse der Rückstreuielektronen basierte diese Methode allerdings auf der Untersuchung der durch einen primären Elektronenstrahl angeregten sekundären, elementspezifischen Röntgenstrahlung.

4.3 Katalytische und reaktionstechnische Untersuchungen

Die Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der Fischer-Tropsch-Katalysatoren erfolgte in einem Festbettreaktor in einem Katalysator-teststand. Unter diesem Begriff wird eine verfahrenstechnische Anlage im Labormaßstab verstanden, mittels derer in einem geeigneten Reaktor definierte Reaktionsbedingungen eingestellt werden können, um die zu untersuchende Reaktion zu analysieren. Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Katalysator-testständen handelte es sich um teilautomatisierte Anlagen, welche einen Dauerbetrieb unter Berücksichtigung sicherheitstechnischer Vorkehrungen sowie eine Kontrolle der Prozessbedingungen über eine Rezeptsteuerung erlaubten. Diese Versuchsaufbauten dienten dazu, die Vorversuche für die Untersuchung der Sekundärreaktionen der höheren Alkohole durchzuführen. Ziel der Vorversuche war es dabei, in Bezug auf die Alkoholbildung optimierte Betriebsbedingungen und Promotorgehalte der Katalysatoren zu identifizieren, um darauf aufbauend die Untersuchungen zu den orts aufgelösten Reaktionsprofilen durchführen zu können. Diese Vorversuche erfolgten in einem integralen Rohrreaktor, der zugehörige Experimentalaufbau wird in Kapitel 4.3.1 beschrieben. Aufgrund der großen Anzahl an Katalysatorproben der Vorversuche kamen zwei Katalysator-teststände zum Einsatz. Bei der ersten Anlage handelte es sich um einen kommerziell konstruierten und angefertigten Teststand, der zweite wurde nach dessen Vorbild aufgebaut und automatisiert. Dementsprechend stimmten die grundsätzlichen baulichen Merkmale sowie die Komponenten überein und werden im Folgenden stellvertretend für beide Anlagen beschrieben. Kapitel 4.3.2 erläutert anschließend die Versuchsdurchführung der Profilreaktormessungen. Dies erfolgte unter Ausnutzung der Peripherie und analytischen Ausstattung des kommerziell konstruierten Teststandes, welche an die Anforderungen der orts aufgelösten Profilmessungen angepasst wurden, welche in Kapitel 4.3.2 beschrieben ist.

4.3.1 Untersuchungen am Integral-Rohrreaktor

In Abbildung 4.3 ist der prinzipielle Aufbau der verwendeten Teststände zur reaktionstechnischen Katalysatoruntersuchung der Fischer-Tropsch-Reaktion dargestellt, an welchen die Vorversuche zur eigentlichen Untersuchung der Sekundärreaktionen der Alkohole durchgeführt wurden, gezeigt.

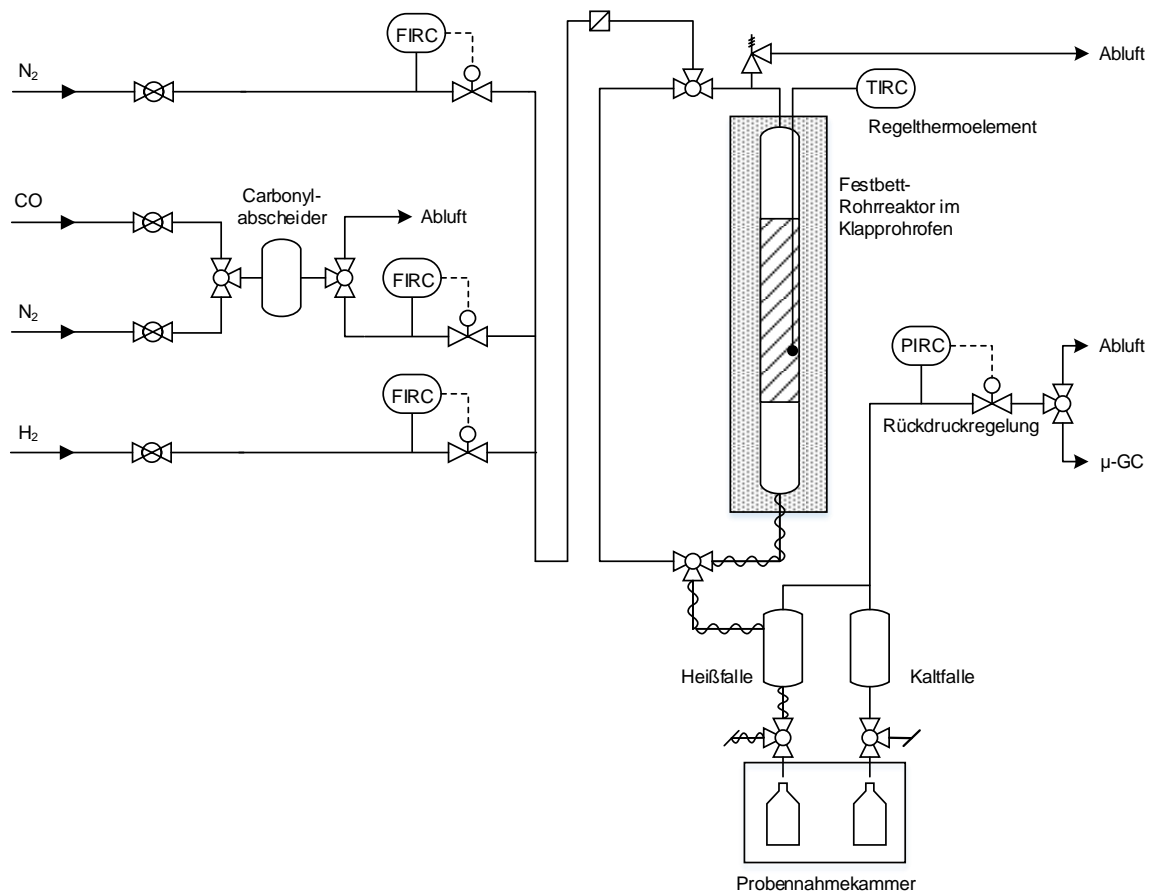


Abbildung 4.3: Vereinfachtes Fließschema einer Fischer-Tropsch-Anlage im Labormaßstab

Den zentralen Teil der Versuchsanlage stellte der Festbett-Rohrreaktor dar, die umgebende Peripherie diente einerseits der Bereitstellung der gasförmigen Edukte und andererseits zur Auftrennung des gebildeten Produktgemischs sowie zu dessen Analyse. Die Dosierung der Eduktgase H_2 , CO sowie des zur Analytik notwendigen Gases N_2 , dessen Rolle in Kapitel 4.4 erläutert wird, erfolgte über thermische Massendurchflussregler (engl. Mass flow controller, MFC), mittels derer es möglich war, einen innerhalb des jeweiligen Auslegungsbereichs eingestellten Volumenstrom mit einer Genauigkeit von $\Delta\dot{V}_{rel} < 1\%$ zu dosieren. Die Gase wurden dabei aus Druckgasflaschen entnommen, die Reinheit der be-

reitgestellten Gase ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Aus der Variation den Betriebsdrucks im Rahmen der Vorversuche ergab sich die Notwendigkeit, die Vordrücke der Gasversorgung anzupassen. Dies begründet sich in der zur korrekten Dosierung benötigten Einstellung eines Vordruckes von mindestens $\Delta p = 1 \text{ MPa}$ oberhalb des eigentlichen Anlagendrucks.

Tabelle 4.1: Reinheiten der bereitgestellten Betriebsgase

Betriebsgas	Vordruck $p_0 = 3 \text{ MPa}$	Vordruck $p_0 = 4,5 \text{ MPa}$
Stickstoff N_2	Flasche ($V = 50 \text{ l}$), Linde, 99,999 %	Flasche ($V = 50 \text{ l}$), Linde, 99,999 %
Kohlenstoffmonoxid CO	Flaschenbündel, Air Liquide, 99,5 %	Flaschenbündel, Air Liquide, 99,5 %
Wasserstoff N_2	Tank, Linde, 99,999 %	Flasche ($V = 50 \text{ l}$), Linde, 99,999 %

Während H_2 und N_2 in der bereitgestellten Form direkt als Eduktgase eingesetzt werden konnten, war im Vorfeld die Aufreinigung des eingesetzten CO notwendig. Dazu wurde das CO über vor der Dosierung über eine Carbonylfalle, einen mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pellets gefüllten Edelstahlbehälter ($V = 1 \text{ l}$), geleitet. Auf diese Weise wurden gegebenenfalls enthaltene Metallcarbonyle adsorptiv entfernt. Diese konnten unter Umständen durch Reaktion des eingesetzten CO mit den Edelstahlkomponenten der Gasflaschen sowie der Rohrleitungen gebildet haben und als Katalysatorgift wirken können. Wie bereits erwähnt wurde neben den Reaktanden H_2 und CO zusätzlich N_2 , dessen Relevanz für die Produktanalytik in Kapitel 4.4 erläutert ist, eingesetzt.

Die Rohrleitungsstrecke zwischen der Gasdosierung und dem eigentlichen Reaktor wird als Mischstrecke bezeichnet, ein darin eingebrachter Filter diente der zusätzlichen Homogenisierung des Gasmischs. Das durchmischte, ungeheizte Synthesegas trat im Anschluss in den Reaktor ein. Der detaillierte Aufbau der verwendeten Festbett-Rohrreaktoren inklusive Schüttung ist in Abbildung 4.4 gezeigt.

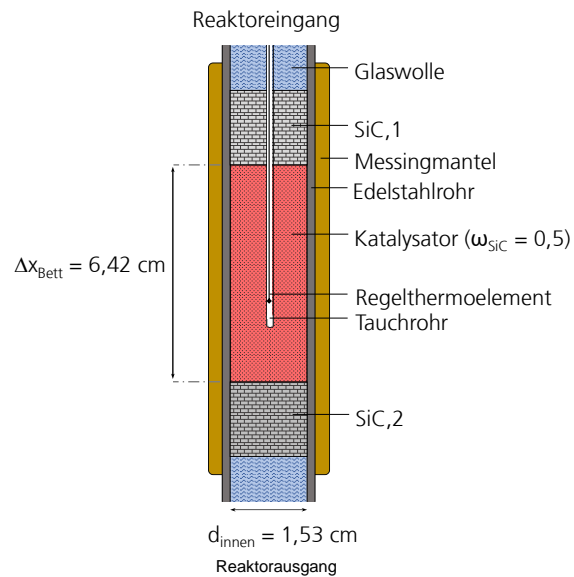


Abbildung 4.4: Schüttungsprofil des Festbett-Rohrreaktors

Nach dem Eintritt in den Reaktor durchströmte das Gasgemisch zunächst eine chemisch inerte Schicht aus Siliciumcarbid ($\Delta x_{\text{SiC},1} = 12,27 \text{ cm}$), welche in erster Linie dem Aufheizen des Produktgemischs diente. Beim Durchströmen der sich anschließenden Katalysatorschicht kam es anschließend zur Reaktion, bei der ein Teil des Eduktgemischs in die Reaktionsprodukte umgesetzt wurde. Zur verbesserten Abfuhr freiwerdender Reaktionswärme war die Katalysatorschicht im Massenverhältnis 1:1 mit weiterem SiC verdünnt. An die Katalysatorschicht schloss sich eine zusätzliche Schicht SiC ($\Delta x_{\text{SiC},2} = 10,65 \text{ cm}$) an, weiterhin war zur mechanischen Fixierung der Pulverschüttung sowohl am Reaktorkopf als auch am Reaktorausgang etwas Glaswolle eingebracht. Innerhalb der Katalysatorschüttung war ein Thermoelement vom Typ N in einem Tauchrohr platziert, mit welchem die Temperatur in der Schüttung gemessen wurde. Durch die Beweglichkeit in axialer Richtung war auch die Aufnahme von Temperaturprofilen möglich. Beispielhafte Temperaturprofile der Versuchsstände im leeren Rohr sowie während laufendem Reaktionsbetrieb sind in Abbildung 4.5 gezeigt.

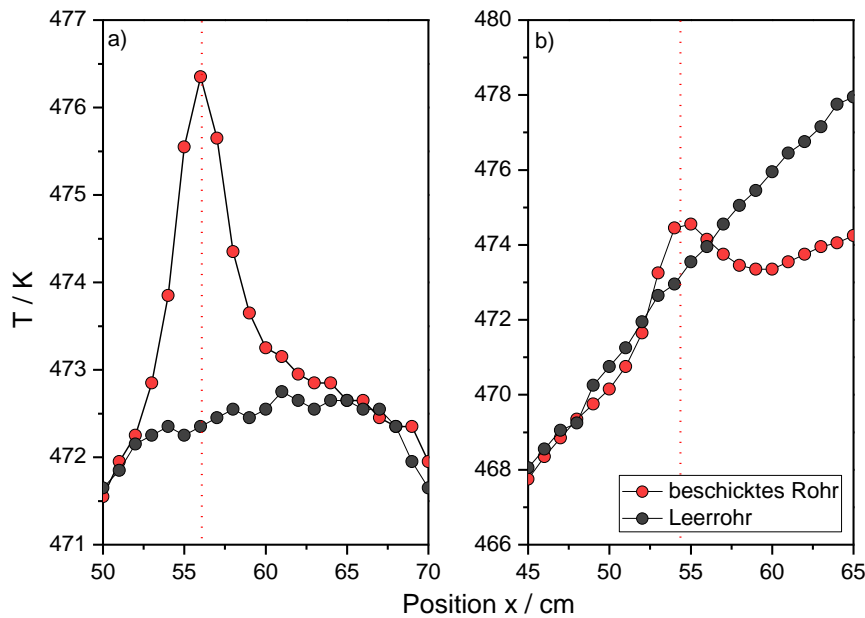


Abbildung 4.5: Temperaturprofile für die Reaktoren der beiden verwendeten Katalysatororteststände im durchströmten leeren Rohr sowie während des Reaktionsbetriebs mit Katalysator

Die Tatsache, dass sich die Temperaturregelung der Öfen der beiden Teststände leicht unterschied, sorgte dafür, dass das durchströmte Leerrohr im ersten Fall eine konstante Temperatur aufwies, wohingegen es im zweiten Fall einen Temperaturgradienten zeigte. Für den Fall des Reaktionsbetriebs mit Katalysator ist für beide Fälle eine Lokalisierung der katalytisch aktivsten Stelle in Form eines lokalen Temperaturmaximums möglich. Auf diese Weise konnte sichergestellt werden, dass die Regelung der Reaktortemperatur immer auf den Punkt der höchsten Temperatur innerhalb der Katalysatorschüttung erfolgte, sodass in beiden Fällen eine vergleichbare Reaktionstemperatur gewährleistet werden konnte.

Das Reaktorrohr wies eine Gesamtlänge von $\Delta x_{\text{Rohr}} = 510 \text{ mm}$ auf, der Innendurchmesser betrug $\Delta x_{\text{Rohr}} = 15,3 \text{ mm}$. Das Reaktorrohr war in einem Klapprohrfenster platziert, eine gleichmäßige Wärmeübertragung von der Ofenwandung zum Metallkörper des Reaktors wurde durch eine Ummantelung mit Messing gewährleistet. Gemäß Abbildung 4.3 bestand die Möglichkeit, den gesamten Reaktor zu umgehen, wodurch beispielsweise während des Betriebs eine Spülung der Rohrleitungen vorgenommen werden konnte. Der Bereich unterhalb des Reaktors war dadurch gekennzeichnet, dass sowohl nicht umgesetztes Reaktandengemisch als auch Reaktionsprodukte, welche bei Reaktionsbedingungen in gasförmiger und flüssiger Form vorlagen, in den Rohrleitungen transportiert wurden. Dementsprechend war eine Beheizung der Rohrleitungen notwendig, da andernfalls langkettige Kohlenwasserstoffe in fester Form die Leitungen verstopft hätten. Die Abtrennung dieser langkettigen Verbindungen erfolgte in einer Heißfalle. Dabei handelte es sich um einen auf $T = 453 \text{ K}$ temperierten Edelstahlbehälter ($V = 1 \text{ l}$), in welchen das Produktgemisch über ein Tauchrohr geleitet wurde. Flüssige, langkettige Bestandteile

verblieben in der Heißfalle, wohingegen kurzkettigere, bei den entsprechenden Bedingungen in gasförmiger Form vorliegende Verbindungen weitertransportiert wurden. Nach einer Abkühlung auf $T = 273 \text{ K}$ erfolgte in einem weiteren Behälter ($V = 1 \text{ l}$) die Abtrennung kurzkettigerer Bestandteile nach einem vergleichbaren Prinzip. Lediglich sehr kurzkettige Verbindungen im Bereich bis zu einer Kohlenstoffzahl von $j = 10$ verblieben in der Gasphase und passierten diese zweite Abtrennungsstufe. Die beiden Fallen konnten separat voneinander über 3/2-Wegehähne entleert werden, das dabei austretende gasförmige Gemisch wurde in der zugehörigen Probenahmekammer über eine installierte Absaugung in die Abluft geleitet. An die beiden Fallen schloss sich die Rückdruckregelung an, welche einen konstanten Anlagendruck gewährleistete. Im Anschluss wurden die gebildeten gasförmigen Komponenten mittels on-line Gaschromatographie untersucht. Sicherheitstechnische Einrichtungen umfassten verbaute Sensoren für H_2 und CO sowie eine Temperaturüberwachung des Abgasstroms.

Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung lässt sich in verschiedene Teilbereiche unterteilen, welche in Abbildung 4.6 schematisch dargestellt sind.

In einem ersten Schritt erfolgte die Beschickung des Reaktors in der beschriebenen Art und Weise, wobei die Beschickung ausgehend von der Reaktorunterseite erfolgte. Die Masse des Katalysators betrug in einem Standardversuch $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 6,7906 \text{ g}$, was unter Berücksichtigung der Verdünnung mit SiC einer Gesamtbettlänge von $\Delta x_{\text{Bett}} = 6,42 \text{ cm}$ entsprach.

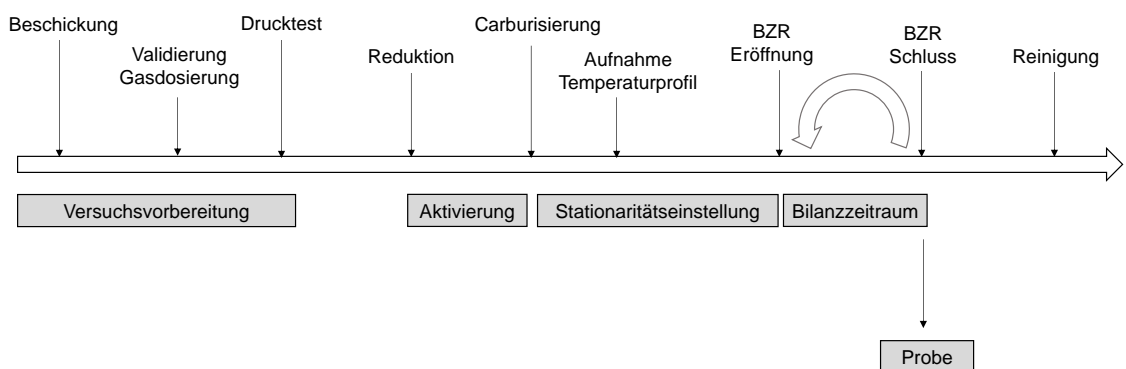


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Teilschritte der Versuchsdurchführung, mit der Eröffnung und Schließung einzelner Bilanzzeiträume (BZR) als zentralem Element

Die Dosierleistung der Massendurchflussregler war von einer Reihe externer Faktoren wie beispielsweise dem Vordruck der zuführenden Gasleitungen abhängig, weswegen sie vor jedem neuen Versuch validiert und die eingestellten Ströme auf die Differenz zum real dosierten Volumenstrom an jeweiligem Gas abgestimmt werden mussten. Dazu wurde ein geeignetes Volumenstrommessgerät (Drycal Defender 530+, MesaLabs, Inc.) verwendet. Weiterhin musste die Anlage zur Gewährleistung eines genügenden Bilanzschlusses sowie aus Sicherheitsgründen in einen druckdichten Zustand versetzt werden, weswegen vor jedem Versuch ein Drucktest mit N_2 durchgeführt werden musste. Der dabei verwendete Testdruck war um einen Betrag von $\Delta p = 1 \text{ MPa}$ gegenüber dem Versuchsdruck erhöht. Als Qualitätskriterium wurde ein maximaler Druckabfall von $\Delta p < 0,001 \text{ MPa}$ über eine Dauer von $t = 30 \text{ min}$ festgelegt.

An die Versuchsvorbereitung schloss sich die eigentliche Versuchsdurchführung an. Zur initialen Aktivierung des Katalysators wurde dieser zunächst nach einer festgelegten Routine reduziert. Dies erfolgte unter einer wasserstoffhaltigen Stickstoffatmosphäre ($H_2:N_2 = 1:9$) bei einer festgelegten Belastung von $\Psi_{\text{red}} = 0,15 \text{ ml g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ über einen Zeitraum von $t = 10 \text{ h}$ bei $p = 0,1 \text{ MPa}$ und $T = 673 \text{ K}$. Zur Gewährleistung reproduzierbarer Bedingungen war im Anschluss ein Spülen mit N_2 für $t = 5 \text{ h}$ notwendig. Danach erfolgte unter Druckerhöhung auf den Betriebsdruck die Dosierung des Synthesegases, was zur Ausbildung der katalytisch aktiven Phasen führte. Dabei entsprach die Menge an beaufschlagtem Synthesegas, die eingestellten Temperaturen sowie der Betriebsdruck den finalen Betriebsbedingungen des jeweiligen Versuchs. Zur Gewährleistung reproduzierbarer Betriebsbedingungen im Sinne einer gleichbleibenden Temperaturregelung war weiterhin das Identifizieren des Punkts der höchsten Temperatur innerhalb der Schüttung mittels eines aufgenommenen Temperaturprofils notwendig. Dazu wurde bei deaktivierter Temperaturregelung die lokale Temperatur mittels des zentralen Thermoelements gemessen.

Im weiteren Verlauf wurde die on-line Gasanalytik zugeschaltet, mit welcher die Zusammensetzung der Gasphase in definierten Zeiträumen gemessen wurde. Die Messung einer konstanten Zusammensetzung der analysierten Gasphase zeigte das Erreichen eines stationären Betriebspunktes an, wobei als Kriterium eine maximale Variabilität bezüglich der Volumengehaltes einer Komponente von $\Delta \varphi_{\text{max}} = 5 \%$ festgelegt wurde. An diesem Punkt konnte durch Entnahme der in der Heiß- und Kaltfalle angereicherten Produktphasen ein Bilanzzeitraum (BZR) eröffnet werden. Innerhalb dieses Zeitraums wurde weiterhin die Gasphase on-line analysiert, gleichzeitig sammelten sich in den Fallen flüssige und feste Reaktionsprodukte an. Das Ende des Bilanzzeitraums wurde durch erneutes Entleeren der Fallen definiert, die entnommenen Flüssig- und Wachsproben wurden im Nachhinein extern mittels off-line Gaschromatographie analysiert. Dabei wurden auch die Massen an entnommener Flüssig- und Wachsprobe erfasst. Im Folgenden konnten die Betriebsbedingungen verändert und nach Einstellung stationärer Bedingungen weitere Bilanzzeiträume angefahren

ren werden. Den Abschluss einer jeden Versuchsreihe bildete ein Herunterfahren der Anlage durch Entspannung auf Betriebsdruck, Abkühlen und Spülen mit N_2 sowie durch Säubern des Reaktors.

4.3.2 Aufnahme von Konzentrationsprofilen

Experimentalaufbau

Zur Aufnahme von orts aufgelösten Konzentrationsprofilen kam ein neuartiger Experimentalreaktor (Compact Profile Reactor, CPR) zum Einsatz, dessen Außenansicht in Abbildung 4.7 gezeigt ist.



Abbildung 4.7: Außenansicht des verwendeten Profilreaktors

Über zwei Klappen war ein Öffnen des äußeren Gehäuses möglich, wodurch die Möglichkeit bestand gezielt Modifikationen am eigentlichen Rohrreaktor sowie den zugehörigen Leitungen vorzunehmen. Der innere Aufbau des Gerätes ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

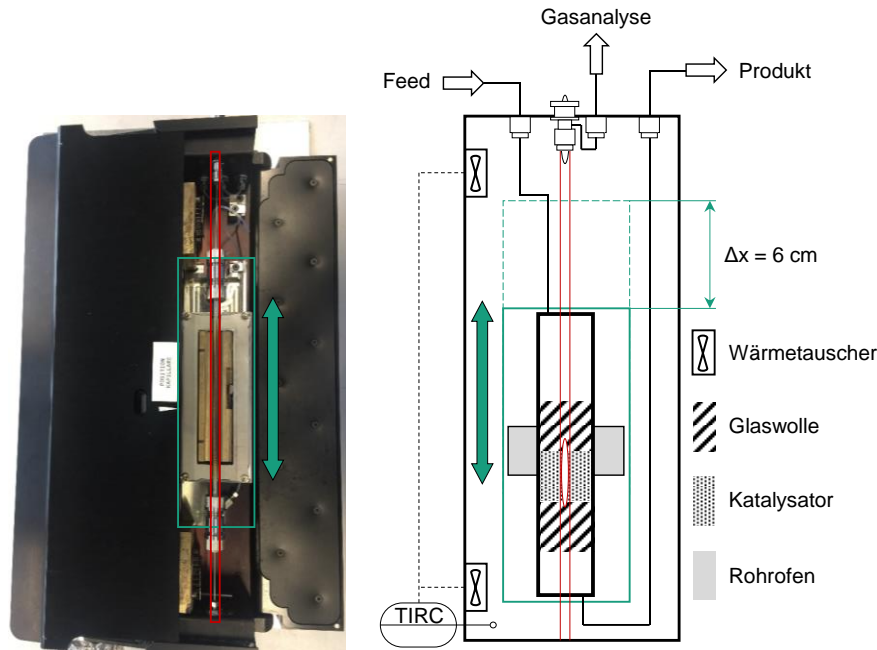


Abbildung 4.8: Innenansicht des Profilreaktors und schematischer Aufbau

Kernstück des Gerätes zur Messung von orts aufgelösten Reaktionsprofilen war ein Rohrreaktor, bestehend aus einem Edelstahlrohr ($\Delta x_i = 4 \text{ mm}$, $\Delta x = 250 \text{ mm}$). Über die Eduktleitung (Feed) gelangte das Reaktandengemisch in den oberen Bereich des Reaktors. Innerhalb des Reaktors fand die Fischer-Tropsch-Reaktion statt und analog zum konventionellen Betrieb wurden die gebildeten Reaktionsprodukte über eine beheizte Produktleitung abgeführt. Die eigentliche Katalysatorschüttung wurde durch Glaswolle an der gewünschten Position gehalten. Innerhalb des Gehäuses waren die Leitungen über druck- und temperaturstabile Schläuche aus PTFE realisiert. Zur lokalen Entnahme gasförmiger Probe war die Katalysatorschüttung von einer zentral positionierten Edelstahlkapillare ($\Delta x_i = 0,5 \text{ mm}$) durchzogen, welche an der Stelle, wo die Probe entnommen werden sollte, vier radial angeordnete Bohrungen ($\Delta x = 25 \text{ }\mu\text{m}$) aufwies. Über diese Öffnung konnte Gasphase in die separate Probenleitung entweichen. Die Möglichkeit der Aufnahme von Konzentrationsprofilen ergab sich aus dem Umstand, dass der gesamte Reaktorblock, bestehend aus dem Reaktorrohr sowie der umgebenden Heizeinheit, entlang der innerhalb des Gehäuses fixierten Kapillare bewegt werden konnte. Dadurch konnte ein Bereich von $\Delta x = 60 \text{ mm}$ in einer größtmöglichen Auflösung von $\Delta x = 0,01 \text{ mm}$ analysiert werden. Am oberen Ende war die Kapillare über eine Spannvorrichtung derart stabilisiert, dass sie trotz des geringen Durchmessers während der Messung stabil blieb, die Abdichtung an der Grenze zu den beweglichen Bauteilen erfolgte durch Septen. Weiterhin bestand die Möglichkeit, die Temperatur im Inneren der Kapillare durch ein eingebrachtes Thermoelement vom Typ K zu messen. Eine

Temperierung des Gehäuseinneren wurde durch zwei installierte Heizeinheiten ermöglicht, über welche eine Maximaltemperatur von $T = 403 \text{ K}$ erreicht werden konnte.

Aus der kompakten Bauform des Gerätes einerseits und der hohen Temperaturen in Gehäuse und Reaktor ergaben sich entsprechende Anforderungen an die Kühlung. Aus baulichen Gründen konnte die vorgesehene Struktur für eine Kühlung mit Wasser nicht genutzt werden, aus diesem Grund wurde das Gehäuse durch mehrere an der Außenseite positionierte Ventilatoren gekühlt. Die Ansteuerung des Gerätes erfolgte über ein externes Steuergerät, welches nicht nur die Einstellung gewünschter Positionen zur Probennahme erlaubte, sondern auch über eine Rezeptsteuerung zum teilautomatisierten Betrieb verfügte.

Der Betrieb des Profilreaktors unter Bereitstellung der Eduktgase, der Peripherie zur Separation der Produktphasen, sowie die instrumentelle Analytik in Form der Gaschromatographie erfolgte unter Ausnutzung der vorhandenen Infrastruktur des in Kapitel 4.3.1 bereits beschriebenen Katalysatorteststands. Dabei wurde der üblicherweise verwendete Festbettreaktor entnommen und an der entsprechenden Stelle das in Abbildung 4.7 dargestellte Gerät verbaut. Dies ist in Abbildung 4.9 schematisch gezeigt.

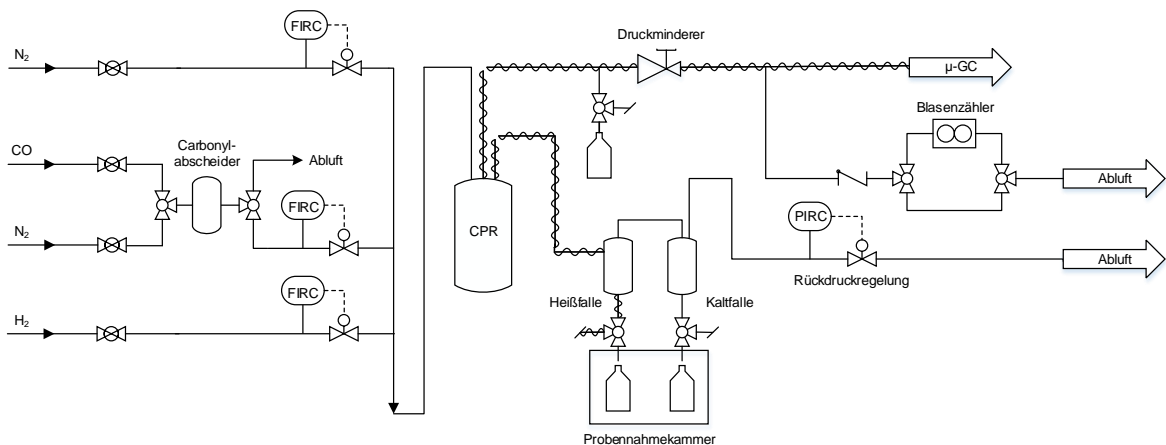


Abbildung 4.9: Fließschema des zum Zwecke des Profilreaktorbetriebs modifizierten Katalysatorteststands, der mit „CPR“ indizierte Bereich repräsentiert den gesamten Profilreaktor inklusive Gehäuse, ohne den inneren Aufbau näher zu beschreiben

Der Aufbau der Gasdosierung mit den entsprechenden Komponenten war identisch mit dem Aufbau zur Untersuchung von Reaktionen im Festbett-Rohrreaktor. Im Unterschied zum konventionellen Betrieb existierten allerdings zwei Produktleitungen. Die erste Produktleitung diente dazu, in gasförmiger Form entnommene Probe zur gaschromatographischen Analyse zu leiten. Die genaue Funktionsweise der ortsaufgelösten Probennahme

wird weiter unten beschrieben. Die entnommene Gasprobe enthielt zunächst bei entsprechender Temperatur in der beheizten Produktleitung sowie Betriebsdruck unter Umständen höhersiedende Verbindungen, welche über eine vorgeschaltete Kondensatabnahme entfernt werden konnten. Über einen Druckminderer wurde das Produktgemisch auf Umgebungsdruck entspannt und zum Gaschromatographen weitergeleitet. Der Druckminderer diente gleichzeitig zur Kontrolle des austretenden Volumenstroms. Dieser Sachverhalt wird im folgenden Kapitel genauer erläutert. Eine Möglichkeit zur Kontrolle der Stärke des austretenden Volumenstroms bestand in Form eines hinter dem Druckminderer angebrachten kalibrierten Blasenzählers. Analog zum Normalbetrieb existierte weiterhin eine beheizte Probenleitung am Reaktorausgang, über welche gasförmige und flüssige Reaktionsprodukte abgeleitet wurden. Die nachgeschaltete Auftrennung über die temperierten Fallen war ebenfalls analog zum Standardversuchsbetrieb, beschrieben in Kapitel 4.3.1.

Versuchsdurchführung

Die Teilschritte eines Experiments zur Aufnahme orts aufgelöster Reaktionsprofile ähnelten denen eines herkömmlichen Versuchs an einem Integralreaktor stark. Die im Vorfeld durchzuführende Beschickung bestand im Wesentlichen darin, die Katalysatorschüttung sowie die zur Positionierung notwendige Glaswolle mit hinreichender Genauigkeit in dem Edelstahlrohr, welches als Reaktor fungierte, zu positionieren. Dabei war eine zentrale Positionierung der Kapillare zur reproduzierbaren Entnahme von gasförmiger Probe erforderlich. Auf eine Verwendung von SiC zur Wärmeabfuhr wurde aufgrund der ohnehin sehr geringen erwarteten Umsatzgrade, welche sich aus der im Vergleich zur dosierten Menge an Eduktgasen geringen Menge an Katalysatorpulver ergaben, verzichtet. Um eine möglichst vollständige Abbildung des Reaktionsprofils der Schüttung zu gewährleisten, wurde am oberen und unteren Ende ein Offset von $\Delta x = 5 \text{ mm}$ eingestellt, entsprechend ergab sich eine Bettlänge von $\Delta x = 50 \text{ mm}$. Die Herstellung der verwendeten Katalysatorvorläufer in Pulverform erfolgte analog zur Herstellung der Pulver für die Katalysatoruntersuchungen am Integralreaktor. Abbildung 4.10 zeigt schematisch die Positionierung der Katalysatorschüttung und der Kapillare innerhalb des Reaktorrohres.

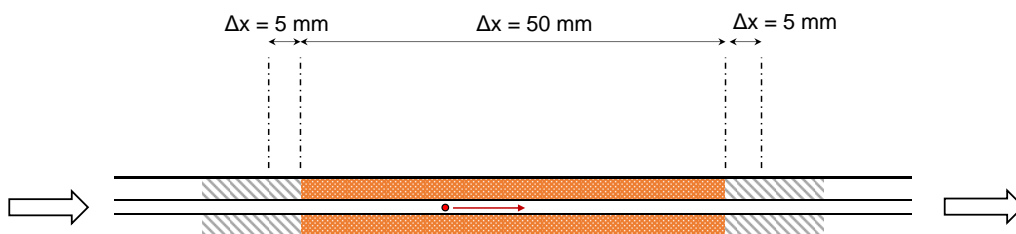


Abbildung 4.10: Positionierung von Katalysatorschüttung und Edelstahlkapillare innerhalb des Reaktorrohres

Analog zum herkömmlichen Versuchsbetrieb musste auch hier im Vorfeld die Druckdichtigkeit der Anlage überprüft sowie die tatsächlich von den Massendurchflussreglern dosierten Volumenströme der Betriebsgase validiert und gegebenenfalls korrigiert werden. Das Kriterium zur Beurteilung der Druckdichtigkeit entsprach dabei dem der Versuche am Integralreaktor, wonach der maximal tolerierbare Druckverlust $\Delta p < 0,001$ MPa über eine Dauer von $t = 30$ min betrug. Im Anschluss erfolgte die initiale Aktivierung des Katalysators analog zum herkömmlichen Versuchsbetrieb in einer wasserstoffhaltigen Stickstoffatmosphäre bei $T = 673$ K und einem Absolutdruck von $p = 0,1$ MPa für $t = 10$ h sowie einer anschließenden Carburisierung bei den entsprechenden Betriebsbedingungen. Anhand eines Temperaturprofils des mit SiC gefüllten Rohrreaktors wurden zu Beginn die isothermen Eigenschaften des Reaktorofens überprüft, wie in Abbildung 4.11 dargestellt.

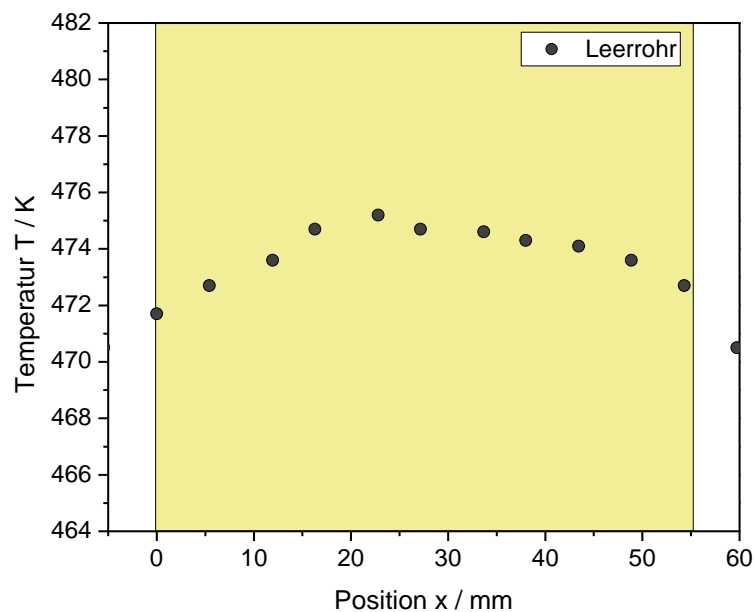


Abbildung 4.11: Temperaturprofil des mit Inertgas durchströmten, mit SiC gefüllten Rohrreaktors im CPR-Versuchsaufbau

Die maximale Abweichung der Temperatur von $\Delta T_{\max} = 4$ K zeigt, dass hier von annähernd isothermen Reaktionsbedingungen ausgegangen werden kann. An die Einstellung stationärer katalytischer Bedingungen im Hinblick auf die Zusammensetzung des Produktgemischs schloss sich die Aufnahme orts aufgelöster Reaktionsprofile an, wobei die Katalysatorschüttung mitsamt dem umgebenden Reaktor relativ zu der sie durchziehenden Kapillare bewegt wurde, wie in Abbildung 4.8 und Abbildung 4.10 illustriert ist. Durch die dadurch auftretenden Scherkräfte kam es allerdings zu einer Verschiebung der Schüttung innerhalb des Rohrreaktors, sodass lediglich ein einmaliges Durchfahren der Schüttung mit der Kapillare möglich war. Weiterhin bestand aufgrund der geringen Leitungsquerschnitte der verbauten Rohre und Schläuche die Gefahr einer Verstopfung durch Wachs. Diese nahm zu, je länger der Versuchsbetrieb andauerte, weswegen ein eine maximale Versuchsdauer von $t = 12$ h eingehalten werden musste. Aus diesem Grund wurde ein

bestimmter Satz an Positionen festgelegt, an denen die Probennahme durch die Kapillare und die Analyse der entnommenen Gasphase erfolgen sollte. Zu Beginn der Schüttung wurde ein geringerer Abstand der Messpunkte, also eine höhere Auflösung, gewählt, mit zunehmender Schütttiefe wurde die Ausbildung geringerer Gradienten der Stoffströme angenommen, weswegen hier eine geringere Auflösung als ausreichend für eine Abbildung der Reaktion angenommen wurde. Weiterhin wurden zur Gewährleistung einer ausreichenden statistischen Sicherheit in Bezug auf Ausreißermessungen oder Druckstöße fünf gaschromatographische Messungen pro Schicht durchgeführt. Diese Routine konnte aufgrund der Rezeptsteuerung automatisiert bearbeitet werden und neue Positionen automatisch angefahren werden. Parallel dazu war eine laufende Kontrolle des über die Kapillare austretenden Volumenstroms mittels des Blasen Zählers notwendig.

Nach Abschluss des Versuchs wurde das gesamte System mit Stickstoff gespült, abgekühlt sowie auf Umgebungsdruck entspannt und das Reaktorrohr gereinigt. Darüber hinaus mussten Schläuche und Leitungen mit sichtbaren Wachsablagerungen ausgetauscht werden.

Aufgrund des geringen Umsatzgrades wurden nur in geringem Maße flüssige und feste Reaktionsprodukte gebildet. Die Produktauftrennung und -analytik entspricht der Verfahrensweise der Katalysatoruntersuchungen. Die orts aufgelöste Gasanalyse wurde mit einem Micro GC Fusion (Inficon, Inc.) realisiert.

Messbedingte Fehlerquellen

Bei der Methodik der Messung orts aufgelöster Reaktionsprofile der Fischer-Tropsch-Synthese handelt es sich um ein neuartiges Verfahren. Entsprechend bestanden in einigen Fällen Limitierungen bezüglich der verfahrenstechnischen Umsetzungen der Instrumentierung des verwendeten Messaufbaus, deren Einfluss an dieser Stelle kurz diskutiert werden soll.

Wie bereits erwähnt war der eigentliche Profilreaktor durch PTFE-Schläuche einerseits mit der Gasversorgung und andererseits mit den Installationen zur Produktauftrennung verbunden. Diese flexiblen Schläuche wiesen einen Durchmesser von $d = 0,5$ mm auf. Über diese Schläuche wurde die Strecke zwischen dem auf Betriebstemperatur geheizten Reaktor und dem Außenbereich des Profilreaktorgehäuses, welches in Abbildung 4.7 gezeigt ist, überbrückt. Für diesen Bereich bestand eine Limitierung bezüglich der maximal einstellbaren Temperatur von $T = 403$ K, wodurch eine Temperaturdifferenz von $\Delta T = 50$ K zur auf $T = 453$ K beheizten Rohrleitungsstrecke außerhalb des Profilreaktorgehäuses bestand. Durch die niedrigere Temperatur in diesem Bereich kam es zu Ablagerungen von langkettigen Reaktionsprodukten in Form fester, wachstypischer Ablagerungen, wie sie in Abbildung 4.12 dargestellt sind.

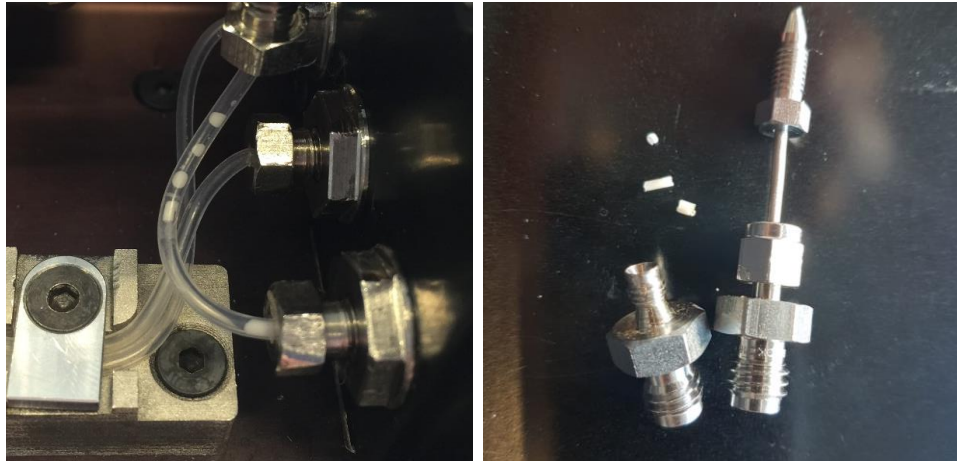


Abbildung 4.12: Ablagerung von Wachs, bestehend aus langkettigen Reaktionsprodukten, in den PTFE-Schläuchen innerhalb des Profilreaktorgehäuses nach einem durchgeführten Versuch mit einer Dauer von etwa $t = 10$ h

Durch diese Wachsablagerungen während des Versuchsbetriebes kam es immer wieder zu Schwankungen des Drucks zwischen Reaktorausgang und dem Rückdruckregler im Bereich von $\Delta p \approx 0,05$ MPa. Dies beeinflusste den über den Druckminderer dosierten Volumenstrom $\dot{V}_{\text{aus, Kap}}$ und den Bereich, innerhalb dessen die gasförmige Probe analysiert wurde. Dies führte zu Schwankungen der gemessenen Volumenanteile der im Produktgemisch enthaltenen Komponenten und damit zu Schwankungen innerhalb der zugehörigen Profile der Stoffmengenströme. Dies ist am Beispiel des Profils von CO_2 in Abbildung 4.13 gezeigt. Da eine direkte Korrelation zwischen der Betriebsdauer einer einzelnen Untersuchung eines Katalysators und der Menge an abgelagerten wachsartigen Reaktionsprodukten bestand, musste die Versuchsdauer möglichst gering gehalten werden, sodass Limitierungen in Bezug auf die Anzahl an Messungen und damit der Auflösung bestanden. Im Rahmen dieser Untersuchung genügte die Anzahl entnommener Proben den Anforderungen, insbesondere da die Schläuche nach jedem Versuch komplett getauscht wurden. Vor allem für die Messung von Reaktionsprofilen mit höherer Auflösung ist bei Weiterentwicklung des Aufbaus eine höhere Temperatur in dem Bereich zwischen Reaktorausgang und Außenseite des Gehäuses notwendig, um Wachsablagerungen zu vermeiden.

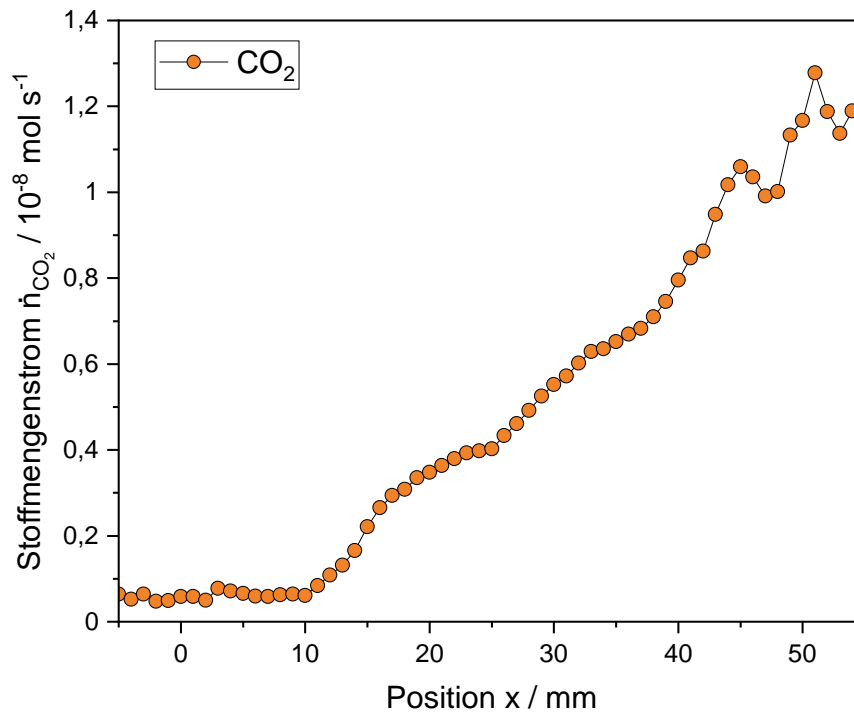


Abbildung 4.13: Auswirkungen von Druckschwankungen auf die Reaktionsprofile am Beispiel des Stoffmengenstroms an CO_2 für den Katalysator FeCu_1 bei $T = 473 \text{ K}$, $p = 2,1 \text{ MPa}$, $\Psi = 0,18 \text{ ml g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, mit starken Schwankungen im Bereich hoher Verweilzeiten

Weitere Verbesserungsmöglichkeiten bestehen bezüglich der Dosierung des über die Kapillaröffnung austretenden Volumenstromes. Dieser musste in den durchgeführten Untersuchungen manuell justiert werden, sodass eine dauerhafte Beobachtung des Versuchsbetriebs notwendig war. Für hochauflösende Messungen ist eine automatisierte Justierung des Volumenstroms notwendig, um auch einen längeren Versuchsbetrieb gewährleisten zu können.

4.4 Produktanalytik

Sowohl die on-line wie auch die off-line Gasanalytik der entnommenen flüssigen und festen Proben erfolgte mittels der Methode der Gaschromatographie. Dieses Verfahren beruht auf der Auftrennung eines zu untersuchenden Analytgemischs, in dem dieses als mobile Phase über eine geeignete stationäre Phase, auch als Säule bezeichnet, geleitet wird. Dabei treten die Komponenten der mobilen Phase auf verschiedene Weise mit dem Säulenmaterial in Wechselwirkung und verlassen die stationäre Phase somit zeitlich versetzt, wodurch sie mittels geeigneter Detektoren individuell erfasst und quantifiziert werden können.

Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Gaschromatographen eingesetzt, welche im Folgenden beschrieben werden. Übereinstimmend für alle Analysen ist eine möglichst präzise Quantifizierung der Analyten notwendig, mit dem Ziel die in den Kapiteln 2.1.1 und 4.5 erläuterte Stoffmengenbilanz möglichst vollständig schließen zu können. Dies schloss eine geeignete Kalibrierung, einen möglichst reproduzierbar eingesetzten Standard sowie gut gewartete Analysengeräte ein.

Tabelle 4.2: Gerätedaten der verwendeten μ -Gaschromatographen

Gerätename	Säulenmaterial	Säulenlänge / m	Trägergas	Aufgetrennte Verbindungen
Varian, Inc. 490 μ-GC	Molsieb MS-5A	10	Ar	H ₂ , N ₂ , CO, CH ₄
	PPQ	10	He	CO ₂ , C ₂ -C ₃ Paraffine, C ₂ -C ₃ Olefine, CH ₃ CHO
	5CB	6	He	C ₄ -C ₈ Paraffine, C ₄ -C ₈ Olefine, C ₄ -C ₈ Alkohole, C ₂ -C ₃ Aldehyde, C ₃ H ₆ O
Inficon AG Micro GC Fusion	Molsieb MS-5A	10	Ar	H ₂ , N ₂ , CO, CH ₄
	RTQ-Bond	12	He	CO ₂ , C ₂ -C ₉ Paraffine, C ₂ -C ₉ Olefine, C ₁ -C ₂ Alkohole, CH ₃ CHO
	RXI-1MS	20	He	C ₄ -C ₉ Paraffine, C ₄ -C ₉ Olefine, C ₁ -C ₅ Alkohole, C ₂ -C ₄ Aldehyde, C ₂ -C ₄ Ketone

Wichtigstes Merkmal der on-line Produktanalytik war die direkte Kopplung der betreffenden Geräte mit dem Katalysatorstand und eine automatisierte Analyse der Zusammensetzung des Abgasstroms in definierten Zeitabständen. In diesem waren einerseits nicht umgesetzte Reaktanden, andererseits kurzkettenige Reaktionsprodukte enthalten. Als interner Standard für die on-line Analytik fungierte N₂, welcher nicht in dem Produktgemisch der Fischer-Tropsch-Reaktion enthalten war. Stickstoff wurde dem Eduktgemisch in einem Volumenanteil von $\varphi = 0,1$ zugesetzt. Bei den verwendeten Geräten handelte es sich um sogenannte μ -Gaschromatographen, welche in besonders kompakter Bauweise eine Platzierung des Geräts in räumlicher Nähe zum Teststand ermöglichten. Dies bedingte den Einsatz platzsparender Komponenten wie beispielsweise Wärmeleitfähigkeitsdetektoren. Tabelle 4.2 fasst die wichtigsten Merkmale der verwendeten μ -Gaschromatographen zusammen. Weiterhin sind in Abbildung D.2, Abbildung D.3 und Abbildung D.4 beispielhaft ermittelte Chromatogramme der on-line Produktanalytik gezeigt.

Zur Kalibrierung der jeweiligen Komponenten wurden sowohl Gasgemische bekannter Zusammensetzung in Form kommerziell erhältlicher Prüfgase wie auch gesättigte Atmosphären von Reinkomponenten, dosiert über sogenannte Gasbags, verwendet, die zugehörigen Volumenanteile der Prüfgase der on-line Gaschromatographie sind in Tabelle D.3 im Anhang aufgelistet. Die Kalibrierung erfolgte innerhalb von Konzentrationsbereichen, welche die Gehalte der Analyten in bereits durchgeführten Versuchen repräsentierten. Aufgrund von steter Verunreinigung der einzelnen Säulen und entsprechender Verschiebung der Retentionszeiten waren zudem regelmäßige Reinigungen in Form thermischer Behandlung der Säulen notwendig.

Die off-line Analytik der Flüssig- und Wachsproben erfolgte ebenfalls über Gaschromatographie. Durch die wesentlich komplexere Zusammensetzung der betreffenden Proben in Bezug auf die Zahl der enthaltenen Analyten waren größere Anforderungen an die Analysengeräte notwendig. Aus diesem Grund erfolgte die Analyse mittels herkömmlich dimensionierter Gaschromatographen.

Die Flüssigprobe bestand aus einer wässrigen und einer öligen Phase, wobei sich in der öligen Phase vor allem langkettige, unpolare Kohlenwasser befanden, wohingegen sich kurzkettige polare Verbindungen eher in der wässrigen Phase anreicherten. Aus diesem Grund waren für die gaschromatographische Analyse zwei verschiedene Messmethoden notwendig. Entsprechend war im Vorfeld eine Auftrennung der Flüssigphase in die beiden Fraktionen mit unterschiedlicher Polarität vorzunehmen. Durch ein vorübergehendes Einfrieren konnte dabei die Trennleistung verbessert werden, da sich eine gebildete Emulsionsschicht, in der langkettige Bestandteile der öligen Phase teilweise in der wässrigen Phase enthalten waren, so auflöste. Durch geeignete Spritzen erfolgte dann die Auftrennung der beiden Phasen, wobei Volumina und Massen notiert wurden. Zur eigentlichen Messung wurde ein Volumen von $V = 180 \mu\text{l}$ abgenommen und in einem geeigneten Probenfläschchen mit $V = 20 \mu\text{l}$ internem Standard versetzt, um einen Volumenanteil an internem Standard von $\varphi_{\text{Std}} = 0,1$ zu erhalten. Für die wässrige Phase kam 1,4-Dioxan als interner Standard zur Anwendung, für die ölige Probe wurde Cyclohexan verwendet. Aus einer Doppelbestimmung ergab sich eine genügende statistische Sicherheit der durchgeführten Analysen. Das verwendete Analysengerät 7890B (Agilent Technologies, Inc.) verfügte über eine HP-1 Säule ($\Delta x = 100 \text{ m}$) mit H_2 als Trägergas, wobei die Probe über Kaltinjektion beaufschlagt wurde. Die Detektion erfolgte über einen Flammenionisationsdetektor (FID). Auf diese Weise konnten unverzweigte Paraffine, unverzweigte Olefine sowie lineare 1-Oxygenate bis zu einer Kohlenstoffzahl von $j = 30$ quantitativ erfasst werden, wie die Chromatogramme in Abbildung D.5 und Abbildung D.6 illustrieren.

Die Bearbeitung der Wachsprobe erfolgte derart, dass zunächst eine entsprechende Menge an Wachs ($m_{\text{Wachs}} \approx 0,1 \text{ g}$) heiß in Cyclohexan gelöst wurde. Als interner Standard wurde Toluol genutzt, wovon ein definiertes Volumen $V_{\text{Std}} = 0,1 \mu\text{l}$ gemeinsam mit definierten Volumen an gelösten Wachs $V = 0,9 \mu\text{l}$ in einer Spritze aufgenommen und

daraufliegend manuell injiziert wurde. Bei dem verwendeten Analysengerät handelte es sich um einen CP-3800 Gaschromatographen (Varian, Inc.) mit einer DB-5 Säule ($\Delta x = 50\text{m}$) und einem Flammenionisationsdetektor. Die Injektion erfolgte wie beschrieben heiß in Cyclohexan als Lösungsmittel. Damit konnten, wie auch in Abbildung D.7 gezeigt, Paraffine, Olefine und lineare 1-Alkohole bis zu einer Kohlenstoffzahl von $j = 40$ quantitativ erfasst werden, die Messgenauigkeit der gaschromatographischen Analysengeräte lag im ppm-Bereich. Auf die beschriebene Art und Weise konnten mehr als 400 Komponenten quantifiziert und innerhalb der Stoff- bzw. Massenbilanz berücksichtigt werden.

4.5 Versuchsauswertung und Bilanzierung

Die Versuchsauswertung dient dazu, aus der quantitativen Analyse der einzelnen Produktphasen katalytische Kenngrößen wie Produktselektivitäten oder Umsatzgrade, wie sie in Kapitel 2.1.1 eingeführt wurden, abzuleiten. Im Anhang sind in Abbildung D.2 bis Abbildung D.7 beispielhafte Chromatogramme der gasförmigen, wässrig-flüssigen, ölig-flüssigen und wachsartigen Produktfraktion gezeigt.

Basierend auf den chromatographischen Messdaten wurden mit einer Excel-basierten Auswertungsroutine die relevanten Kenngrößen berechnet. Dabei wurden zunächst, getrennt nach den einzelnen Phasen, die in dem betreffenden Bilanzzeitraum entstehenden Stoffmengen der Reaktionsprodukte berechnet und im Anschluss zusammengeführt.

Die jeweilige Stoffmenge wird aus dem entsprechenden Signal der analytischen Methode in Bezug auf einen internen Standard berechnet. Beispielsweise entspricht der Stoffmengenstrom einer in der Gasphase befindlichen Komponente i dem Stoffmengenstrom des internen Standards Stickstoff, multipliziert mit dem Verhältnis der beiden Volumenanteile φ_i und φ_{N_2} .

$$\dot{n}_i = \frac{\dot{n}_{N_2} \cdot \varphi_i}{\varphi_{N_2}} \quad (29)$$

Ein entscheidendes Kriterium bezüglich der Aussagekraft katalytischer Parameter wie Umsatzgrad und Selektivität stellt ein genügender Bilanzschluss, das heißt eine Gegenüberstellung der Mengen der in den Reaktor eingetragenen Edukte sowie der aus dem Reaktor austretenden Produkte in Form von Stoffmengen oder Massen. Im vorliegenden Fall wurden mit der Kohlenstoff-Stoffmengen-Bilanz (30), der Wasserstoff-Stoffmengen-Bilanz (31) sowie der Massenbilanz (32) drei Bilanzen berechnet.

$$\Delta n_c = \frac{n_{c,0} - n_c}{n_{c,0}} = \frac{n_{c,0} - [\sum n_{c,FTP} + n_{c,CO} + n_{c,CO_2}]}{n_{c,0}} \quad (30)$$

$$\Delta n_H = \frac{n_{H,0} - n_H}{n_{H,0}} = \frac{n_{H,0} - [\sum n_{H,FTP} + n_{H,H_2O}]}{n_{H,0}} \quad (31)$$

$$\Delta m = \frac{\sum m_{aus}}{\sum m_{ein}} = \frac{m_{H_2} + m_{CO} + m_{CO_2} + m_{H_2O} + m_{FTP}}{m_{H_2} + m_{CO}} \quad (32)$$

Im Mittel wurde eine Abweichung der quantifizierten Produktmenge von der Menge an eintretenden Edukten von $\Delta m = 10 \%$ festgestellt.

Zum Zwecke der Messung orts aufgelöster Konzentrationsprofile eisenbasierter Fischer-Tropsch-Katalysatoren wurde ein Katalysatorsystem benötigt, welches insbesondere die für Betrachtung der Sekundärreaktionen relevanten höheren Alkohole in ausreichender Menge enthielt. Gleichzeitig waren auch erhöhte Gehalte langkettiger Olefine, welche ebenfalls von Sekundärreaktionen betroffen sind, von Interesse. Die Paraffine sollten als Bezugsgruppe, welche keine Sekundärreaktionen eingehen, ebenfalls enthalten sein. Gleichzeitig waren minimierte Gehalte an CO_2 gewünscht. Entsprechend nahm die Vorauswahl eines geeigneten Katalysatorsystems in Bezug auf die Betriebsbedingungen sowie die applizierten Promotoren eine zentrale Rolle ein. Die Planung dieser Vorversuche wird im folgenden Kapitel erläutert.

4.6 Versuchsplanung

Die Festlegung der Rahmenbedingungen und der Zielsetzung wissenschaftlicher Studien im Hinblick auf die Planung der Experimentalarbeiten sowie die Verwendung geeigneter Methoden sind wichtige Schritte der Entwicklung wissenschaftlicher Studien. Dabei besteht grundsätzlich eine Diskrepanz zwischen einem möglichst hohen Erkenntnisgewinn einerseits sowie einer Minimierung des Experimentalaufwands und damit der Zeitdauer und der aufzuwendenden Kosten.

Wissenschaftliche Fragestellungen, welche die Abhängigkeit der Ausprägung einer Zielgröße innerhalb eines Prozesses untersuchen, lassen sich mit dem in Abbildung 4.14 gezeigten Schema darstellen.

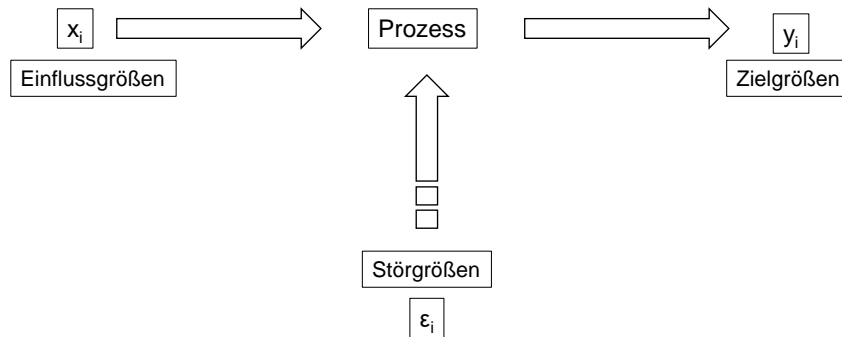


Abbildung 4.14: Grundlegendes Schema eines statistischen Modells

Ein bestimmter zu untersuchender Prozess kann demnach durch dedizierte extensive und intensive Zustandsgrößen beschrieben werden. Dabei werden als Zielgrößen diejenigen Größen definiert, deren Ausprägung durch die gezielte Veränderung sogenannter Einfluss- oder Stellgrößen gezielt verändert wird. Dies wird als Systemzusammenhang bezeichnet. Dieser Systemzusammenhang wird zusätzlich durch sogenannte Störgrößen ϵ_i beeinflusst, welche auf unerwünschte Weise die Ausprägung der Zielgrößen verändern können. Zur Beschreibung des Systemzusammenhangs innerhalb eines Versuchsraumes über die Ermittlung und Auswertung von experimentellen Daten bestehen eine Reihe von Strategien. Diese sind, am Beispiel einer zweidimensionalen Abhängigkeit einer Zielgröße von zwei voneinander unabhängigen Variablen, in Abbildung 4.15 gezeigt.

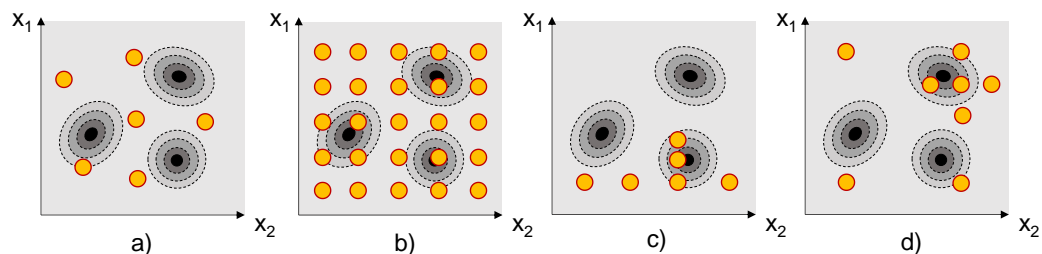


Abbildung 4.15: Strategien zur Festlegung der Versuchspunkte in einem zweidimensionalen Versuchsraum

Für den dargestellten Fall existieren innerhalb des Versuchsraumes drei hypothetische Extremstellen, wobei das Ziel einer herkömmlichen Prozessoptimierung die Identifikation

des globalen Maximums darstellt. Im Rahmen dieser Arbeit ist dagegen lediglich die näherungsweise Lokalisierung eines lokalen Maximums der Zielgröße der Selektivität zu höheren Alkoholen ausreichend. Dafür existieren, wie in Abbildung 4.15 gezeigt, mehrere Strategien. Im Fall a) erfolgt eine rein zufällige Wahl der Versuchspunkte, entsprechend ist die Sicherheit für die Identifikation zumindest eines optimalen Versuchspunktes niedrig, wobei jedoch nur wenig Vorwissen erforderlich ist. Im Fall b) ist die zwar eine hinreichende Treffergenauigkeit gegeben, allerdings verbunden mit einem hohen Experimental- und damit einem hohen Zeit- und Kostenaufwand. Auch hier ist wenig Vorwissen notwendig. Eine weitere Standardmethode ist in Abbildung 4.14c) gezeigt, welche als „one-factor-at-a-time“-Methode bezeichnet wird. Dabei wird die Einstellung des Parameters x_2 so lange variiert, bis die Ausprägung von y ein Optimum annimmt, im Anschluss erfolgt die Einstellung von x_1 analog. Bei dieser Variante ist der Experimentalaufwand ebenfalls gering und die Treffsicherheit relativ hoch. Existieren allerdings parallel mehrere Extremstellen, ist die Wahrscheinlichkeit, das globale Optimum zu verfehlen, vergleichsweise hoch. Entsprechend ist ein hinreichendes Vorwissen notwendig, um den richtigen Bereich für die Variation zu wählen. In Fall d) ist die Verfahrensweise gemäß den Prinzipien der Statistischen Versuchsplanung gezeigt. Dabei werden die Einstellwerte für x_1 und x_2 nach festgelegten Kriterien variiert, um einen Bereich des globalen Maximums festzulegen. Feinere Variation im Bereich, in dem sich dann das Optimum befindet, führen zu einer verbesserten Lokalisierung der zugehörigen Extremstelle. Entsprechend bietet die Statistische Versuchsplanung eine gute Treffsicherheit bezüglich auftretender lokaler Extremstellen bei minimiertem Experimentalaufwand. Voraussetzung ist ein ausreichendes Vorwissen bezüglich der Wirkung der untersuchten Einflussgrößen. Demnach eignet sich die statistische Versuchsplanung besonders zur Planung von experimentellen Studien, bei denen es auf eine möglichst effiziente Identifizierung einer gewünschten Ausprägung einer Zielgröße durch Einstellung definierter Werte für die Einflussgrößen ankommt.

Im vorliegenden Fall besteht eine Fragestellung bezüglich einer in Bezug auf die Alkoholselektivität optimierten Einstellung der Promotorgehalte an Kalium, Kupfer und Molybdän sowie der Betriebsparameter Temperatur, Reaktordruck und Katalysatorbelastung, wobei die Identifikation eines lokalen Maximums genügt. Aus einer gleichzeitigen Variation dieser Faktoren ergäbe sich, selbst bei lediglich zwei Stufen pro Parameter, ein sehr komplexer Versuchsplan. Daher besteht der Ansatz der im Rahmen dieser Arbeit angewandten Versuchsplanung darin, zunächst in einer initialen Studie die Einstellung der Promotorgehalte festzulegen, um im Anschluss im Hinblick auf ein Produkt mit erhöhtem Gehalt an höheren Alkoholen einen optimierten Satz an Betriebsbedingungen zu identifizieren.

Jeder Promotorgehalt stellt einen von den anderen Faktoren unabhängigen Parameter dar, für das vorliegende Optimierungsproblem ergibt sich also ein Satz aus drei Einflussgrößen. Dabei werden zwei Einstellungen, welche zwei verschiedenen Gehalten an Promotorelementen entsprechen, untersucht. Der sich daraus ergebende dreidimensionale, zweistufige Versuchsplan VR_1 , welcher die Versuche $VR_{1,k}$ ($1 < k < 8$) ist in Abbildung 4.16 dargestellt.

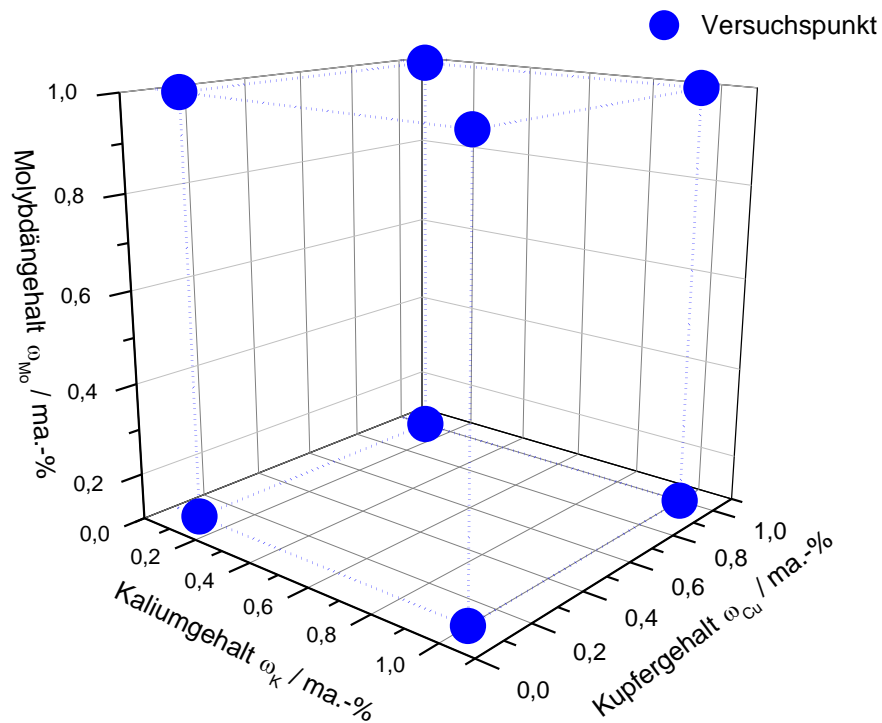


Abbildung 4.16: Prinzipdarstellung eines zweistufigen, dreifaktoriellen Versuchsplans zur Optimierung der Promotorgehalte, besteht aus $k = 8$ Versuchen

Aus dem abgebildeten Versuchsraum ergibt sich ein bestimmter Satz an Experimenten, welche durchgeführt werden müssen. Eine wichtige Rolle spielt dabei die Drittvariablenkontrolle. Damit werden verschiedene Strategien bezeichnet, mit denen der systematische Einfluss der Störgrößen auf stochastische Effekte reduziert wird. Langfristige Schwankungen, beispielsweise von Umgebungsbedingungen oder integrale Effekte, bei denen die Ausprägung des Systems an einem Versuchspunkt von der Versuchshistorie abhängt, werden durch Randomisierung, also eine zufällige Anordnung der Experimente minimiert. Die ermittelten Experimentaldaten werden im Anschluss durch geeignete Methoden ausgewertet.

Aus dem in Abbildung 4.16 gezeigten Versuchsplan geht hervor, dass die Promotorgehalte auf Werte von $\omega_1 = 0,1$ ma.-% und $\omega_2 = 1$ ma.-% eingestellt werden, wobei als Masse an im Katalysator enthaltenen elementarem Eisen als Bezugsgröße dient. In vorangegangenen Studien, in denen zunächst ohne den Ansatz einer statistischen Versuchsplanung die Wirkung der Promotoren Kalium, Kupfer und Molybdän auf die katalytischen Eigenschaften eisenbasierter Fischer-Tropsch-Katalysatoren untersucht wurde, erwiesen sich Gehalte im beschriebenen Bereich als günstig im Hinblick auf das Produktspektrum [14]. Die durchgeführten Versuche sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Tabelle 4.3: Versuchspunkte des Versuchsplanes VR₁

VR _{1,k}	K-Gehalt $\omega_K / \text{ma. \%}$	Cu-Gehalt $\omega_{Cu} / \text{ma. \%}$	Mo-Gehalt $\omega_{Mo} / \text{ma. \%}$
k = 1	0,1	1	0,1
k = 2	0,1	0,1	0,1
k = 3	0,1	0,1	1
k = 4	1	0,1	0,1
k = 5	0,1	1	1
k = 6	1	0,1	1
k = 7	1	1	0,1
k = 8	1	1	1

In einem zweiten Schritt erfolgte die Variation der Betriebsbedingungen Temperatur, Druck und Katalysatorbelastung. Bei einer zweistufigen Einstellung dieser Faktoren entspricht dies für einen Katalysator mit definierter Promotorbelegung einem Versuchsplan mit zwölf Versuchspunkten. Wie in Kapitel 3.2.3 gezeigt wurde, hängt die Wirkung der Betriebsbedingungen stark von den applizierten Promotorelementen ab. Aus diesem Grund wurde hier die Bearbeitung zweier Versuchspläne VR₂ und VR₃ zur Identifikation optimierter Betriebsbedingungen gewählt, sowohl mit einem reinen Eisenkatalysator sowie einem Katalysator mit optimierter Promotorbelegung. Dies ist in Abbildung 4.17 gezeigt, die entsprechenden Experimentaldaten sind in Tabelle 4.4 aufgelistet.

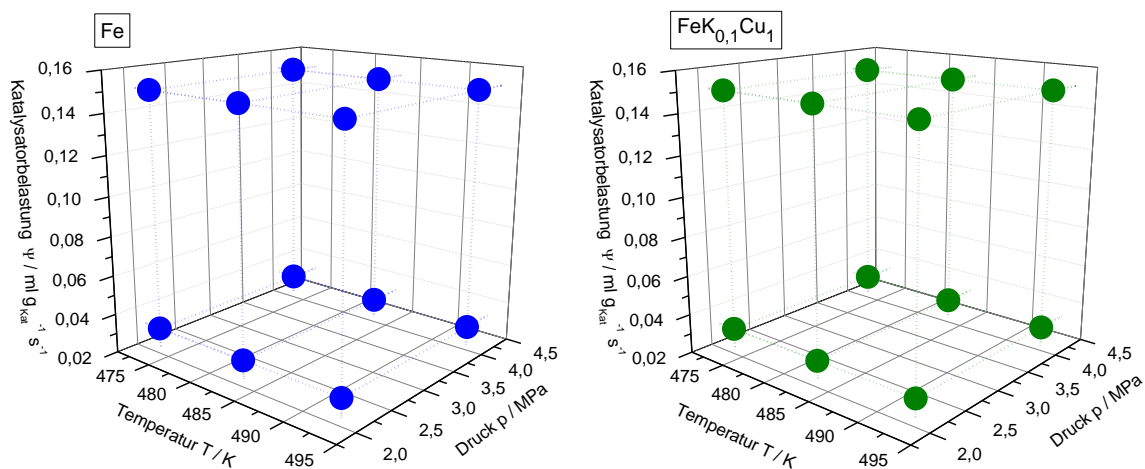
Abbildung 4.17: Dreiparametrischer, drei-zweistufiger Versuchsplan zu den Versuchsräumen VR₂ und VR₃

Tabelle 4.4: Versuchspunkte des Versuchsplanes VR_{2/3}

VR _{2/3,k}	Tempera- tur T / K	Druck P / MPa	Belastung $\Psi / \text{ml g}_{\text{kat}}^{-1} \text{s}^{-1}$
k = 1	200	2,1	0,03
k = 2	200	2,1	0,15
k = 3	210	2,1	0,03
k = 4	210	2,1	0,15
k = 5	220	2,1	0,03
k = 6	220	2,1	0,15
k = 7	200	4,1	0,03
k = 8	200	4,1	0,15
k = 9	210	4,1	0,03
k = 10	210	4,1	0,15
k = 11	220	4,1	0,03
k = 12	220	4,1	0,15

Sowohl für den Versuchsplan VR₁ wie auch für die Pläne VR₂ und VR₃ wurden die Versuchspunkte in Doppelbestimmung durchgeführt, das bedeutet die nachfolgende Erfassung zweier Bilanzzeiträume mit demselben Katalysator. Unter der Bedingung einer Übereinstimmung der ermittelten katalytischen Daten wurde der zweite Versuchspunkt für die weitergehende Betrachtung ausgewählt, da an diesem Punkt mit höherer Sicherheit der Einstellung stationärer Bedingungen ausgegangen werden konnte.

Die nach den vorgestellten Versuchsplänen VR₁ - VR₃ ermittelten Einstellwerte für die Promotorbelegung sowie die Betriebsbedingungen bilden die Grundlage für die im Nachhinein durchgeführten Konzentrationsprofilmessungen am Profilreaktor.

5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die in Kapitel 4 beschriebenen Untersuchungen ausgewertet und diskutiert. Zunächst werden dazu die Resultate der strukturanalytischen Charakterisierung der untersuchten Katalysatoren erläutert und diskutiert. Im Anschluss werden die Resultate der nach den Prinzipien der statistischen Versuchsplanung durchgeführten Vorversuche zur Optimierung des Produktgemischs der eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysatoren in Bezug auf ihren Alkoholgehalt vorgestellt. Dabei werden die Einflüsse der applizierten Promotoren sowie die Effekte der Reaktionstemperatur, des Betriebsdrucks und der Katalysatorbelastung diskutiert. Basierend auf diesen Daten werden Einstellwerte für die Betriebsbedingungen und für die Promotorgehalte abgeleitet, für die eine erhöhte Alkoholelektivität sowie ein erhöhter Umsatzgrad an CO gefunden werden konnte. Dies dient als Ausgangspunkt für die sich anschließende Betrachtung der orts aufgelösten Reaktionsprofile. Die Resultate der zugehörigen Messungen werden im darauffolgenden Kapitel präsentiert. Dabei werden zunächst grundlegende Eigenschaften orts aufgelöster Reaktionsprofile eisenbasierter Fischer-Tropsch-Katalysatoren erläutert. Daran schließt sich die Diskussion der experimentellen Resultate in Bezug auf die sekundäre Hydrierung und Reinsertion gebildeter Olefine und Alkohole an.

5.1 Strukturanalytik der Katalysatoren

Der Untersuchung der Katalysatorstruktur kommt, wie in Kapitel 4.2 erläutert, eine zentrale Bedeutung bei der Bewertung der katalytischen Eigenschaften der verwendeten Katalysatorsysteme zu. Dies betrifft zunächst die Quantifizierung der spezifischen Oberfläche mittels N_2 -Physisorptionsmessungen, wodurch auch die Reproduzierbarkeit der durchgeführten Fällungssynthesen verifiziert werden kann. Weiterhin sind zur Abschätzung der Effekte der applizierten Promotorelemente die real enthaltenen Gehalte der Elemente Kalium, Kupfer und Molybdän von Interesse, welche durch ICP-OES-Messungen bestimmt wurden. Darüber hinaus ist auch die Verteilung der Promotoren an der Katalysatoroberfläche von Relevanz, da auf diese Weise beispielsweise beurteilt werden kann, inwieweit sich eine inhomogene Verteilung der Promotorelemente signifikant auf die katalytischen Eigenschaften auswirkt. Dies ermöglicht die im Rahmen der elektronenmikroskopischen Messungen durchgeführte energiedispersive Röntgenspektroskopie. Die Elektronenmikroskopie lässt zusätzlich noch bildhafte Darstellungen der Topographie der Oberfläche des Katalysatorpulvers sowie qualitative Aussagen bezüglich der Korngrößenverteilung zu, was Rückschlüsse auf eventuell auftretende Stofftransportlimitierungen erlaubt.

5.1.1 Spezifische Oberfläche durch Stickstoff-Physisorption

Die Katalysatorfällungen, welche sich aus den in Kapitel 4.1 beschriebenen Synthesen ergeben, bilden den Ausgangspunkt für die in den katalytischen Untersuchungen analysierten Katalysatorsysteme. Entsprechend lassen sich aus den zugehörigen spezifischen Oberflächen Aussagen zur Reproduzierbarkeit der Fällungssynthesen sowie zur Vergleichbarkeit der Katalysatoren ableiten. Die mittels N_2 -Physisorptionsmessungen ermittelten Daten sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

Tabelle 5.1: Spezifische Oberflächen der Katalysatorfällungen

Fällung	Spezifische Oberfläche A_0 / m^2g^{-1}
AFe42	15,90
AFe43	87,58
AFe44	17,04
AFe45	18,04
AFe46	19,26
AFe47	21,42
AFe48	22,82
AFe49	33,81
AFe50	21,98
AFe51	17,15
AFe52	17,29
AFe53	17,42
AFe54	17,76

Es zeigt sich, dass die spezifischen Oberflächen der Katalysatorfällungen, mit Ausnahme der der Ansätze AFe43 und AFe49, Werte im Bereich von $10 < A_0 < 20 m^2g^{-1}$ umfassen. Die Standardabweichung der Oberflächen dieser Proben nach

$$\sigma_{A_0} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (A_{0,i} - \bar{A}_0)^2} \quad (33)$$

beträgt $\sigma = 2,39 m^2 g^{-1}$, was dem Messfehler der angewandten Verfahren entspricht. Unter Berücksichtigung der Fällungen AFe43 und AFe49 erhöht sich dieser Wert auf $\sigma = 18,56 m^2 g^{-1}$. Unter Vernachlässigung der Werte für diese beiden Fällungen ergibt sich, dass die spezifischen Oberflächen der restlichen hergestellten Katalysatorproben ver-

gleichbare Werte annehmen und die unabhängig voneinander durchgeführten Fällungssynthesen reproduzierbar durchgeführt wurden. Abbildung 5.1 zeigt die in Tabelle 5.1 aufgelisteten Resultate in als Auftragung über die Bezeichnung der Fällung.

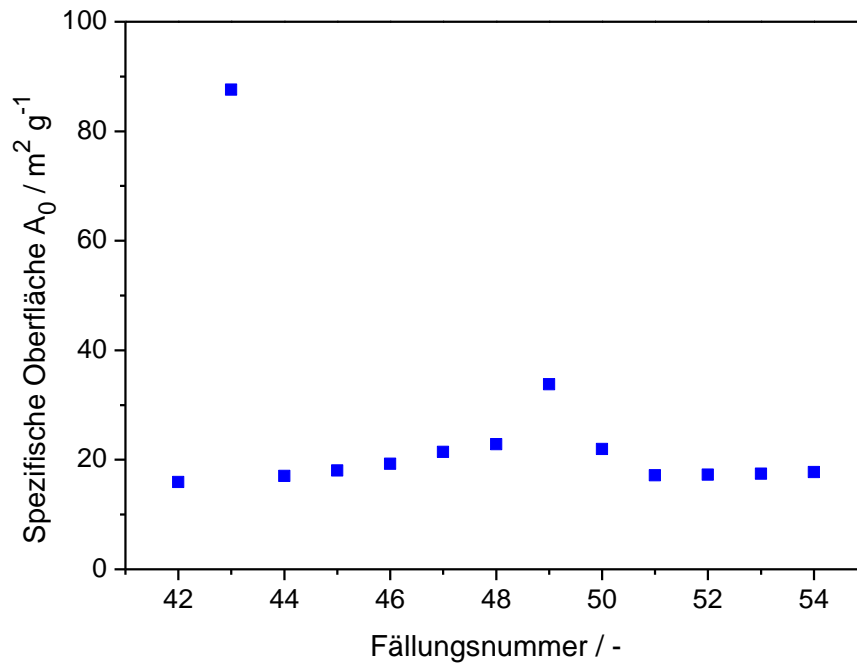


Abbildung 5.1: Vergleich der spezifischen Oberflächen der hergestellten Katalysatorfällungen

Die Ursachen für die erhöhten spezifischen Oberflächen der Katalysatorfällungen AFe43 und AFe49 können vielfältig sein, so spielt die Geschwindigkeit der Ausfällung, welche direkten Einfluss auf die Agglomeration der sich aus der Lösung bildenden Kristallisationskeime hat, mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Rolle. Die sich an die Fällungssynthese anschließende Promotierung der Katalysatorvorläufer zeigte keine weitere Veränderung der in Abbildung 5.1 dargestellten spezifischen Oberflächen, sodass dieser Parameter keinen signifikanten Einfluss auf die beobachteten Resultate der katalytischen Untersuchungen hat [14].

5.1.2 Elementarzusammensetzung mittels ICP-OES

Der Bestimmung der Zusammensetzung der untersuchten Katalysatoren in Bezug auf die enthaltenen Elemente kommt eine zentrale Rolle bei der Bewertung der katalytischen Eigenschaften zu. So kann zunächst überprüft werden, ob neben dem im Hämatit enthaltenen Eisen weitere, unter Umständen Fischer-Tropsch-aktive Elemente, wie sie in Kapitel

2.3.3 beschrieben wurden, enthalten sind. Diese würden die Versuchsergebnisse verfälschen. Weiterhin kann auf diese Weise gezeigt werden, ob die Zielvorgaben bezüglich der Massenanteile an applizierten Promotorelemente erreicht wurden. Aufgrund der Tatsache, dass diese Gehalte im Bereich einiger weniger Massenprozent liegen, ist die Identifikation von Querkontaminationen, welche beispielsweise durch verunreinigte Ausgangsstoffe der Fällungssynthese oder durch verunreinigtes Wasser eingetragen worden sein könnten, enorm wichtig. Aus diesem Grund wurden im Rahmen der quantitativen Bestimmung der Elementarzusammensetzung der untersuchten Katalysatoren zum einen Elemente wie Eisen, Aluminium oder Zirkonium untersucht, aber zusätzlich zu den Promotorelementen Kalium, Kupfer und Molybdän auch Elemente wie Lithium, Natrium, Silber, Zink, Yttrium, Lanthan oder Cer.

Übereinstimmend für alle Proben konnten keine signifikanten Verunreinigungen der hergestellten Katalysatoren durch unerwünschte Metalle identifiziert werden, die zugehörigen ermittelten Gehalte lagen unterhalb der Messunsicherheit der verwendeten Geräte. Dies zeigt, dass durch die Verwendung von Ausgangsstoffen in genügender Reinheit sowie von bi-entionisiertem Wasser, eine Kontamination der Ansätze verhindert werden konnte. Darüber hinaus wurden die Promotorgehalte bestimmt, die sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Weiterhin zeigt das in Abbildung 5.2 dargestellte Streudiagramm die Verteilung der gemessenen Gehalte.

Tabelle 5.2: Theoretische ($\omega_{M,th}$) und mittels ICP-OES gemessene ($\omega_{M,gem}$) Promotorengehalte der promotierten Katalysatoren

Katalysator	$\omega_{K,th}$	$\omega_{K,gem}$	$\omega_{Cu,th}$	$\omega_{Cu,gem}$	$\omega_{Mo,th}$	$\omega_{Mo,gem}$
Fe42-2	0,10	0,09	1,00	0,92	0,10	0,10
Fe43-3	0,10	0,10	0,10	0,11	1,00	0,98
Fe43-4	1,00	0,99	0,10	0,11	0,10	0,10
Fe44-1	0,10	0,10	1,00	0,95	1,00	0,96
Fe44-3	1,00	0,94	0,10	0,10	1,00	0,94
Fe45-1	1,00	1,13	1,00	1,04	0,10	0,09
Fe45-2	1,00	0,89	1,00	1,00	1,00	0,95
Fe54-1	0,10	0,09	1,00	1,44	0,00	0,00
Fe53-3	0,10	0,07	1,00	1,22	0,00	0,00
Fe49-K _{0,1}	0,10	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe49-Cu ₁	0,00	0,00	1,00	0,79	0,00	0,00
Fe49-Mo ₁	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,68
Fe50-K _{0,1} Mo ₁	0,10	0,05	0,00	0,00	1,00	0,88
Fe48-K _{0,1} Cu ₁ Mo ₁	0,10	0,04	1,00	0,64	1,00	0,71

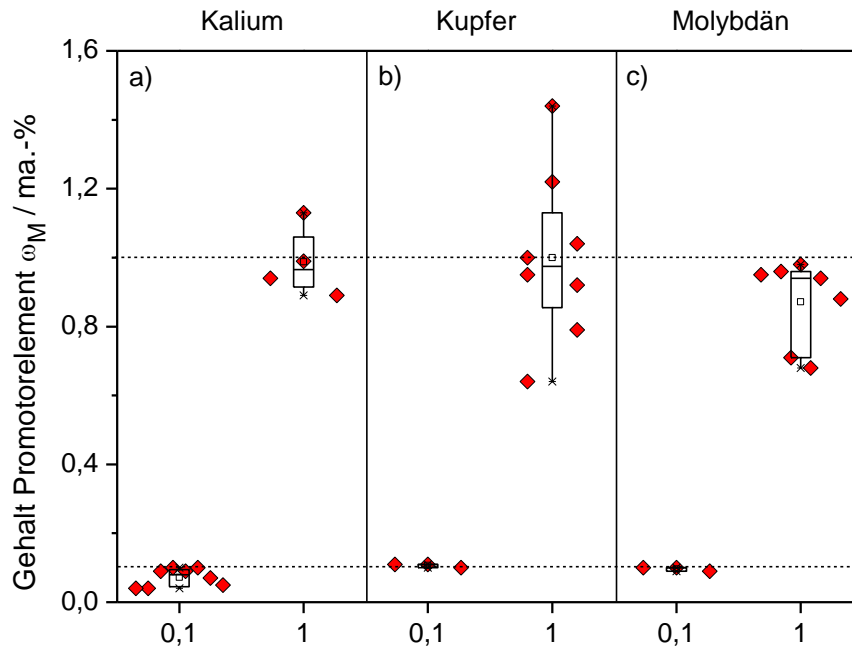


Abbildung 5.2: Streudiagramm der Gehalte an den Promotorelementen Kalium, Kupfer und Molybdän für die betreffenden Katalysatorsysteme

Es zeigt sich, dass die Zielvorgaben der Gehalte an Promotorelementen überwiegend erreicht wurden. Insbesondere für die Stufe eines gewünschten Massengehaltes von $\omega_M = 0,1$ ma.-% bilden die gemessenen Werte die theoretischen Werte hinreichend ab. Bezüglich der Stufe eines gewünschten Massengehaltes von $\omega_M = 1$ ma.-% zeigen sich größere Abweichungen, insbesondere für Kupfer. Die Ursachen für diese Differenzen können vielfältig sein, sie reichen von einer inhomogenen Verteilung des Promotors im Katalysatorpulver und einer damit verbundenen Über- beziehungsweise Unterbestimmung in der entnommenen Probe über verfahrenstechnische Fehler bei der Promotierung bis hin zu systematischen Messfehlern der instrumentellen Analytik. Diese liegen beispielsweise im Bereich des zur Probenpräparation notwendigen Aufschlusses, welcher unter Umständen nicht sämtliche Probenbestandteile in eine in Lösung überführbare Form bringen konnte. Dies wurde bereits für geträgerte, eisenbasierte Fischer-Tropsch-Katalysatoren gezeigt [14]. Dennoch kann anhand der ermittelten Promotorgehalte eine erfolgreich durchgeführte Promotierung der untersuchten Katalysatorsysteme festgestellt werden.

5.1.3 Elektronenmikroskopische Messungen

Die Quantifizierung der Promotorgehalte mittels ICP-OES lässt keine Rückschlüsse auf die eigentliche Verteilung der Promotorelemente auf der Oberfläche der Katalysatorpulver-Partikel zu. Die bildhafte Darstellung dieser Oberfläche ermöglicht diese Aussagen und

gewährt darüber hinaus Erkenntnisse zur Veränderung dieser Oberfläche im Laufe der Promotierung. Dies ist insofern relevant da, wie in Kapitel 4.1 beschrieben wird, durch einen zusätzlichen Kalzinierungsschritt im Laufe der Promotierung Veränderung der Oberfläche durch Sintervorgänge möglich sind, welche Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften haben können [25]. Abbildung 5.3 zeigt die Oberfläche eines Katalysatorkorns des K-promotierten Hämatitpulvers des Katalysators $\text{Fe}_{49}\text{-K}_{0,1}$ vor und nach der Applikation des Promotorelements.

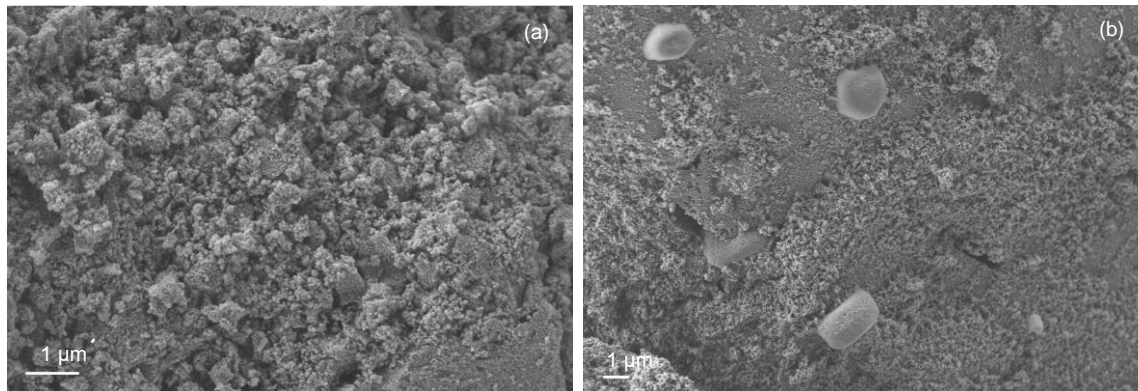


Abbildung 5.3: FESEM-Aufnahmen im Sekundärelektronen-Kontrast von (a) Details der Oberfläche eines reinen Eisenkatalysators und (b) eines kaliumhaltigen Katalysators

Es ergibt sich, dass das applizierte Kalium an der Katalysatoroberfläche in Form von Agglomeraten vorliegt, wie Abbildung 5.3b zeigt, was durch zusätzliche EDX-Messungen in den entsprechenden Bereichen bestätigt wurde. Daraus ergibt sich, dass die Regionen der Oberfläche, welche gemäß dem in Kapitel 3.2.2 erläuterten Blyholder-Modell bezüglich ihrer katalytischen Eigenschaften verändert ist, lokal begrenzt sind. Demgegenüber existieren Bereiche, welche elektronisch von der Anwesenheit des Kaliums mutmaßlich nur geringfügig beeinflusst sein dürften. Die Veränderungen der Produktbildung, welche an kaliumhaltigen eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysatoren beobachtet werden, resultieren demnach in erster Linie aus nur lokal veränderten elektronischen Eigenschaften und weniger aus einer umfassenden Beeinflussung der Katalysatoroberfläche. In den Bereichen, in denen sich Kalium anreichert, wird die poröse Struktur der Oberfläche des Katalysatorkorns nahezu komplett von Kalium bedeckt, wie Abbildung 5.3 zu entnehmen ist. Die kaliumarmen Bereiche zeigen dagegen eine optisch unveränderte Oberflächenstruktur, wonach die Kalzinierung im Zuge der Promotierung auf die spezifische Oberfläche und die Porosität nur einen geringfügigen Einfluss hat, was die Aussagen aus Kapitel 5.1.1 bestätigt.

Im Folgenden soll das Agglomerationsverhalten der anderen Promotorelemente Kupfer und Molybdän betrachtet werden, Abbildung 5.4 zeigt dazu eine nach dem EDX-Verfahren erstellte Kartierung der Oberfläche des dreifach-promotierten Katalysators $\text{Fe}_{48}\text{-K}_{0,1}\text{Cu}_1\text{Mo}_1$.

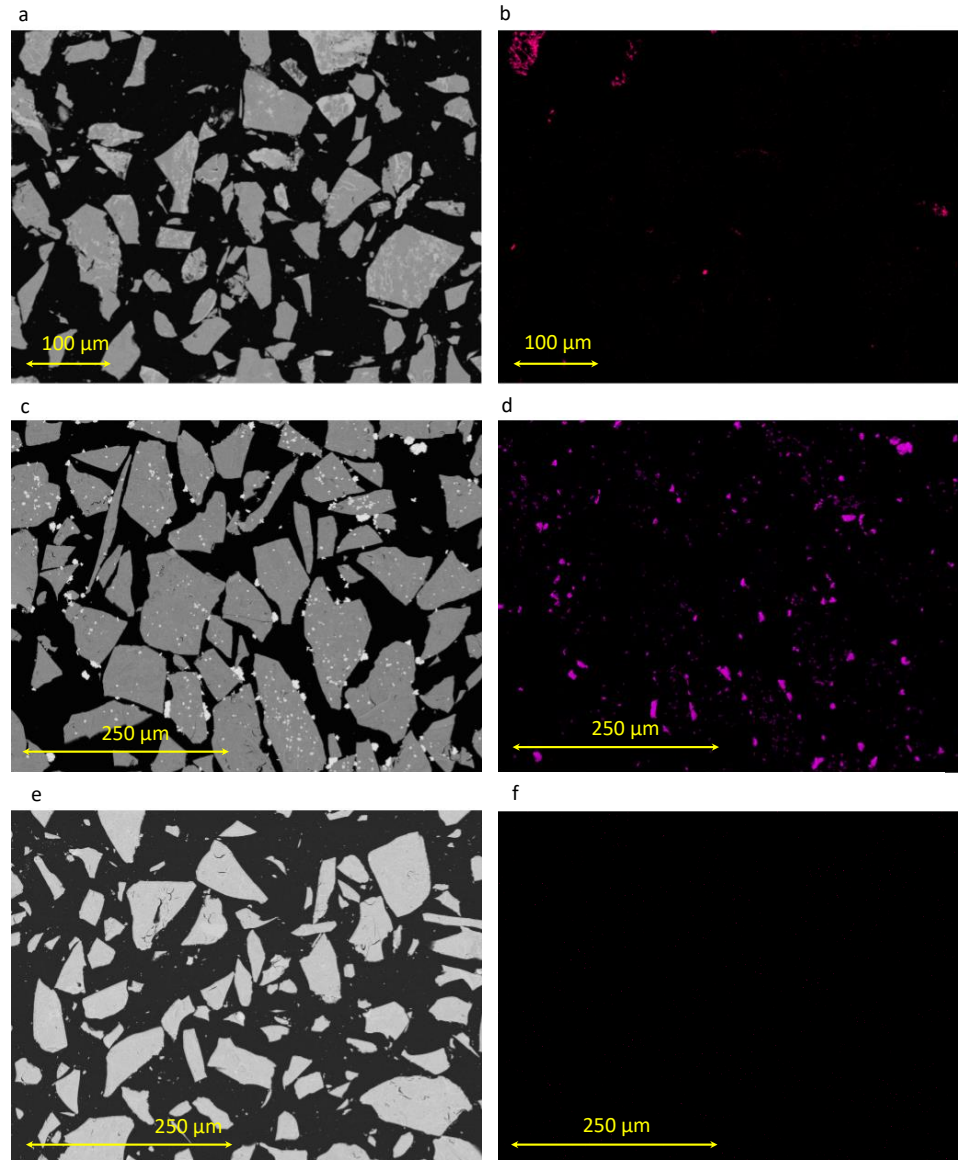


Abbildung 5.4: Kartierung der elementaren Zusammensetzung der Oberflächen der Katalysatorpulver-Partikel des dreifach-promotierten Katalysators $\text{Fe}_{48}\text{-K}_{0,1}\text{Cu}_1\text{Mo}_1$ nach dem EDX-Verfahren, die Abbildung a), c) und e) zeigen den jeweils betrachteten Ausschnitt, wohingegen b) kaliumreiche, d) kupferreiche und f) molybdänreiche Regionen indizieren

Die jeweils linke Abbildung zeigt den betrachteten Bereich der analysierten Probe, das zugehörige rechte Bild zeigt denselben Ausschnitt im jeweiligen Kontrast der für das jeweilige Element charakteristischen Röntgenstrahlung. Es zeigt sich in Abbildung 5.4b) zunächst die bereits erläuterte Agglomeration von appliziertem Kalium in einigen wenigen Bereichen, in denen dann eine hohe Kaliumkonzentration vorliegt. Im Gegensatz dazu verteilt sich gemäß Abbildung 5.4d) Kupfer wesentlich feiner über die Oberfläche der

Pulverpartikel, sodass zwar lokal erhöhte Kupfergehalte resultieren, aber über die gesamte Oberfläche mehr Bereiche vom elektronischen Effekt des Kupfers beeinflusst sein könnten. Eine Ursache für diesen Unterschied zwischen Kalium und Kupfer könnte in dem Umstand liegen, dass der Schmelzpunkt der beiden Metalle erheblich voneinander abweicht. Konkret liegt der Schmelzpunkt für metallischen Kaliums bei $T = 336,5 \text{ K}$, Kupfer geht bei $T = 1358 \text{ K}$ in den flüssigen Aggregatzustand über. Damit liegt Kalium während des in Kapitel 4.1 Kalzinierungsschrittes vorübergehend in flüssiger Form vor. Die verflüssigten Kaliumbestandteile könnten sich so an der festen Partikeloberfläche unter Minimierung der Oberfläche der Kaliumtropfen zu größeren Agglomeraten vereinigen. Kupfer dagegen kristallisiert während des Trocknungsvorgangs aus der Lösung heraus, ohne sich weiter in verflüssigter Form zu agglomerieren. Für die Anwesenheit von Molybdän lässt sich kein direkter Nachweis mittels EDX identifizieren. Dies könnte in einer sehr feinen Verteilung von Molybdän begründet sein, wodurch die punktuellen Gehalte an Molybdän so gering sind, dass die zur Detektion der charakteristischen Röntgenstrahlung notwendige Energie nicht ausreicht und entsprechende molybdänhaltige Bereiche nicht erfasst werden können, wie Abbildung 5.4f) zeigt. Eine Agglomeration von Molybdän ähnlich zum Kalium ist, aufgrund des höheren Schmelzpunktes von $T = 2896 \text{ K}$ nicht zu erwarten.

Aus Abbildung 5.4 lässt sich weiterhin entnehmen, dass die in Kapitel 4.1 erläuterte Fraktionierung bezüglich der Größe der Pulverpartikel erfolgreich durchgeführt werden konnte, diese liegen überwiegend im Bereich von Partikeldurchmessern $d_p < 100 \mu\text{m}$. Die enthaltenen Partikel mit kleinerem Durchmesser als der gewünschten Vorgabe von $d_p > 25 \mu\text{m}$ sind insofern unproblematisch, als dass sie Stofftransporteigenschaften vor allem durch zu große Partikel in Form von Transportlimitierungen verändert werden [170].

5.2 Identifikation geeigneter Betriebsbedingungen und Promotorgehalte

Aus den Erläuterungen zur Rolle der vorherrschenden Betriebsbedingungen in Kapitel 3.2.1 sowie der Einflüsse der applizierten Promotorelemente in Kapitel 3.2.2 lässt sich ableiten, dass diese einen starken Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften eisenbasierter Fischer-Tropsch-Katalysatoren aufweisen. In diesem Kapitel wird die Studie zur Identifizierung von geeigneten Einstellwerten für die Parameter Temperatur, Druck und Katalysatorbelastung sowie die Gehalte an applizierten Promotorelementen Kalium, Kupfer und Molybdän vorgestellt. Diese hat das Ziel, anhand von Versuchen, welche an dem in Kapitel 4.3.1 vorgestellten Integralreaktor-Versuchsaufbau durchgeführt wurden, geeignete Betriebsbedingungen und Promotorgehalte herauszuarbeiten, um basierend darauf im Anschluss mit dem neuartigen Verfahren zur Messung orts aufgelöster Konzentrationsprofile die Rolle der Sekundärreaktionen für die Alkoholbildung zu betrachten. Maßgeblich ist dabei ein genü-

gender Umsatzgrad an CO sowie ein erhöhter Anteil an gebildeten Olefinen und Alkoholen, wobei besonders die langkettigen Vertreter von Relevanz sind. Dies ist in dem Umstand begründet, dass sich insbesondere aus der Bildung langkettiger Verbindungen Rückschlüsse auf den Kettenwachstumsprozess sowie die Sekundärreaktionen ableiten lassen wie in den Kapiteln 2.3.2 und 3.3.1 erläutert wird. Die parallele Bildung kurzkettiger Vertreter ermöglicht die parallele Bewertung der Rolle dieser Verbindungen innerhalb der Sekundärreaktionen. Dazu werden die Einflussgrößen auf Grundlage von bereits auf diesem Gebiet durchgeführter Arbeiten nach den in Kapiteln 4.6 vorgestellten Prinzipien der statistischen Versuchsplanung variiert, die individuellen Effekte der Parameter erörtert und ihre Rolle für die Produktbildung diskutiert. Daraus soll sich ein Satz an geeigneten Betriebsbedingungen sowie optimierte Promotorgehalte für die sich daran anschließenden Versuche am Profilreaktor ergeben.

5.2.1 Variation der Promotorelemente Kalium, Kupfer und Molybdän

Die Relevanz der Promotorelemente für die Optimierung der Produktbildung an eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysatoren wurde bereits in einer Vielzahl von Arbeiten aufgezeigt [46,51,53,75,79,87]. Systematische Studien zur Untersuchung der Beeinflussung der katalytischen Eigenschaften existieren insbesondere für Kalium [14]. Die Betrachtung der produktbildung verschiedener Katalysatorsysteme erfolgt im Rahmen dieser Arbeit in Form von Balkendiagrammen, wie Abbildung 5.5 illustriert.

Die Balkenhöhe an der linken Ordinate indiziert die Selektivität der spezifischen Produktfraktion, welche zusätzlich durch verschiedene Schraffuren in Bereiche definierter Kettenlänge unterteilt ist. Die hellgrüne Färbung repräsentiert dabei die Paraffin-Fraktion, die dunkelblaue Färbung beschreibt die Olefin-Fraktion und die hellblaue Färbung die Alkohol-Fraktion. Zusätzlich ist CO₂ als orangener Balken abgetragen. Der graue Balken indiziert verschiedene Oxygenate und 2-Olefine sowie ungesättigte Alkohole, über die rechte Ordinate kann der als Datenpunkt eingetragene, auf CO bezogene Umsatzgrad X_{CO} abgelesen werden.

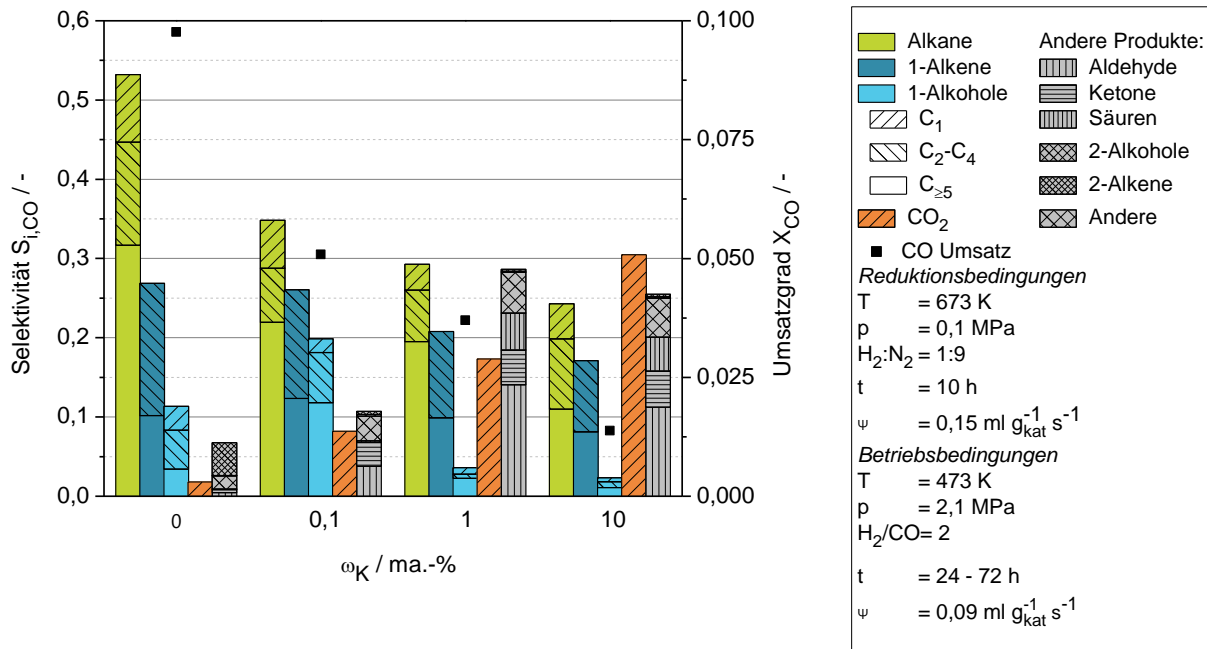


Abbildung 5.5: Resultate der Produktbildung an K-promotierten eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysatoren nach [4]

Die in Abbildung 5.5 zitierte Arbeit zeigt beispielhaft die Effekte von appliziertem Kalium auf die Produktbildung und den Umsatzgrad auf. Demnach führt aufgebracht Kalium zu einem Umsatzrückgang, einem Anstieg der Oxygenatselektivitäten sowie zu einer gesteigerten WGS-Aktivität. Die höheren Alkohole zeigen ein Selektivitätsmaximum bei einem Kaliumgehalt von $\omega_K = 0,1$ ma.-%. Unter Berücksichtigung von Studien, welche den Mechanismus für die Bildung höherer Alkohole an K-Cu-promotierten Eisenkatalysatoren untersuchen, wurde der Effekt auf die Produktbildung im Ganzen in einer darauf aufbauenden Studie betrachtet [14,79]. Der zusätzliche Effekt von Kupfer ist in Abbildung 5.6 gezeigt.

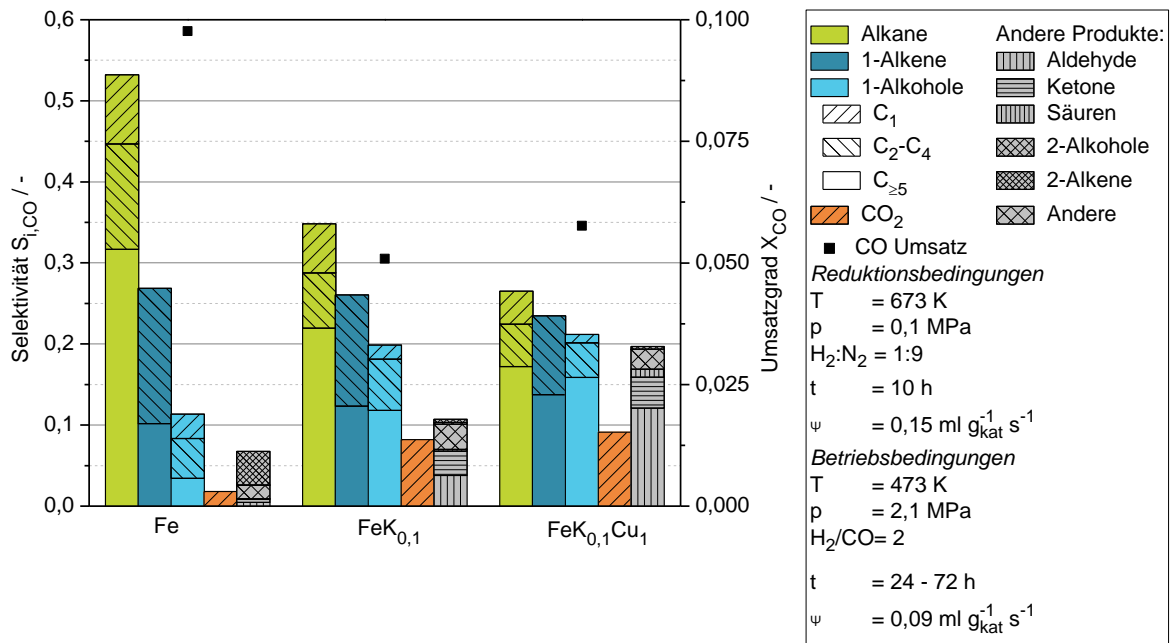


Abbildung 5.6: Resultate der Produktbildung an K-Cu-promotierten eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysatoren nach [14]

Demnach vermag Kupfer insbesondere die Selektivität zu höheren Alkoholen zu steigern, was allerdings mit einem Rückgang des Umsatzgrades sowie einer vermehrten WGS-Aktivität einhergeht. Aus dem Umstand, dass sich die in Abbildung 5.5 und Abbildung 5.6 gezeigten Resultate lediglich aus Einzelversuchen ergaben, geht hervor, dass eine weitere Evaluierung der Promotierung in Bezug auf die Gehalte an Kalium und Kupfer notwendig ist, um systematische Abweichungen auszuschließen. Aufgrund seiner in Bezug auf die Alkoholbildung günstigen Eigenschaften sollte Molybdän als zusätzlicher Promotor in diese Voruntersuchung integriert werden.

Zu diesem Zwecke erfolgte eine Einstellung der Gehalte an Kalium, Kupfer und Molybdän von $\omega_M = 0,1$ ma.-% und $\omega_M = 1,0$ ma.-% woraus sich acht Versuchspunkte ergaben, welche bezüglich des Umsatzgrades und der Selektivitäten zu den verschiedenen gebildeten Produktgruppen betrachtet werden müssen. Dies entspricht dem in Abbildung 4.16 gezeigten Versuchsplan. Aus Studien, welche die Produktbildung an kaliumpromotierten eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysatoren betrachten geht außerdem hervor, dass Kalium einen sehr starken Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften hat. Um die Effekte der Promotoren Kupfer und Molybdän beurteilen zu können ist es daher zweckmäßig, die Ergebnisse der Stufen für einen niedrigen und einen hohen Kaliumgehalt separat voneinander zu diskutieren. Aus diesem Grund zeigt Abbildung 5.7 zunächst die Resultate für die Katalysatorsysteme mit niedrigem Kaliumgehalt.

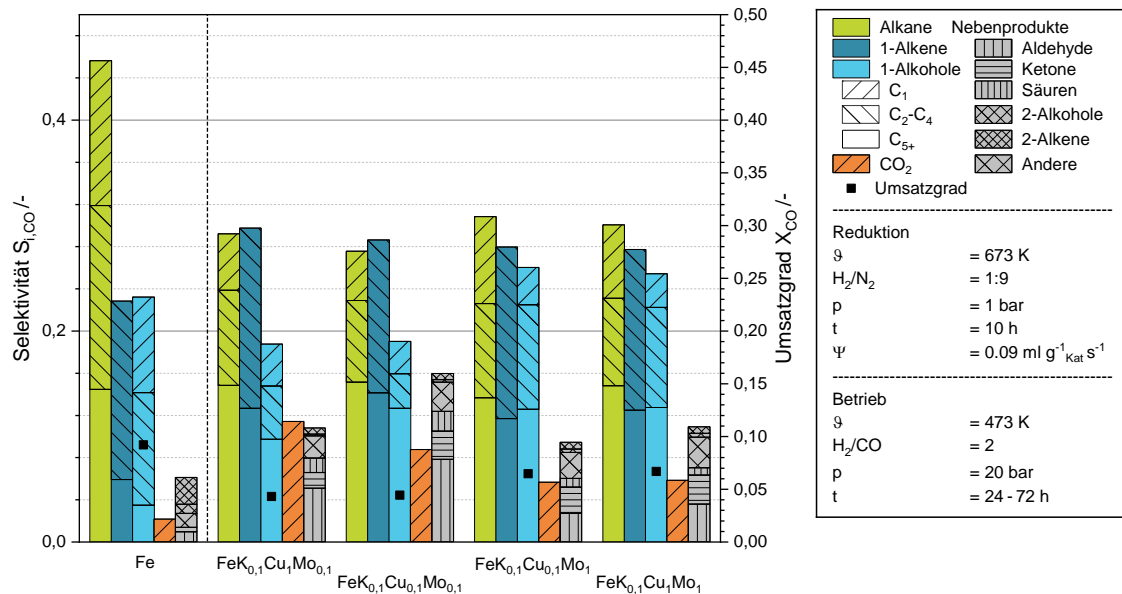


Abbildung 5.7: Resultate der Produktbildung an dreifach-promotierten eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysatoren $\text{FeK}_x\text{Cu}_y\text{Mo}_z$, auf der Stufe niedrigen Kaliumgehalts von $\omega_K = 0,1\%$, zusätzlich ist als Referenz auf der linken Seite ein unpromotierter Eisenkatalysator abgetragen

Es zeigt sich zunächst, dass selbst aus geringen Mengen applizierten Kaliums ein negativer Effekt auf den Umsatzgrad resultiert. Dies ist, wie bereits in früheren Studien gezeigt, mit einer verstärkten Adsorption von CO und damit mit einer Erniedrigung des effektiven Synthesegasverhältnisses H_2/CO zu begründen [51]. Eine zusätzliche Applikation von Molybdän im Bereich von $\omega_{\text{Mo}} = 1 \text{ ma.}\%$ hat eine umsatzfördernde Wirkung, wie auch in vorangegangenen Studien gezeigt werden konnte. [131,146]. Bezüglich der Produktbildung fällt die zentrale Rolle des Kaliums in Bezug auf die Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Oxygenaten auf. Im Detail steigen sowohl die Gesamtselektivitäten an Olefinen und Alkoholen wie auch die darin enthaltenen Selektivitäten der langkettigen Vertreter dieser Produktklassen, während weniger Paraffine gebildet werden. Gleichzeitig ist die CO_2 -Selektivität und damit die Wasser-Gas-Shift-Aktivität in Anwesenheit von Kalium stark erhöht, was mit den Ergebnissen der in Abbildung 5.5 und Abbildung 5.6 zitierten Arbeiten übereinstimmt [4,14].

Für sämtliche untersuchten Katalysatoren entspricht die Selektivität zu höheren Alkoholen den Referenzwerten aus der in Abbildung 5.6 zitierten Studie. Innerhalb der Variation des Kupfergehaltes sind die Differenzen jedoch gering, demnach spielt innerhalb der hier betrachteten Kupfergehalte lediglich die Applikation von Kupfer eine Rolle, unabhängig vom tatsächlichen Massengehalt. Auch die Effekte auf den Umsatzgrad sowie die Selektivitäten zu den anderen Produktgruppen lassen sich nicht eindeutig mit dem Kupfergehalt korrelieren. Dies zeigt darüber hinaus, dass der in Kapitel 4.2 erwähnte Einfluss der erhöhten spezifischen Oberfläche als gering einzuschätzen ist. Im Detail lassen

sich die Katalysatoren $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{Mo}_{0,1}$ und $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{Mo}_1$ der Fällung AFe43 zuordnen, welche eine erhöhte spezifische Oberfläche zeigte. Da der zugehörige Umsatzgrad vergleichbar mit den entsprechenden Werten der anderen Katalysatoren ist, besteht an dieser Stelle kein Effekt der spezifischen Oberfläche.

Durch Erhöhung des Molybdänanteils von $\omega_{\text{Mo}} = 0,1$ ma.-% auf $\omega_{\text{Mo}} = 1$ ma.-% kann die Bildung von Alkoholen weiter gesteigert werden, allerdings betrifft dies vor allem die kurz-kettigen Vertreter. Demnach bestätigt sich die Annahme, dass durch die Anwesenheit von Molybdän die Bildung der höheren Alkohole gefördert werden kann, nicht. Die Förderung der Bildung höherer Alkohole wurde in vorangegangenen Arbeiten vor allem bei einem erhöhten Molybdängehalt von $\omega_{\text{Mo}} > 5$ ma.-% beobachtet. Die Einstellung derartiger Mas-sengehalte eignet sich im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Versuche nicht, da die Eigenschaften des Eisens als katalytisch aktivem Material zunehmend von dem in erhöhten Gehalten applizierten Molybdän überlagern werden dürften. Vor dem Hintergrund, dass der Schwerpunkt dieser Arbeit weniger auf einer detaillierten Studie der Promotoreffekte als vielmehr auf einer Untersuchung der Sekundärreaktionen liegt, wird hier auf eine weitere Erhöhung des Molybdängehaltes verzichtet. Darüber hinaus ergibt sich aus den Untersuchungen, dass erhöhte Molybdängehalte die WGS-Aktivität fördern, was Erkenntnissen früherer Studien entgegensteht [146]. Diesbezüglich muss angemerkt werden, dass aufgrund der zusätzlichen Anwesenheit weiterer Promotoren die Vergleichbarkeit mit ausschließlich Mo-promotierten Katalysatorsystemen beeinträchtigt sein dürfte.

Die in Abbildung 5.7 gezeigten Versuche für einen Kaliumgehalt von $\omega_{\text{K}} = 0,1$ ma.-% werden durch die Versuchsreihe mit einem erhöhten Kaliumgehalt von $\omega_{\text{K}} = 1$ ma.-% ergänzt, die Resultate sind in Abbildung 5.8 gezeigt.

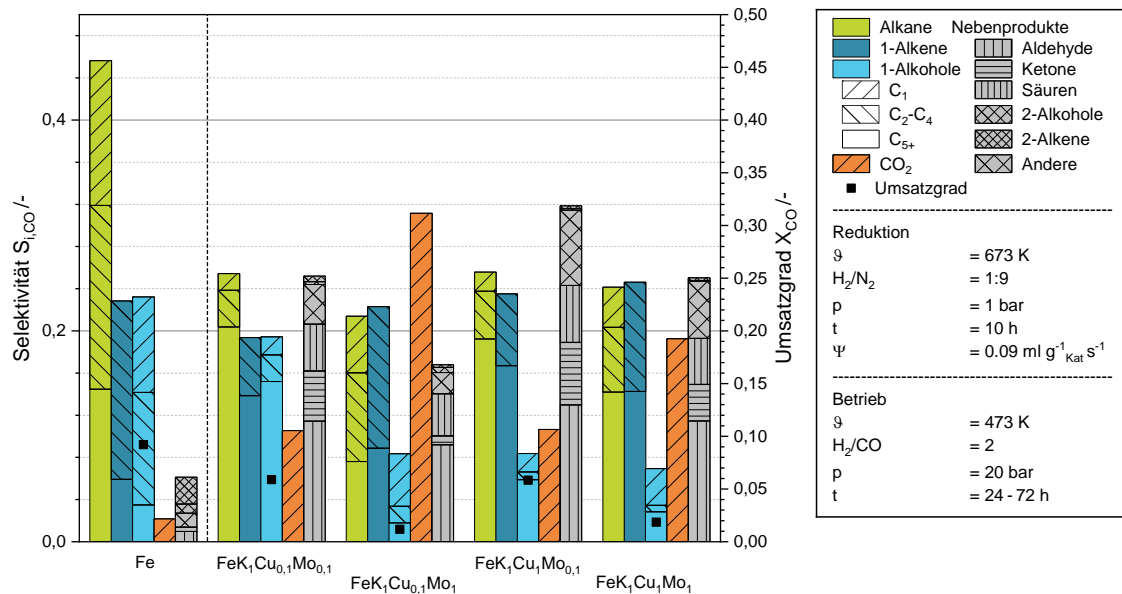


Abbildung 5.8: Resultate der Produktbildung an dreifach-promotierten eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysatoren $\text{FeK}_x\text{Cu}_y\text{Mo}_z$, auf der Stufe niedrigen Kaliumgehalts von $\omega_K = 1\%$, zusätzlich ist als Referenz auf der linken Seite ein unpromotierter Eisenkatalysator abgetragen

Es kann zunächst festgestellt werden, dass sich durch eine weitere Erhöhung des Kaliumgehalts im Vergleich zu den Katalysatoren mit niedrigerem Kaliumgehalt in erster Linie im Rahmen dieser Arbeit unerwünschte Effekte des Kaliums bemerkbar machen. So bewirkt insbesondere eine Kombination mit einem erhöhten Molybdängehalt einen Rückgang auf Werte von $X_{\text{CO}} \approx 2\%$. Für einen niedrigeren Molybdängehalt werden höhere Umsatzgrade gefunden. Hier zeigt sich der auch in vorangegangenen Studien ermittelte unklare Effekt des Molybdäns auf den Umsatzgrad, da für die Katalysatoren mit geringeren Kaliumgehalten eine Erhöhung des Umsatzgrades für höhere Molybdängehalte festgestellt wurde [142,143,145]. Obgleich sich aus einem erhöhtem Kaliumgehalt bei einem Molybdänanteil von $\omega_{\text{Mo}} = 0,1 \text{ ma.-%}$ höhere Selektivitäten zu langkettigen Alkoholen ergeben, bleiben die gebildeten Mengen, ausgedrückt durch die Ausbeute, welche in Gleichung (16) definiert wurde, hinter den Katalysatorsystemen mit niedrigeren Kaliumgehalten zurück. So ergibt sich für den Katalysator $\text{FeK}_1\text{Cu}_{0,1}\text{Mo}_{0,1}$ eine Ausbeute an höheren Alkoholen von $Y_{\text{C}_{5+},\text{OH}} = 0,0048$. Dagegen kann für diese Produktfraktion mit dem Katalysator $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1\text{Mo}_1$ eine Ausbeute von $Y_{\text{C}_{5+},\text{OH}} = 0,0113$ erreicht werden. Demnach ist die Einstellung eines niedrigen Kaliumgehaltes zur Erhöhung der gebildeten Menge an höheren Alkoholen sinnvoll.

Im Weiteren erhöht sich für die Katalysatoren mit erhöhtem Kaliumanteil die Selektivität zu ungesättigten Verbindungen sowie zu weiteren Oxygenaten wie Aldehyden oder Ketonen. Zusätzlich dazu steigt die WGS-Aktivität, erkennbar an den erhöhten CO_2 -Selektivitäten, insbesondere für den Katalysator $\text{FeK}_1\text{Cu}_{0,1}\text{Mo}_1$. Dies ist im Rahmen dieser

Arbeit unvorteilhaft, da auf diese Weise ein höherer Anteil des eingesetzten CO über die WGS-Reaktion in CO_2 umgewandelt wird, anstatt innerhalb des Kettenwachstums der Fischer-Tropsch-Reaktion in Kohlenwasserstoffe umgesetzt zu werden. Auch dies zeigt, dass ein Kaliumgehalt von $\omega_K = 0,1$ ma.-% vorteilhaft ist.

Abbildung 5.9 zeigt einen Vergleich der Produktbildung der in der Vorabstudie untersuchten Katalysatorsysteme untereinander sowie zu den Katalysatoren $\text{FeK}_{0,1}$ (s. Abbildung 5.5) und $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$ (s. Abbildung 5.6).

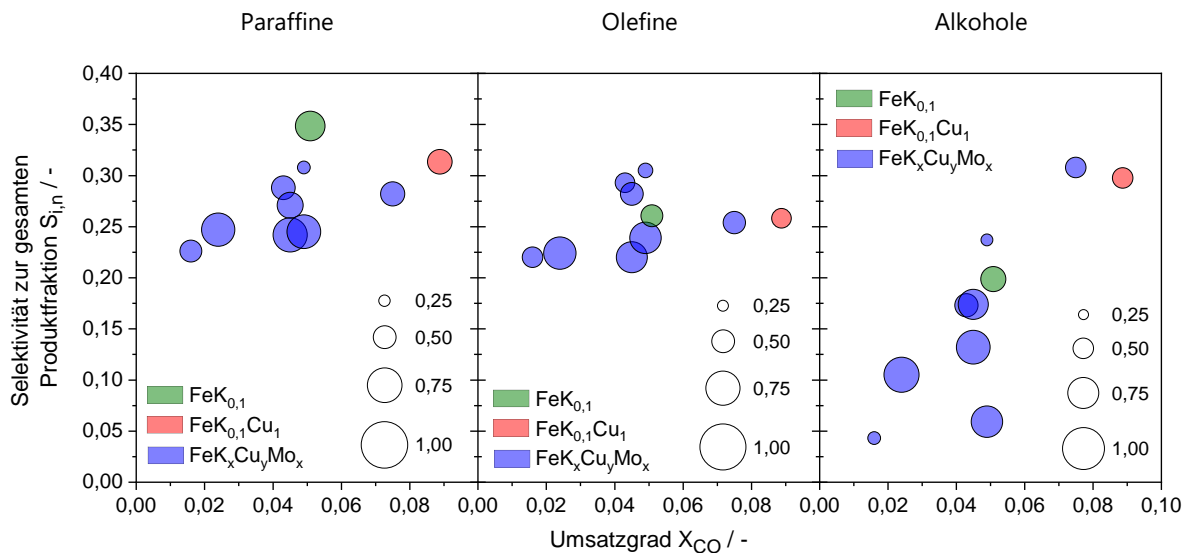


Abbildung 5.9: Vergleich der Selektivitäten zu den langkettigen Vertretern der jeweiligen Produktfraktion, indiziert durch die Blasengröße, der zugehörigen Gesamtselektivität sowie der Umsatzgrade für die im Rahmen der Vorabstudie untersuchten Katalysatoren, zusätzlich sind die Katalysatoren $\text{FeK}_{0,1}$ und $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$ der in zitierten Studien abgetragen [4,14]

Zur Durchführung der reaktionstechnischen Untersuchungen zur Aufnahme von Konzentrationsprofilen ist einerseits ein in Bezug auf die Alkoholbildung optimiertes Produktspektrum der untersuchten Katalysatoren und andererseits ein möglichst hoher Umsatzgrad bei den vorherrschenden Betriebsbedingungen notwendig. Aus der Reihe der in der Voruntersuchung untersuchten Katalysatoren erfüllt das System der Zusammensetzung $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1\text{Mo}_1$ diese Anforderungen zunächst am ehesten, da es sowohl erhöhte Selektivitäten zu langkettigen Olefinen und Alkoholen bei moderater Paraffinselektivität als auch einen im Vergleich zu den anderen Katalysatoren erhöhten Umsatzgrad von $X_{\text{CO}} = 0,075$ aufweist. Dies ermöglicht die Entstehung genügender Mengen an den für die Untersuchung der Sekundärreaktionen relevanten Komponenten, weswegen ein Katalysator dieser Zusammensetzung neben einfach- und zweifach-promotierten Systemen im Rahmen der

Profilreaktorversuche betrachtet werden soll. Ferner zeigt sich, dass sich der in vorangegangenen Arbeiten betrachtete Katalysator der Zusammensetzung $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$ bei einer ähnlichen Produktselektivität durch einen noch höheren Umsatzgrad auszeichnet. Das in $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1\text{Mo}_1$ zusätzlich enthaltene Molybdän hat demnach nur einen geringen Einfluss auf die allgemeine Produktzusammensetzung. Dieser Umstand sowie die Tatsache, dass die Applikation der Promotoren Kalium und Kupfer in einem Schritt erfolgen kann, wie in Kapitel 4.1 erläutert wurde, prädestiniert das System $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$ als denjenigen Katalysator, welcher zur Untersuchung des Einflusses der Betriebsbedingungen, welche im folgenden Kapitel beschrieben wird, dienen soll.

5.2.2 Variation der Betriebsbedingungen

Wie oben beschrieben dient das System der Zusammensetzung $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$ aufgrund seiner günstigen katalytischen Eigenschaften als Katalysator für die zweite Voruntersuchung zur Untersuchung der Einflüsse der Betriebsparameter Temperatur, Betriebsdruck und Katalysatorbelastung auf die Produktbildung. Ziel dieser zweiten Vorabstudie ist es, in Ergänzung zu einer geeigneten Promotierung, Einstellwerte für die Betriebsparameter festzulegen, welche weitere Verbesserungen in Bezug auf die Zusammensetzung des Produktspektrums und den Umsatzgrad zulassen. Eine zentrale Erkenntnis, welche sich aus der Literatur ergibt, ist der Umstand, dass die Einflüsse der Betriebsbedingungen auf die katalytischen Eigenschaften stark von anwesenden Promotorelementen beeinflusst werden [97,116]. Daher wird zusätzlich zur Untersuchung des Sachverhalts am Katalysator $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$ der zugrunde liegende Versuchsplan parallel unter Verwendung eines unpromotierten Eisenkatalysators durchgeführt. Dies eröffnet die Möglichkeit, die Wechselwirkung der Einflüsse von Betriebsbedingungen und Promotierung mit $\omega_{\text{K}} = 0,1 \text{ ma.-%}$ und $\omega_{\text{Cu}} = 1 \text{ ma.-%}$ herauszuarbeiten, was den in Abbildung 4.17 gezeigten Versuchsplänen entspricht.

Die Erörterung der Resultate der $k = 24$ bearbeiteten Versuchspunkte durch Betrachtung von Balkendiagrammen, wie sie in etwa in Abbildung 5.7 gezeigt sind, ist sehr unübersichtlich, die entsprechenden Auftragungen sind im Anhang in Abbildung D.1 gezeigt. Aus diesem Grund soll zunächst der allgemeine Einfluss von den anwesenden Promotorelementen abgeschätzt werden. Dazu werden die zugrundeliegenden katalytischen Daten zur Selektivität auf die wichtigen Produktfraktionen der Paraffine, Olefine sowie der Alkohole reduziert. Darüber hinaus wird lediglich der Wert für die langkettige Produktfraktion mit einer Kohlenstoffzahl $j \geq 5$ sowie die Gesamtselektivität betrachtet, wobei der Quotient dieser beiden Größen als Anteil der langkettigen Produkte an der Gesamtfraction, wie in Gleichung (28) unter dem Parameter χ eingeführt, definiert ist. Die Auftragung der Gesamtselektivität über dem Umsatzgrad innerhalb eines Blasendiagramms, wobei die Größe der Blasen den Wert für χ indiziert, ermöglicht so einen Vergleich sämtlicher durchgeführten Versuchspunkte in Bezug auf die Produktbildung.

Dies ist in Abbildung 5.10 dargestellt, wobei die Blasenfärbung indiziert, ob ein reiner Eisenkatalysator oder das System $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$ zugrunde liegt.

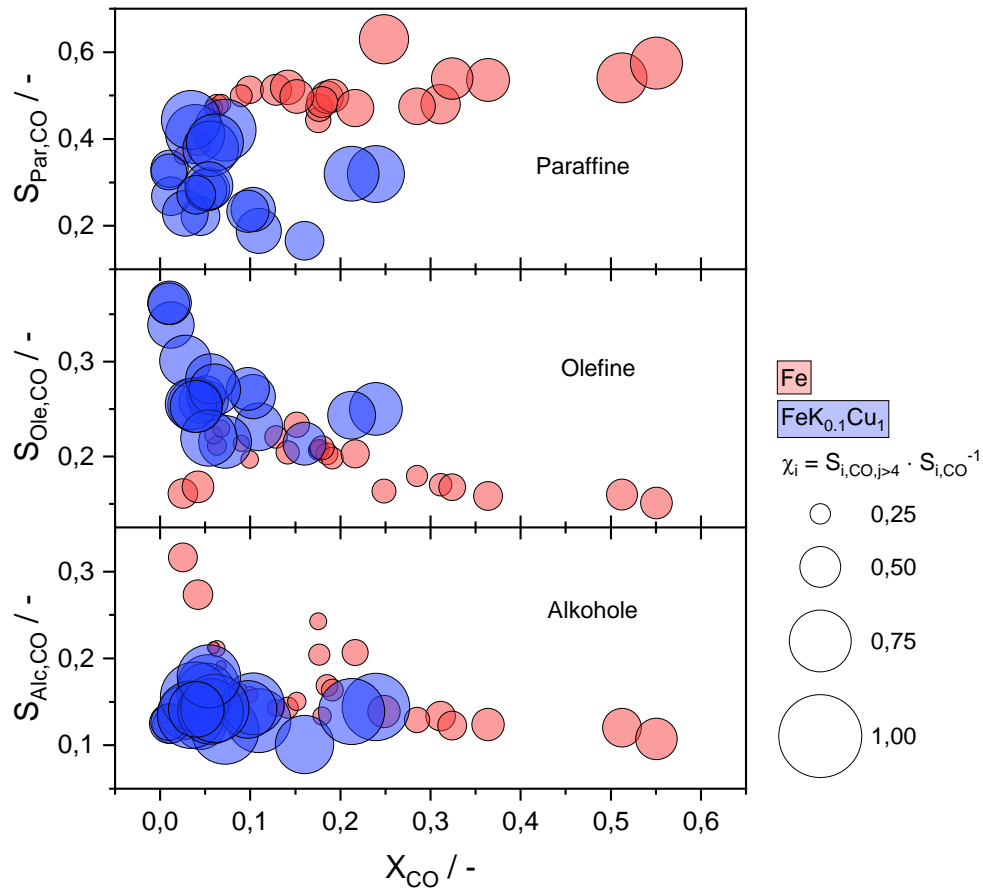


Abbildung 5.10: Vergleich der gruppenbezogenen Gesamtselektivität, des χ -Wertes sowie des Umsatzgrades für die in der zweiten Vorabstudie durchgeführten reaktionstechnischen Untersuchungen, die Färbung der Blasen indiziert die Zusammensetzung des jeweils verwendeten Katalysators

Mit Blick auf Abbildung 5.10 zeigt sich der starke Einfluss der anwesenden Promotoren Kalium und Kupfer auf die Produktbildung eisenbasierter Fischer-Tropsch-Katalysatoren. Der wichtigste Effekt betrifft die abgesenkte Hydrierfähigkeit, welche mit hoher Wahrscheinlichkeit auf das applizierte Kalium zurückgeht. Dieser Effekt äußert sich in niedrigeren Paraffinselektivitäten und gleichzeitig erhöhten Olefinselektivitäten für das System $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$. Die Herabsetzung der hydrierenden Eigenschaften nach dem Blyholder-Modell ist Gegenstand vieler Arbeiten zur Rolle des Kaliums, entsprechend fügen sich die Erkenntnisse in den Stand der Wissenschaft ein [51,105,171]. Ein derartiger Effekt kann bezüglich der Alkoholselektivität nicht ausgemacht werden, die Gesamtalkoholselektivitäten der reinen Eisenkatalysatoren und der $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$ -Systeme unterscheiden sich nicht signifikant. Ein

weiterer wichtiger Effekt betrifft die Förderung der Propagation. So steigt, übergreifend für alle Produktgruppen der Anteil der langkettigen Reaktionsprodukte, ausgedrückt durch den Parameter χ . Auch dies ist höchstwahrscheinlich in erster Linie auf das anwesende Kalium zurückzuführen, welches nach dem Blyholder-Modell die Adsorption von CO und damit das Kettenwachstum fördert [102,103,125]. Der Anstieg der Anteile an langkettigen Produkten wird insbesondere mit Blick auf die alkoholische Produktfraktion deutlich. Diesbezüglich wurde für einen analog zweifach-promotierten Eisenkatalysator eine besondere Förderung der Bildung von höheren Alkoholen gezeigt [14]. Ein weiterer Effekt, der auf das enthaltene Kalium zurückgeht, betrifft den Umsatzgrad, welcher für die reinen Eisenkatalysatoren deutlich erhöht ist. Hierzu muss jedoch angemerkt werden, dass die in Abbildung 5.10 gezeigten Versuche bei verschiedenen Betriebsbedingungen durchgeführt wurden, welche ebenfalls einen starken Einfluss auf den Umsatzgrad zeigen, wie in Kapitel 3.2.1 bereits erläutert wurde. Dennoch wird überblickend der suppressive Effekt von Kalium auf den Umsatzgrad deutlich, so werden für die promotierten Systeme maximale Werte von $X_{CO} \approx 30\%$ erreicht, wohingegen die Umsätze der reinen Eisenkatalysatoren Werte für den Umsatzgrad von bis zu $X_{CO} \approx 50\%$ zeigen.

Wie bereits erwähnt wurden die in Abbildung 5.10 gezeigten Versuche gemäß den zugehörigen Versuchsplänen bei variierten Betriebstemperaturen, Betriebsdrücken sowie Katalysatorbelastungen durchgeführt. Die Einflüsse dieser Parameter sind Gegenstand der folgenden Ausführungen. Um nun die Einflüsse der Parameter quantitativ miteinander vergleichen zu können, werden wird in Gleichung (34) der Parameter der Effektstärke E eingeführt. Dieser ist definiert als die relative Änderung einer Zielgröße y_{rel} , beispielsweise einer Selektivität, normiert auf die relative Änderung einer Einflussgröße x_{rel} , etwa der Temperatur, welche zur Änderung der Zielgröße führt.

$$E_{x,y} = \frac{y_{rel}}{x_{rel}} \quad (34)$$

Der Bezugspunkt, über den die jeweilige relative Änderung der Ziel- wie auch der Einflussgröße berechnet wird, wird repräsentiert durch die niedrigste Einstellung der Einflussgröße sowie der zugehörigen beobachteten Zielgröße. Dies drückt sich in den Gleichungen (35) und (36) aus.

$$y_{rel} = \frac{y_{x_2} - y_{x_1}}{y_{x_1}} \quad (35)$$

$$x_{rel} = \frac{x_2 - x_1}{x_1} \quad (36)$$

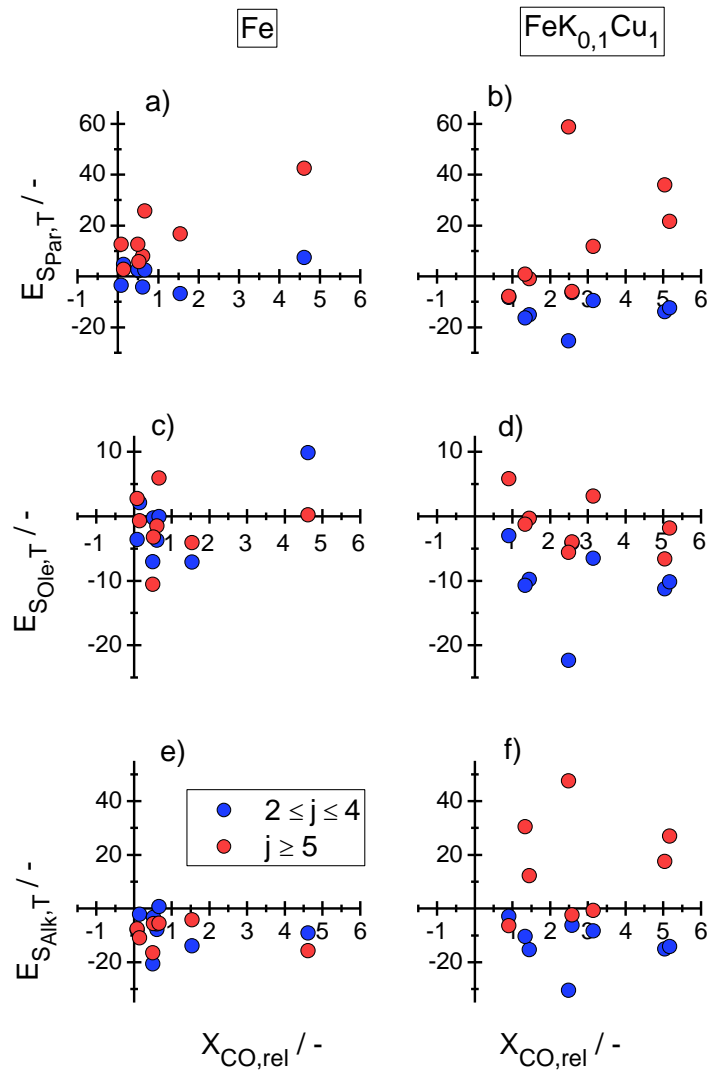


Abbildung 5.11: Auftragung der selektivitätsbezogenen Effektstärke der Temperatur über die relative Umsatzänderung für einen reinen Eisenkatalysator und das $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$ -System, wobei eine getrennte Betrachtung der kurz- und langkettigen Reaktionsprodukte erfolgt

Dies soll anhand einer Beispielrechnung verdeutlicht werden. So ergibt sich etwa aus einer Temperaturerhöhung um $\Delta T = 10$ K von $T_1 = 473$ K auf $T_2 = 483$ K ein Wert für $T_{\text{rel}} = 0,0211$. Für einen im Rahmen dieser Temperaturerhöhung beobachteten hypothetischen Umsatzanstieg von $X_{\text{CO},1} = 0,06$ auf $X_{\text{CO},2} = 0,21$ ergibt sich demnach ein Wert für $X_{\text{CO,rel}} = 2,5$. Nach Gleichung (34) entspricht dies einer umsatzbezogenen Effektstärke der Temperatur von $E_{T,X_{\text{CO}}} = 118,25$. Auf diese Weise können die Einflüsse der Betriebsbedingungen quantifiziert und untereinander verglichen werden.

Aus vorangegangenen Studien geht hervor, dass der Umsatzgrad nicht nur durch Betriebsparameter und Katalysatorsystem beeinflusst wird, sondern darüber hinaus auch selbst Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften und die Produktbildung der Fischer-Tropsch-Synthese nimmt [172,173]. Aus diesem Grund ist es zweckmäßig, die in Bezug auf

eine bestimmte Zielgröße berechnete Effektstärke über die gemäß Gleichung (36) berechnete relative Umsatzänderung $X_{\text{CO,rel}}$ abzutragen, um so Umsatzabhängigkeiten der Effektstärke herausarbeiten zu können. Dies ist in Abbildung 5.11 zur Beeinflussung der Paraffin-, Olefin- sowie Alkoholelektivität für einen unpromotierten Eisenkatalysator sowie das Katalysatorsystem $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$ gezeigt.

Zunächst zeigt sich, dass innerhalb des betrachteten Bereichs jegliche Temperaturerhöhung mit einem Anstieg des Umsatzgrades verbunden ist, was auf ansteigende Geschwindigkeiten sowohl der Propagations- wie auch der Terminationsreaktionen zurückzuführen ist [87,91,174]. Der Einfluss der Temperatur kann durch die Applikation der Promotorelemente in den angegebenen Gehalten von $\omega_{\text{K}} = 0,1 \text{ ma.-%}$ und $\omega_{\text{Cu}} = 1 \text{ ma.-%}$ verstärkt werden. Im Detail liegen mit einer Ausnahme die Werte für die relative Umsatzänderung für den reinen Eisenkatalysator im Bereich $X_{\text{CO,rel}} < 2$, wohingegen für das System $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$ erhöhte Werte bis zu $X_{\text{CO,rel}} = 5$ gefunden werden. Dies entspricht Erkenntnissen aus vorangegangenen Studien, wonach aus einer Applikation kleiner Gehalte an Kalium eine zusätzliche Steigerung des Einflusses der Temperatur auf den Umsatzgrad resultiert, wie auch in Abbildung 3.13a) gezeigt ist [116]. Hierzu kann auf Grundlage der Literatur angenommen werden, dass die Förderung der Adsorption der Eduktmoleküle durch die Promotoren für diesen Effekt verantwortlich ist. Im Detail fördert Kalium die Adsorption von CO und Kupfer die Adsorption von H_2 [122,125]. Dadurch steigt die Anzahl an mit Edukten besetzten katalytisch aktiven Zentren und damit der Umsatzgrad.

Im Gegensatz zum Umsatzgrad zeigt sich eine ambivalente Beeinflussung der Produktselektivität durch die Reaktionstemperatur. Im Detail verändert sich die Selektivität zu den kurz-kettigen Reaktionsprodukten bei variiertem Temperatur anders als die Selektivität zu langkettigen Vertretern, wobei dieser Effekt für den promotierten Katalysator besonders ausgeprägt ist. Dies wird im folgenden Absatz diskutiert. Es zeigt sich, dass eine Temperaturerhöhung die Bildung kurz- und langkettiger Paraffine tendenziell fördert, wohingegen die Selektivitäten zu Olefinen eher abnehmen. Dies könnte durch die bei erhöhten Temperaturen verstärkt ablaufende Adsorption von H_2 begründet sein, woraus eine erhöhte Hydrierfähigkeit resultiert [87,88]. Damit erfolgt einerseits eine vermehrte Termination reaktiver Oberflächenspezies durch Hydrierung, andererseits werden gebildete primäre Olefine, welche readsorbieren, eher zu sekundären Paraffinen hydriert, wodurch die Paraffinselektivität steigt [35,152]. Für den reinen Eisenkatalysator werden analog zu den Olefinen für kurz- und langkettige Alkohole sinkende Selektivitäten bei steigender Temperatur gefunden. Dies ist im Einklang mit der Literatur, auch hier kann eine vermehrte Readsorption und sekundäre Umwandlung in Paraffine durch eine steigende Hydrierfähigkeit vermutet werden [87].

In Anwesenheit von Promotoren ist eine Veränderung des Einflusses der Temperatur auf die Paraffin-, Olefin und Alkoholelektivitäten festzustellen, sowohl was die Effektstärke als

auch die Abhängigkeit von der Kettenlänge der jeweiligen Produktfraktion betrifft. Im Detail zeigt sich am $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$ -System ein Anstieg der Selektivitäten zu langkettigen Reaktionsprodukten bei Erhöhung der Temperatur, wohingegen die Selektivitäten zu den kurzkettigen Vertretern der Paraffine, Olefine sowie Alkohole tendenziell sinken.

Da bei steigenden Temperatur nach dem aktuellen Wissensstand eher Desorptionsprozesse und damit eine zeitigere Termination gefördert werden, was zu kurzkettigeren Produkten führt, stehen die gefundenen Resultate im Widerspruch zur Literatur [87,88]. Daher muss angenommen werden, dass an dieser Stelle Überlagerungseffekte mit Temperatur und Katalysatorbelastung beobachtet werden, welche sich durch die Anwesenheit der Promotorelemente verstärken.

Es zeigt sich, dass innerhalb des untersuchten Temperaturbereich zwischen $T = 473 \text{ K}$ und $T = 493 \text{ K}$ ein starker Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Produktbildung existiert. Demnach ist dieser Temperaturbereich für die Messung der Konzentrationsprofile von Relevanz und wird als Einstellwert für die folgenden Untersuchungen zu den orts aufgelösten Reaktionsprofilen festgelegt. In einem weiteren Schritt soll nun auf analoge Art und Weise die Evaluierung des Einflusses des Betriebsdrucks erfolgen. Das zugehörige Effektdiagramm ist in Abbildung 5.12 gezeigt.

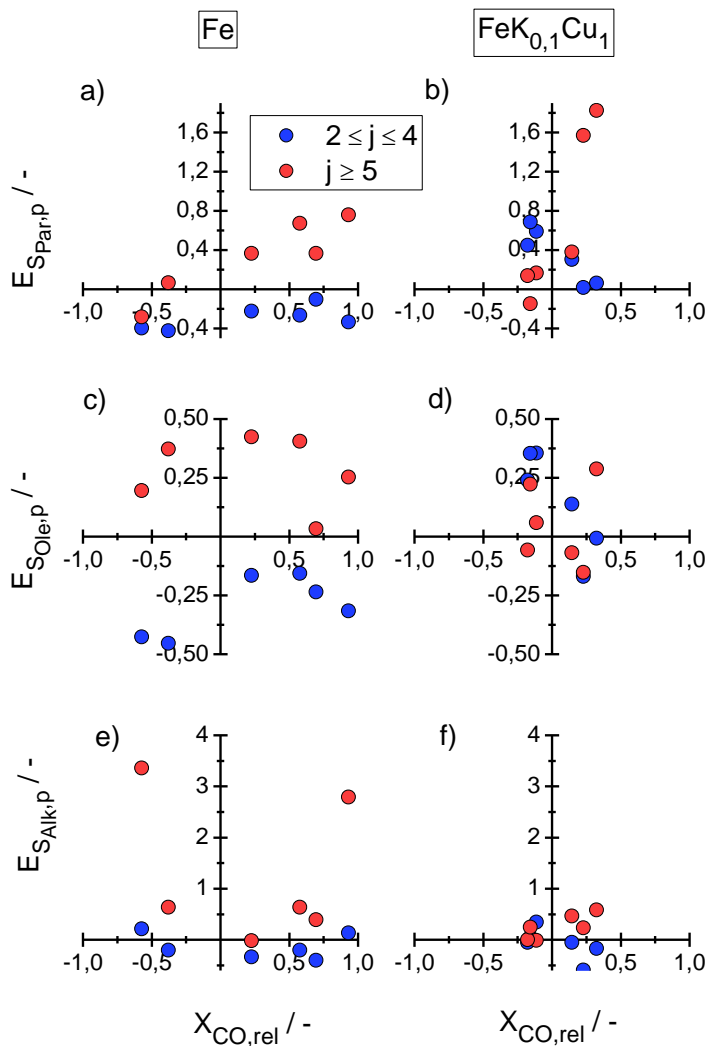


Abbildung 5.12: Auftragung der Abhängigkeit der selektivitätsbezogenen Effektstärke des Drucks über die relative Änderung des Umsatzgrades für einen reinen Eisenkatalysator und das $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$ -System, wobei eine getrennte Betrachtung der kurz- und langkettigen Reaktionsprodukte erfolgt

Bezüglich der relativen Änderung des Umsatzgrades kann festgehalten werden, dass kein eindeutiger Zusammenhang zum Betriebsdruck zu bestehen scheint, da die Werte für $X_{\text{CO,rel}}$ für beide Katalysatorsysteme sowohl positive wie auch negative Werte annehmen. Ein Unterschied besteht allerdings in der Effektstärke, im Detail schwächt sich der Druckeinfluss durch Applikation der Promotoren deutlich von $|X_{\text{CO,rel}}| \leq 1$ auf $|X_{\text{CO,rel}}| \leq 0,5$ ab. Ursächlich dafür könnte die gleichgerichtete Wirkung des Druckanstiegs einerseits sowie der Applikation insbesondere von Kalium andererseits sein. Wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben erhöht sich durch die gestiegenen Partialdrücke der Edukte H_2 und CO im Zuge einer Erhöhung des Gesamtdrucks der Bedeckungsgrad der Katalysatoroberfläche durch verstärkte Adsorption [89]. In vergleichbarer Weise wirkt sich Kalium, insbesondere auf die Adsorption von CO aus [51]. Daraus ergibt sich, dass der Bedeckungsgrad des

promotierten Katalysators bereits ein Sättigungsniveau erreicht hat, weswegen eine zusätzliche Förderung der Adsorption durch Druckerhöhung nur einen geringen Effekt hat. Die Frage, warum zunächst keine eindeutige Korrelation zwischen Betriebsdruck und Umsatzgrad identifiziert wird, lässt sich unter Berücksichtigung der Betriebstemperatur und der Katalysatorbelastung beantworten. In Abbildung 5.13 ist die Veränderung des Umsatzgrades bei variiertem Betriebsdruck unter Berücksichtigung der jeweiligen Reaktionstemperatur und der Katalysatorbelastung gezeigt.

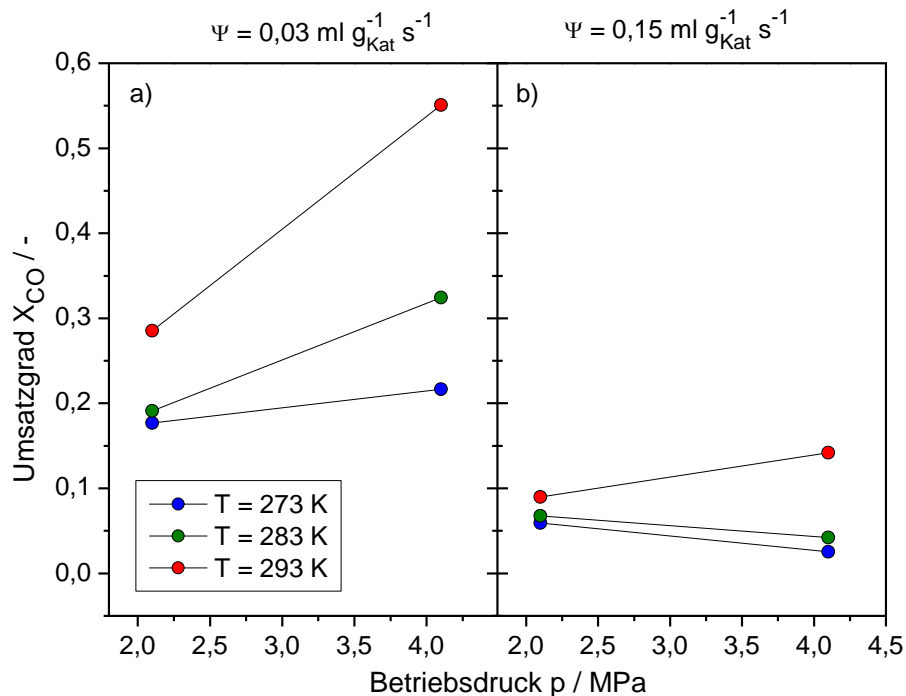


Abbildung 5.13: Abhängigkeit der Veränderung des Umsatzgrades bei variiertem Betriebsdruck unter Berücksichtigung der Reaktionstemperatur und der Katalysatorbelastung für einen reinen Eisenkatalysator

Da innerhalb der Datenpunkte mit variiertem Druck sämtliche Einstellgrößen konstant sind, zeigt sich, dass die Stärke und die Richtung des Einflusses des Betriebsdrucks auf den Umsatzgrad von Temperatur und Belastung abhängig sind, wie auch bereits in Abbildung 3.3 in Kapitel 3.2.1 aufgezeigt wurde [101]. Somit resultiert aus einer Erhöhung des Betriebsdrucks bei einer Belastung von $\Psi = 0,03 \text{ ml g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ein stärkerer Umsatzanstieg als bei der erhöhten Belastung von $\Psi = 0,15 \text{ ml g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Darüber hinaus weist auch die Temperatur einen Einfluss auf, im Detail steigt der Einfluss des Drucks auf den Umsatz mit steigender Temperatur. Im Falle der erhöhten Belastung ist es sogar der Fall, dass bei niedrigen Temperaturen ein Umsatzrückgang beobachtet wird. Eine eindeutige Erklärung für diese Beobachtung ist nicht direkt möglich, da die Einflüsse von Temperatur und Betriebsdruck auf die Adsorptionsgleichgewichte der eingetragenen Edukte, auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die Sekundärreaktionen in gegenseitiger Überlagerung

auftreten. Dieses Beispiel zeigt jedoch die Ursache für die in Abbildung 5.12 dargestellten ambivalenten Einflüsse des Drucks auf den Umsatzgrad auf.

Für den reinen Eisenkatalysator ergibt sich aus Abbildung 5.12 eine eindeutige Kettenlängenabhängigkeit der selektivitätsbezogenen Effektstärke des Drucks, im Detail hier eine Erhöhung der Selektivität an langkettigen Reaktionsprodukten bei einer Erhöhung des Betriebsdrucks. Dies entspricht der Förderung des Kettenwachstums durch vermehrte CO-Adsorption, welche bereits in Kapitel 3.2.1 diskutiert wurde. Analog zur Betrachtung des Einflusses des Drucks auf den Umsatzgrad ergibt aus einer Promotierung allerdings ein verringerter Einfluss der verbesserten CO-Adsorption, weswegen die Kettenlängenabhängigkeit der $E_{S,p}$ -Werte für das $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$ -System abnimmt. Dementsprechend kann für diese Katalysatoren keine eindeutige Korrelation der Selektivitäten zu den langkettigen Produktfraktionen und dem Betriebsdruck festgestellt werden.

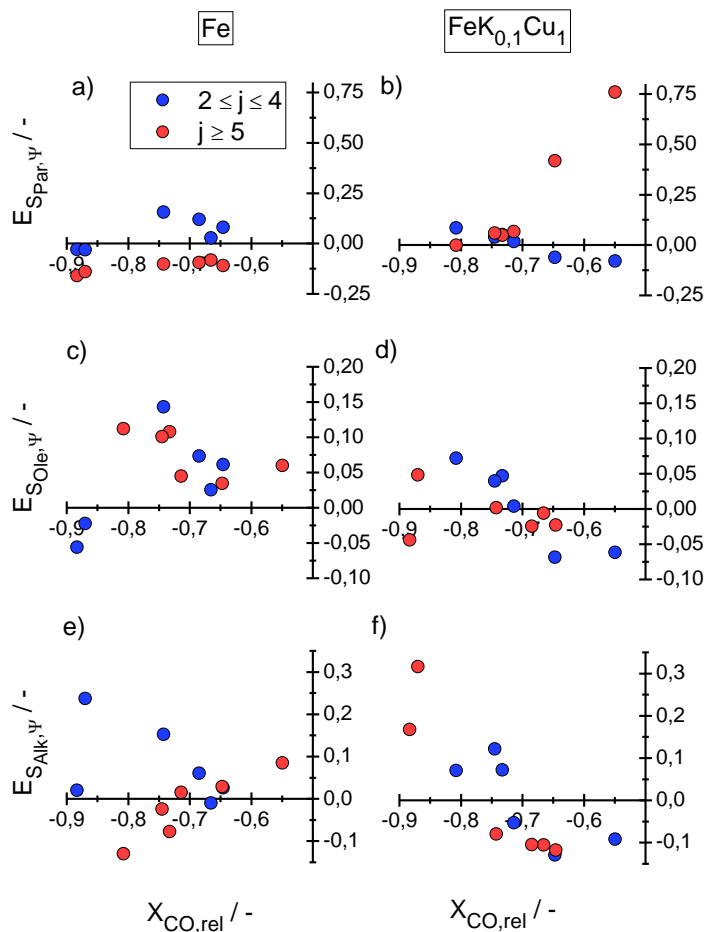


Abbildung 5.14: Auftragung der Abhängigkeit der selektivitätsbezogenen Effektstärke der Belastung über die relative Änderung des Umsatzgrades für einen reinen Eisenkatalysator und das $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$ -System, wobei eine getrennte Betrachtung der kurz- und langkettigen Reaktionsprodukte erfolgt

Wie bereits für den Umsatzgrad diskutiert, können auch hier sekundäre Einflüsse der Betriebsbedingungen oder Katalysatorbelastung angenommen werden, welche schwierig zu separieren sind. In Abbildung 5.14 ist die Betrachtung zu den selektivitätsbezogenen Effektstärken der Katalysatorbelastung für einen reinen Eisenkatalysator und das $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$ -System gezeigt.

Aus Abbildung 5.14 geht hervor, dass aus einer Erhöhung der Katalysatorbelastung innerhalb des betrachteten Bereiches für alle Versuche ein Umsatzrückgang resultiert und die zugehörigen relativen Veränderung des Umsatzgrades Werte für $X_{\text{CO,rel}} < 0$ annehmen. Dies ist im Einklang mit Erkenntnissen auf der Literatur [96,97]. Der Umsatzgrad als Anteil der in reaktiven Umsetzungen gewandelten Eduktmoleküle hängt entscheidend von der Verweilzeit des Eduktgemisches in der Katalysatorschüttung ab. Durch Zusammenführung von Gleichung (13) und (14) nach

$$\psi = \frac{\dot{V}}{m_{\text{Kat}}} \cdot \frac{1}{\tau} \quad (37)$$

zeigt sich eine indirekte Proportionalität von Verweilzeit und Katalysatorbelastung. Entsprechend sinkt die Verweilzeit mit steigender Belastung ab, was zu einer geringeren Wahrscheinlichkeit der Adsorption von Eduktmolekülen und zu einer verminderten Bildung reaktiver Intermediate an der Katalysatoroberfläche führt, woraus sich verringerte Umsatzgrade ergeben [96,97]. Die Stärke der relativen Umsatzänderung zeigt dabei keinen Zusammenhang zum Katalysatorsystem, was zu dem Schluss führt, dass die kaliuminduzierte Förderung der adsorptiven Eigenschaften der Eisenkatalysatoren die verminderten Verweilzeiten nicht kompensiert.

Obgleich aus einer Verkürzung der Verweilzeit, bedingt durch die geringere Adsorptionswahrscheinlichkeit der Edukte, eine geringere Anzahl an Initiationsreaktionen resultiert, kann vermutet werden, dass die Verweilzeit nur einen geringen Einfluss auf den eigentlichen Propagationsprozess hat. Im Ergebnis zeigt sich sowohl für den reinen Eisenkatalysator als auch für das $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$ -System nur eine geringe Kettenlängenabhängigkeit von der selektivitätsbezogenen Effektstärke der Katalysatorbelastung. Gleichzeitig sind auch die Absolutwerte der Effektstärken weitaus geringer, wie Abbildung 5.15 entnommen werden kann.

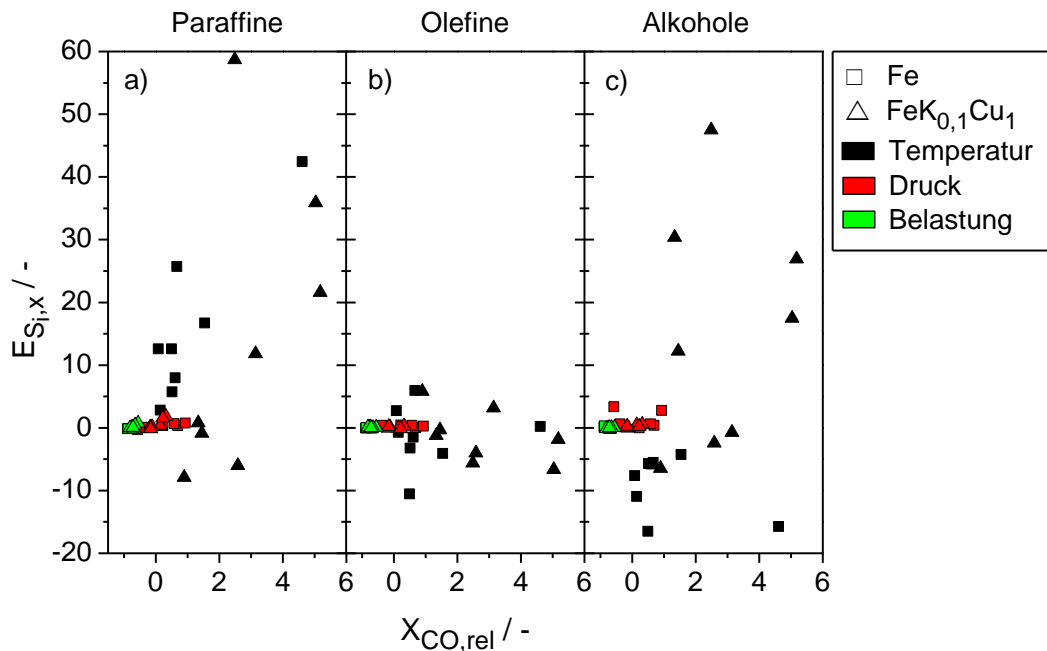


Abbildung 5.15: Vergleich der paraffin-, olefin- und alkoholelektivitätsbezogenen Effektstärken für einen reinen Eisenkatalysator und das $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$ -System, aufgetragen über die relative Umsatzänderung

Anhand dieses Diagramms kann nun eine vergleichende Abschätzung bezüglich der Stärke der individuellen Einflüsse der Reaktionstemperatur, des Betriebsdrucks, der Katalysatorbelastung sowie der applizierten Promotoren vorgenommen werden. Zunächst zeigt sich, dass die Temperatur den stärksten Effekt auf die Produktbildung zeigt, sowohl was den Umsatzgrad als auch was die Stärke des Einflusses auf die Produktselektivitäten betrifft. Obwohl sich auch einem variierten Betriebsdruck Einflüsse auf die Produktselektivitäten zuordnen lassen, sind die Stärken der zugehörigen Effekte geringer als die Temperatureinflüsse. Weiterhin ergibt sich ein geringer Effekt auf den Umsatzgrad. Die Katalysatorbelastung weist die geringsten Effektstärken bezüglich Produktselektivitäten und Umsatzgrad auf. Weiterhin kann festgestellt werden, dass die Applikation von Promotoren zwar die Richtung der individuellen Effekte von Temperatur, Druck und Katalysatorbelastung beeinflusst, dies allerdings nur einen geringen Einfluss auf die zugehörigen Effektstärken hat.

Aus den bisherigen Betrachtungen kann abgeleitet werden, dass eisenbasierte Katalysatorsysteme ein vielfältiges Produktspektrum aufweisen, welches durch die Applikation der Promotorelemente Kalium und Kupfer und Molybdän modifiziert werden kann. Dabei zeigen sich vielfältige Einflüsse auf den Umsatzgrad und die Selektivitäten zu den verschiedenen Produktfraktionen. Darüber bestehen in der Variation der Reaktionstemperatur im Bereich um $473 \text{ K} < T < 493 \text{ K}$ und des Betriebsdrucks im Bereich $2,1 \text{ MPa} < p < 4,1 \text{ MPa}$ weitere Möglichkeiten der Beeinflussung der katalytischen Eigenschaften, die Katalysatorbelastung zeigt im betrachteten Bereich zwischen $0,03 \text{ ml g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1} < \psi < 0,15 \text{ ml g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ nur

einen geringfügigen Effekt, diesbezüglich ist die Einstellung höherer Werte sinnvoll. Es bestehen Hinweise darauf, dass Sekundärreaktionen, wie sie in Kapitel 3.3.1 erläutert sind, in signifikantem Maße ablaufen und die Produktbildung entscheidend beeinflussen. Die Beurteilung der Rolle der Sekundärreaktionen erfolgt im nächsten Kapitel, in welchem die Resultate der Konzentrationsprofilmessungen, welche an dem in den Voruntersuchungen evaluierten Katalysatorsystem durchgeführt wurden, vorgestellt und diskutiert werden.

5.3 Untersuchungen zu orts aufgelösten Konzentrationsprofilen

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Resultate zur Evaluierung geeigneter Promotorgehalte und Betriebsbedingungen bilden die Grundlage für die folgenden Untersuchungen zu den orts aufgelösten Konzentrationsprofilmessungen. Da es sich bei dieser Methode um ein neuartiges Verfahren handelt, wird in einem ersten Teil der Einfluss von der veränderten Geometrie des Experimentalreaktors auf die Produktbildung anhand eines Vergleichs mit Resultaten aus Versuchen am konventionellen Rohrreaktor evaluiert. Daran schließt sich eine Abschätzung der lokalen Produktbildungsrate zur Beurteilung des Einflusses der lokalen Temperatur an. Die grundsätzlichen Eigenschaften der orts aufgelösten Reaktionsprofile eisenbasierter Katalysatorsysteme werden darauf aufbauend am Beispiel eines unpromotierten Eisenkatalysators erörtert. Dies bildet die Referenz für die darauffolgende Diskussion der Konzentrationsprofile kurzketziger Reaktionsprodukte in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen und anwesender Promotorelemente. Die Frage, inwieweit sekundäre Hydrierungen von der Promotierung beeinflusst werden, ist Gegenstand des sich anschließenden Kapitels. Im Folgenden wird die Rolle von Reinsertionsreaktionen unter Berücksichtigung der Ortsabhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit erörtert und die Resultate der Konzentrationsprofilmessungen zusammengefasst.

5.3.1 Voruntersuchungen

Der Profilreaktor zur Aufnahme orts aufgelöster Reaktionsprofile weist im Vergleich zum Integralreaktor, an welchem die Untersuchungen aus Kapitel 5.2 durchgeführt wurden, ein verändertes Verhältnis von Durchmesser und Reaktorlänge auf. Aus diesem Grund ist es zweckmäßig die beiden Reaktoren anhand eines Referenz-Katalysators bezüglich ihrer Produktbildung zu vergleichen. Der konventionelle Integralreaktor, wie er in Kapitel 4.3.1 beschrieben ist, verfügt über ein Rohr mit einem Innendurchmesser von $d_{\text{innen}} = 15,3 \text{ mm}$, die Länge der Schüttung beträgt $\Delta x_{\text{bett}} = 64,2 \text{ mm}$, was nach

$$\theta_i = \frac{\Delta x_{bett}}{\Delta x_{innen}} \quad (38)$$

einem Verhältnis von Bettlänge und Innendurchmesser von $\theta_{int} = 4,20$ entspricht. Im Gegensatz dazu weist der Rohrreaktor, welcher für die Messung der Konzentrationsprofile Anwendung findet, einen Innendurchmesser von $\Delta x_{innen} = 3,87$ mm sowie eine Länge der Katalysatorschüttung von $\Delta x_{bett} = 60,0$ mm auf, woraus sich ein Verhältnis von $\theta_{CPR} = 15,50$ ergibt. Für Reaktoren mit einem kleineren Wert für θ_i muss von einer verstärkten Relevanz von radialen Gradienten der Temperatur und der Strömungsgeschwindigkeit ausgegangen werden, weswegen ein Einfluss der Reaktorgeometrie die Produktbildung beeinflussen könnte.

Innerhalb der in Kapitel 5.2 vorgestellten Erläuterungen zur Produktbildung wurde stets die auf CO bezogene Selektivität als zentraler Parameter verwendet. Die Aussagekraft der Produktselektivität als Anteil einer Spezies oder einer Gruppe an Komponenten innerhalb eines Gemischs aus Reaktionsprodukten wird im Wesentlichen durch die genaue analytische Erfassung des gesamten Produktspektrums bestimmt. Dies war für den Integralreaktor in der in Kapitel 4.4 beschriebenen Art und Weise möglich.

Aus der geringeren verwendeten Masse an Katalysator innerhalb der Konzentrationsprofilmessungen ergaben sich erheblich geringere Mengen an gebildeten Reaktionsprodukten. Dies führte dazu, dass insbesondere die langkettigen Verbindungen, welche sich in der flüssigen und festen Produktphase anreichern, nicht hinreichend genau quantifiziert werden konnten. Die sich daraus ergebende ungenügende Erfassung der Kohlenstoffmenge am Reaktorausgang und die damit einhergehende ungenaue Bilanzierung gemäß Gleichung (30) bedingte eine alternative Größe zur Quantifizierung der austretenden Menge an Reaktionsprodukten.

Zu diesem Zwecke wird mit der integralen Produktivität P eine weitere Größe eingeführt, welche den auf die Gesamtmasse an elementarem Eisen m_{Fe} normierten Stoffmengenstrom \dot{n} einer bestimmten Komponente i nach

$$P_{i,int} = \frac{\dot{n}_i}{m_{Fe}} \quad (39)$$

angibt.

Dadurch können die Mengen an gebildeten Reaktionsprodukten für den Integralreaktor und den Profilreaktor unabhängig von der Produktselektivität verglichen werden, dies ist in Abbildung 5.16 für einen reinen Eisenkatalysator gezeigt.

Abbildung 5.16 zeigt die gruppierten integralen Produktivitäten der Paraffine ($1 \leq j \leq 9$), der Olefine ($1 \leq j \leq 9$), der Alkohole ($1 \leq j \leq 5$) und von CO_2 für $T = 473$ K, $p = 2,1$ MPa und $\psi = 0,18$ ml $g_{Kat}^{-1} s^{-1}$. Es wird deutlich, dass beide Reaktortypen eine vergleichbare integrale Produktivität bezüglich der betrachteten Reaktionsprodukte aufweisen. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Produktspektren in Bezug auf die kurzkettigen

Verbindungen eine ähnliche Verteilung aufweisen. Der konventionelle Integralreaktor zeigt eine leicht erhöhte integrale Produktivität an sehr kurzkettigen Kohlenwasserstoffen wie Methan, Ethan, Propen sowie an CO_2 . Dies lässt sich mit einem niedrigeren Wert für das Verhältnis θ für den Integralreaktor erklären, aus welchem sich eine verschlechterte Abfuhr der entstehenden Reaktionswärme ergibt. Dadurch wird, insbesondere in Abwesenheit von SiC als Katalysatorverdünnung, das Entstehen von lokaler Temperaturmaxima begünstigt, was zu kurzkettigeren Reaktionsprodukten führt [25,87]. Auch die erhöhte CO_2 -Produktivität lässt sich so erklären [91,175].

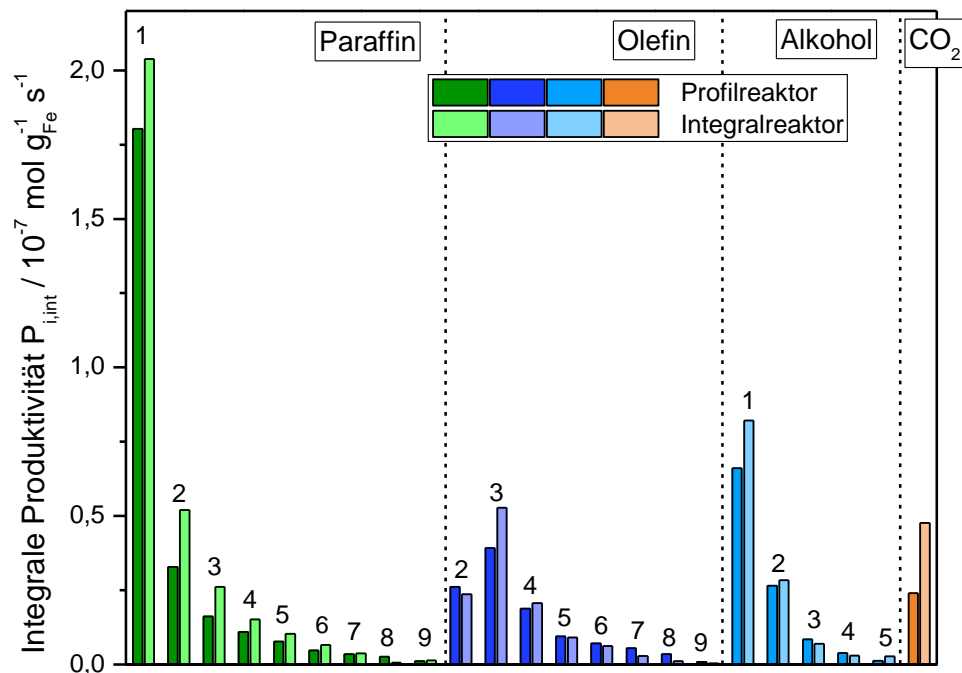


Abbildung 5.16: Vergleich der integralen Produktivitäten des unpromotierten Eisenkatalysators bezüglich verschiedener Produktgruppen am Profileaktor und am Integralreaktor bei $T = 473 \text{ K}$, $p = 2,1 \text{ MPa}$, $\Psi = 0,18 \text{ ml g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $\text{H}_2/\text{CO} = 2$

Aus dem Vergleich der integralen Produktivitäten der gebildeten Kohlenwasserstoffe geht hervor, dass die kurzkettigen Reaktionsprodukte, welche für die Konzentrationsprofilmessungen am Profileaktor von Relevanz sind, an diesem in ähnlicher Art und Weise gebildet werden. Entsprechend besteht eine Übertragbarkeit der Resultate der Konzentrationsprofilmessungen auf herkömmliche katalytische Untersuchungen an Integralreaktoren. In einer weiteren Vorbetrachtung soll nun die lokale Produktivität $P_{i,m}$ genauer diskutiert werden. Diese ist definiert als nach der Katalysatormasse differenzierter Stoffmengenstrom. Es ist bekannt, dass beispielsweise lokale Temperaturmaxima den Umsatzgrad der Fischer-

Tropsch-Reaktion stark beeinflussen können [87,176]. Demnach kann, obwohl für den konkreten Fall keine direkte Messung des Temperaturprofils innerhalb der Katalysatorschüttung möglich war, eine Abschätzung der Unterschiede bezüglich der lokalen Produktivität erfolgen. Die orts aufgelöste Darstellung der lokalen Produktivität eines eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysators ist in Abbildung 5.17 gezeigt.

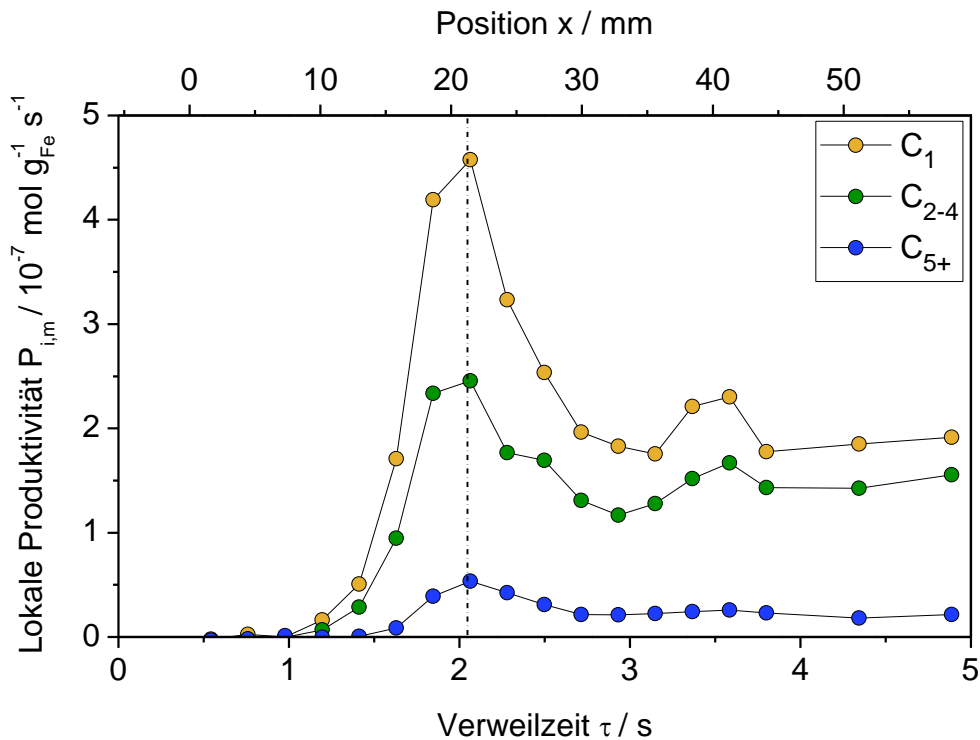


Abbildung 5.17: Lokale Produktivität für verschiedene Produktfraktionen in Abhängigkeit der Verweilzeit beziehungsweise der Position im Rohrreaktor für einen eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysator, bei $T = 473 \text{ K}$, $p = 2,1 \text{ MPa}$ und $\Psi = 0,18 \text{ ml g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ s}^{-1}$, zusätzlich abgetragen ist die jeweils vorherrschende lokale Temperatur, welche in einem Leerrohrversuch gemessen wurde

In dem in Abbildung 5.17 gezeigten orts aufgelösten Profil der lokalen Produktivitäten der einzelnen Produktgruppen ergibt sich aus einer Ortskoordinate ein definiertes, zu einer bestimmten Zeit durchströmtes Volumen des Katalysators. Gemäß Gleichung (13) entspricht diese Zeit unter der Annahme eines konstanten Gesamtvolumenstroms, der Verweilzeit τ . Dies kann hier als gegeben betrachtet werden, da gemäß der geringen Umsatzgrade nur ein kleiner Anteil des Synthesegases in Kohlenwasserstoffe umgewandelt wird.

Zu Beginn weisen die Edukte die Temperatur des beheizten Innenbereiches des Profilreaktors von $T = 403 \text{ K}$ auf. Beim Eintritt in den eigentlichen Rohrreaktor erwärmt sich das Gemisch, weiterhin setzt die Fischer-Tropsch-Reaktion ein, wodurch sich das Gasgemisch stark erwärmt und die lokale Produktivität bei einer Verweilzeit von $\tau = 2 \text{ s}$ für alle betrachteten Kettenlängen ein Maximum annimmt. Dies entspricht gemäß den Betrachtungen in Abbildung 4.5 mit hoher Wahrscheinlichkeit dem Punkt der höchsten Temperatur innerhalb der Schüttung. Im weiteren Verlauf sinkt die lokale Produktivität für alle Kettenlängen

auf einen konstanten Wert ab, wobei zwischenzeitliche Peaks der lokalen Produktivität bei $\tau = 3,5\text{s}$ auf mögliche weitere lokale Temperaturmaxima hindeuten. Die Absolutwerte für die lokale Produktivität nehmen mit zunehmender Kohlenstoffzahl der betrachteten Produktfraktion ab. Dies entspricht dem Kettenwachstumscharakter der Fischer-Tropsch-Reaktion nach dem ASF-Modell, wonach die für die Bildung eines Reaktionsproduktes notwendige Zahl an Monomeradditionen mit der Kettenlänge ansteigt. In einem nächsten Schritt sollen nun die orts aufgelösten Konzentrationsprofile der einzelnen gebildeten Komponenten diskutiert werden. Wie bereits erwähnt besteht aufgrund der Limitierung bezüglich der Quantifizierung langkettiger Reaktionsprodukte keine direkte Möglichkeit zu Angabe einer Selektivität an der Stelle der Probennahme. Aus diesem Grund werden die einzelnen gebildeten Reaktionsprodukte anhand ihres jeweiligen Stoffmengenstroms quantifiziert, wie es in Abbildung 5.18 gezeigt ist. Wie bereits in Kapitel 4.3.2 beschrieben, erfolgt die Aufnahme von Konzentrationsprofilen durch lokale Messung der Zusammensetzung der vorhandenen Gasphase in einer bestimmten Schicht der Position x mittels Gaschromatographie, wobei das Profil durch Verschiebung der Position der Probennahme zustande kommt. Zur Minimierung der innerhalb einer Schicht auftretenden Messfehler werden für jede Position $n = 5$ chromatographische Messungen durchgeführt, die sich ergebenden Abweichungen sind in Abbildung 5.18 als Fehlerbalken eingetragen.

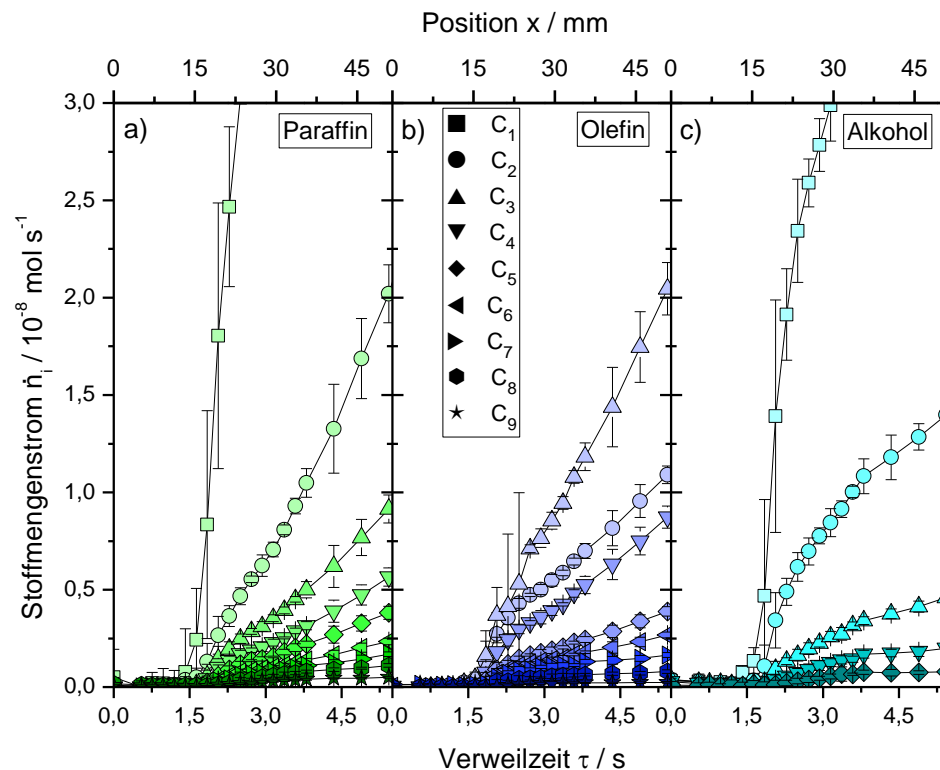


Abbildung 5.18: Entwicklung des Stoffmengenstromes der einzelnen Produktspezies der Paraffin-, Olefin- und Alkoholfraktion über die Verweilzeit für einen unpromotierten Eisenkatalysator bei $T = 473 \text{ K}$, $p = 2,1 \text{ MPa}$, $\Psi = 0,18 \text{ ml g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, die sekundäre x -Achse bezeichnet die der jeweiligen Verweilzeit entsprechende Position x im Katalysatorbett, die Fehlerbalken indizieren die Messunsicherheit an der jeweiligen Stelle

Aus Abbildung 5.18 geht zunächst hervor, dass die Stoffmengenströme der einzelnen gebildeten Reaktionsprodukte mit zunehmender Verweilzeit des Gasgemischs in der Katalysatorschüttung ansteigen. Dies zeigt, dass mit zunehmender Verweilzeit die Mengen an gebildeten Produkten zunehmen, was einem steigenden Umsatzgrad an CO entspricht. Gemäß dem ASF-Modell sinkt dabei der Anteil mit zunehmender Kettenlänge ab, da für länger werdende Ketten eine höhere Anzahl an Propagationsschritten notwendig sind, sodass die Absolutwerte der zugehörigen Stoffmengenströme geringere Werte annehmen.

Zur Diskussion der in Abbildung 5.18 ist eine Betrachtung der Produktivität gemäß Gleichung (39) sinnvoll. Die lokalen Produktivitäten eines unpromotierten Eisenkatalysators sind in Abbildung 5.19 gezeigt.

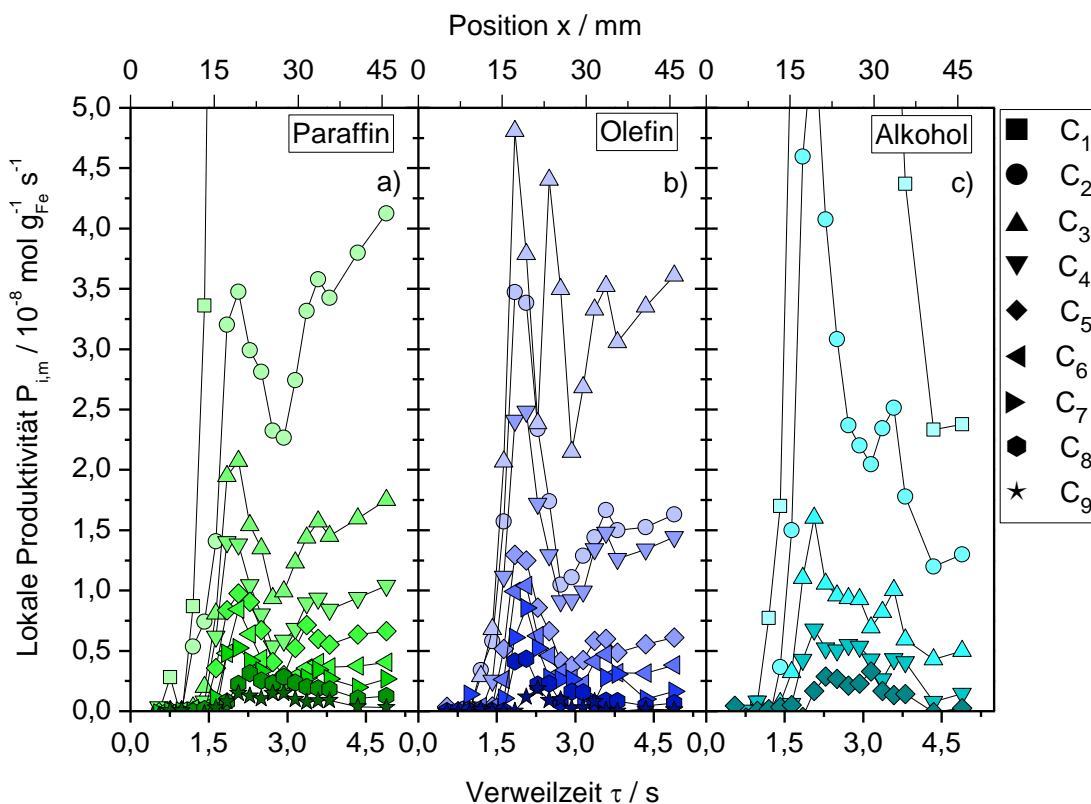


Abbildung 5.19: Entwicklung der lokalen Produktivität der einzelnen Produktspezies der Paraffin-, Olefin- und Alkoholfraktion über die Verweilzeit für einen unpromotierten Eisenkatalysator bei $T = 473 \text{ K}$, $p = 2,1 \text{ MPa}$, $\Psi = 0,18 \text{ ml g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $\text{H}_2/\text{CO} = 2$

Es zeigt sich, dass für sämtliche betrachteten Spezies lokale Maxima bezüglich der lokalen Produktivität bei einer Verweilzeit von $\tau = 3 \text{ s}$ bestehen. Dies entspricht dem an dieser Stelle identifizierten Maximum der lokalen Produktivität gemäß Abbildung 5.17. Auch weitere lokale Maxima, insbesondere bei $\tau = 3 \text{ s}$ können gefunden werden. Zusätzlich ist auch die dedizierte Abhängigkeit der lokalen Produktivität von der Kettenlänge zu erkennen, für steigende Kohlenstoffzahl sinken die lokalen Produktivitäten ab. Insbesondere die stark erhöhte lokale Produktivität an Methan fällt auf, dieser Aspekt wird

nach aktuellem Wissensstand unter anderem auf eine separate Reaktionskinetik der Methanbildung zurückgeführt [23,29,30]. Auch die charakteristischen Abweichungen für $j = 2$ können den Konzentrationsprofilen beziehungsweise den zugehörigen lokalen Produktivitäten entnommen werden, so sind die Absolutwerte der Stoffmengenströme für Ethen niedriger als die Werte für Propen, was auf die in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Gründe wie eine erhöhte Reaktivität von Ethen zurückzuführen ist [33]. Mit Blick auf die lokalen Produktivitäten der Paraffine und Olefine fällt auf, dass diese im Bereich höherer Verweilzeiten mit zunehmender Kettenlänge konstante beziehungsweise leicht ansteigende Werte annehmen, wohingegen die lokalen Produktivitäten der Alkohole, insbesondere der kurzkettigen Vertreter, absinken. Dies deutet darauf hin, dass mit zunehmender Verweilzeit entweder weniger primäre Alkohole gebildet werden oder das gebildete primäre Alkohole in Sekundärreaktionen zu Sekundärprodukten umgewandelt werden. Angesichts der steigenden Produktivitäten der Paraffine bestehen entsprechend Anzeichen für eine Umwandlung der Alkohole in Paraffine. Dieser Aspekt wird weiter unten eingehender erörtert.

5.3.2 Einfluss der Betriebsbedingungen

Der Einfluss der Betriebsparameter Temperatur, Druck und Katalysatorbelastung auf die katalytischen Eigenschaften eisenbasierter Fischer-Tropsch-Katalysatoren wurde bereits im Rahmen der Voruntersuchungen in Kapitel 5.2.2 herausgearbeitet. Dabei ergaben sich Hinweise darauf, dass die Betriebsbedingungen Einfluss auf den Ablauf der Sekundärreaktionen nehmen. Dieser Aspekt soll in diesem Kapitel aufgegriffen werden und die Beeinflussung der gemessenen orts aufgelösten Konzentrationsprofile durch variierte Betriebsbedingungen erörtert werden. Aufgrund der erhöhten Gehalte im Produktgemisch und der damit verbundenen erhöhten analytischen Sensitivität ist insbesondere die Betrachtung der kurzkettigen Reaktionsprodukte Methan, Methanol und CO_2 von Relevanz. In Abbildung 5.20 sind Konzentrationsprofile dieser Komponenten, welche bei verschiedenen Einstellungen für die Betriebsparameter Temperatur und Druck ermittelt wurden, dargestellt. Dabei wurde stets ein Parameter variiert, während die beide anderen auf konstanten Werten belassen wurden.

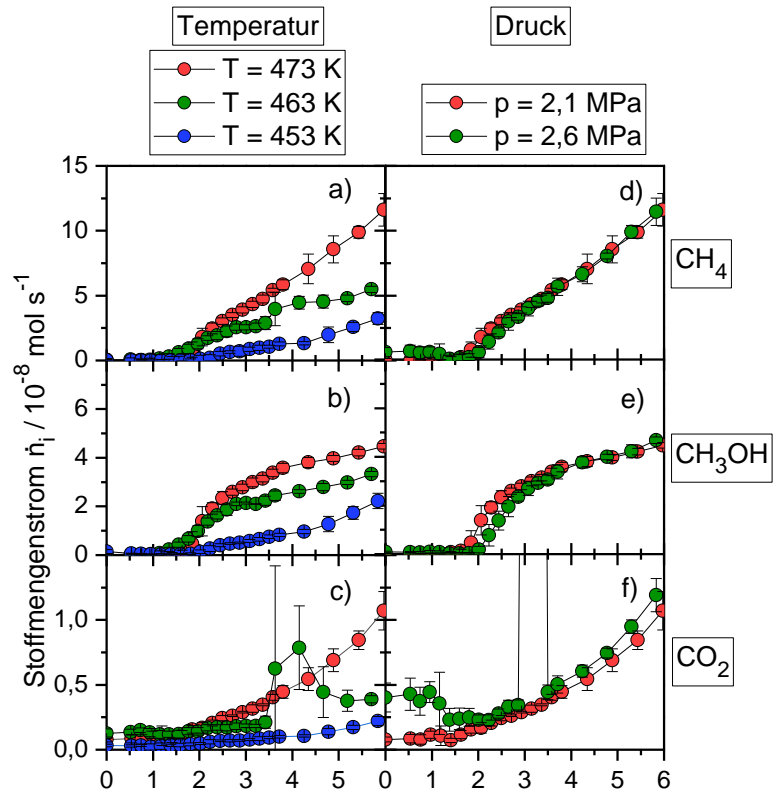


Abbildung 5.20: Entwicklung des Stoffmengenstroms für die Komponenten Methan, Methanol und CO_2 über die Verweilzeit bei variierten Betriebsbedingungen

Zunächst zeigt sich, analog zu den Konzentrationsprofilen in Abbildung 5.18, ein Anstieg der Stoffmengenströme mit zunehmender Verweilzeit, was einem ansteigenden Umsatzgrad entspricht. Dabei wird die lokale Produktivität, wie sie in Abbildung 5.21 dargestellt ist, für die betrachteten C_1 -Komponenten in unterschiedlicher Weise durch die steigende Temperatur beeinflusst.

So erhöhten sich zwar für sämtliche Komponenten die Absolutwerte der Stoffmengenströme mit steigender Temperatur, allerdings ergibt sich lediglich für Methan und CO_2 eine erhöhte lokale Produktivität am Reaktorausgang. Dies zeigt die Förderung der Reaktionskinetik, wie sie in diversen Arbeiten gezeigt wurde [25,87,91]. Für Methanol dagegen existiert ein Produktivitätsmaximum bei einer Verweilzeit von $\tau = 3 \text{ s}$, wohingegen für höhere Verweilzeiten die Daten den Werten geringerer Reaktionstemperatur entsprechen. Dies deutet darauf hin, dass Methanol entweder in weniger Primärreaktionen gebildet wird oder dass gebildetes Methanol über Sekundärreaktionen in Sekundärprodukte umgewandelt wird.

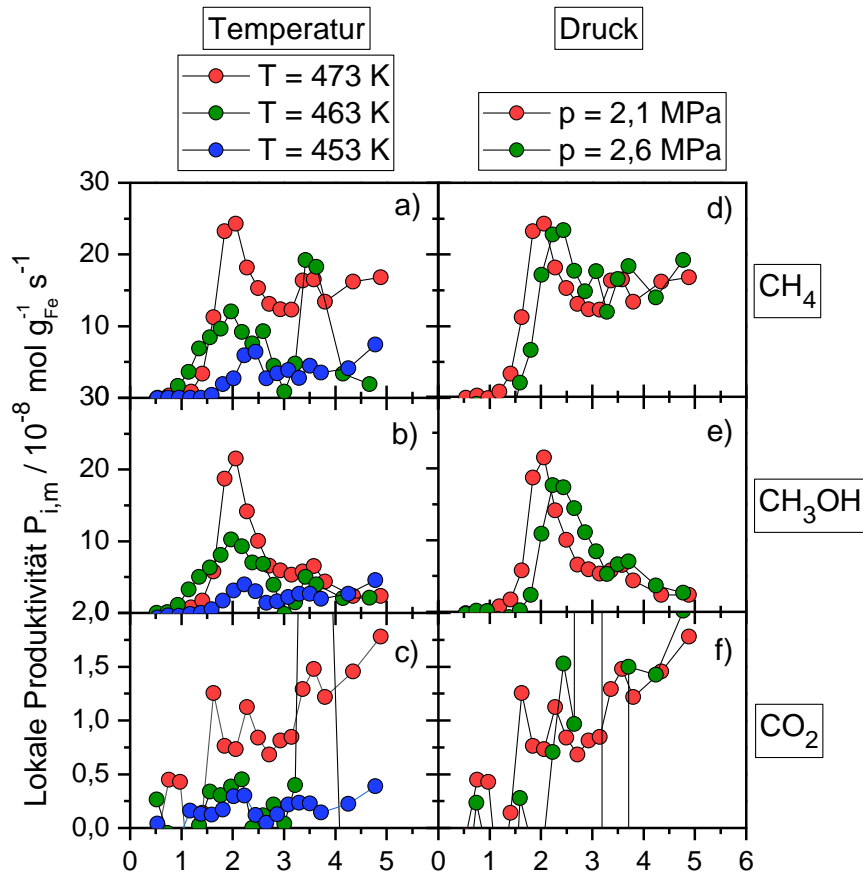


Abbildung 5.21: Entwicklung der lokalen Produktivität für die Komponenten Methan, Methanol und CO_2 über die Verweilzeit bei variierten Betriebsbedingungen

Der Aspekt, dass insbesondere erhöhte Temperaturen die sekundäre Hydrierung primär gebildeter Alkohole fördern, wurde bereits diskutiert [31], ebenso die sinkende Alkoholelektivität für steigende Temperaturen [89,92]. Letzterer Aspekt kann an dieser Stelle nicht direkt bestätigt werden, da die berechneten Stoffmengenströme und lokalen Produktivitäten keine Rückschlüsse auf den tatsächlichen Gehalt der zugehörigen Komponente im Produktgemisch erlauben. Weiterhin steigert die Temperatur die WGS-Aktivität, wie den steigenden Absolutwerten für die Stoffmengenströme in Abbildung 5.20c) und den erhöhten lokalen Produktivitäten in Abbildung 5.21c) zu entnehmen ist. Zusätzlich fällt auf, dass für CO_2 die lokale Produktivität mit steigender Verweilzeit ansteigt. Dies ist möglicherweise auf über die Fischer-Tropsch-Reaktion gebildetes Wasser zurückzuführen, die zugehörige Menge steigt mit zunehmendem Umsatzgrad. Da Wasser einen Ausgangsstoff der WGS-Reaktion, wie sie in Gleichung (20) beschrieben ist, darstellt, erhöht die Bildung von Wasser die Bildungsgeschwindigkeit für CO_2 mit steigender Verweilzeit zusätzlich. Weiterhin gibt es Hinweise darauf, dass sauerstoffhaltige Intermediate wie Format-Spezies oder primäre Alkohole in Sekundärreaktionen zu CO_2 umgesetzt werden können [47,177]. Der peakförmige Verlauf des Profils für $T = 463 \text{ K}$ in Abbildung 5.20c) ist auf Messfehler, welche beispielsweise aus Druckschwankungen

resultieren, zurückzuführen. Derartige Druckschwankungen könnten sich beispielsweise aus Verstopfungen durch Wachs, wie sie in Kapitel 4.3.2 erläutert wurden, ergeben haben.

Im Gegensatz zur Reaktionstemperatur kann der Einfluss des Drucks auf die Konzentrationsprofile der C_1 -Komponenten als gering eingeschätzt werden. Die Stoffmengenströme verändern sich, wie in Abbildung 5.20d) – f) gezeigt, durch Veränderung des Drucks von $p = 2,1$ MPa auf einen Wert von $p = 2,6$ MPa kaum, ebenso wenig wie die lokalen Produktivitäten, wie in Abbildung 5.21d) – f) gezeigt. Damit zeigt sich der im Vergleich geringe Einfluss des Drucks auf die katalytischen Eigenschaften, wie er auch bereits in den Voruntersuchungen zur Auswahl der Betriebsbedingungen in Kapitel 5.2.2 herausgearbeitet wurde. Es ist weiterhin anzumerken, dass das Signal für den Stoffmengenstrom an CO_2 am Reaktoreintritt für die Druckeinstellung von $p = 2,6$ MPa auf Messfehler zurückzuführen ist. Im Detail wurde hier durch einen zu hohen aus der Kapillare austretenden Volumenstrom das untersuchte Volumen vergrößert. Dadurch wurde Gasphase aus Bereichen höherer Verweilzeit mit entsprechend höheren CO_2 -Gehalten analysiert.

5.3.3 Beeinflussung der Konzentrationsprofile durch Promotoren

Bereits in Kapitel 3.2.2 wurde die besondere Rolle der Promotoren zur Beeinflussung der katalytischen Eigenschaften eisenbasierter Fischer-Tropsch-Katalysatoren aufgezeigt. Basierend darauf erfolgte in einer Vorabstudie die Evaluierung des Katalysatorsystems $FeK_{0,1}Cu_1$ beziehungsweise $FeK_{0,1}Cu_1Mo_1$, bezüglich der Einflüsse der Gehalte an Kalium, Kupfer und Molybdän auf die Produktbildung, wobei der Stand der Literatur in Bezug auf die Beeinflussung der Sekundärreaktionen, bestätigt wurde. Insbesondere die Anwesenheit von Kalium zeigt einen signifikanten Einfluss auf die Sekundärreaktionen von Olefinen und Alkoholen zeigt. Aus diesem Grund soll in diesem Kapitel die Rolle der Promotorelemente in Bezug auf die orts aufgelösten Reaktionsprofile erörtert und Rückschlüsse auf die Beeinflussung der Sekundärreaktionen gezogen werden. Dabei wird zunächst der Einfluss auf die Konzentrationsprofile der C_1 -Komponenten untersucht, diese sind in Abbildung 5.22 für einen reinen Eisenkatalysator sowie für die drei einfach-promotierten Systeme $FeK_{0,1}$, $FeCu_1$ und $FeMo_1$ gezeigt.

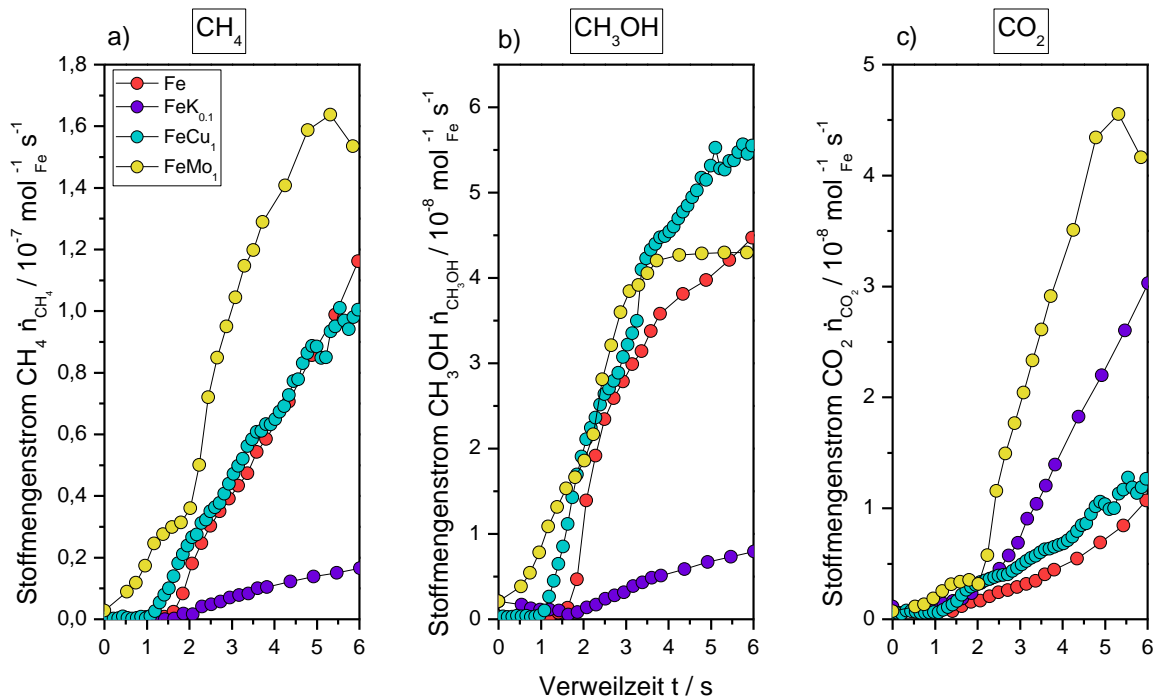


Abbildung 5.22: Entwicklung des Stoffmengenstromes von Methan, Methanol und CO_2 über die Verweilzeit für K-, Cu- und Mo-promotierte Eisenkatalysatoren sowie einen reinen Eisenkatalysator bei $T = 473 \text{ K}$, $p = 2,1 \text{ MPa}$, $\Psi = 0,18 \text{ ml g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $\text{H}_2/\text{CO} = 2$

Zunächst kann eindeutig festgestellt werden, dass zahlreiche bekannte Effekte der Promotorelemente reproduziert werden können. So zeigt Kalium die niedrigsten Stoffmengenströme an den beiden Fischer-Tropsch-Produkten Methan und Methanol, entsprechend dem bereits diskutierten negativen Effekt auf den Umsatz [51,75]. Im Gegensatz dazu verstärkt Kalium die Bildung von CO_2 und damit die WGS-Aktivität, erkennbar an den erhöhten Stoffmengenströmen in Vergleich zum reinen Eisenkatalysator. Der Einfluss des Kupfers auf die Profile der Stoffmengenströme ist vergleichsweise gering ausgeprägt. So ähnelt das Profil des Stoffmengenstromes an Methan stark dem entsprechenden Verlauf des unpromotierten Eisenkatalysators und auch das Profil des Stoffmengenstromes an CO_2 ist vergleichbar. Der kupferpromotierte Katalysator zeigt weiterhin eine erhöhte Bildung von Methanol, weswegen höhere Stoffmengenströme für diese Komponente erreicht werden, wie Abbildung 5.22 entnommen werden kann. Die verstärkte Bildung von Methanol führte zum Einsatz von Kupfer als Katalysator zur Methanolsynthese, worauf bereits in Kapitel 3.1 eingegangen wurde. Für Molybdän kann dagegen eine starke Förderung der Methanisierung festgestellt werden. Im Gegensatz dazu werden zum reinen Eisenkatalysator vergleichbare Stoffmengenströme an Methanol erreicht, wobei ein starkes Abflachen der Kurve im Bereich größerer Verweilzeiten deutlich wird. Dies deutet darauf hin, dass die sekundäre Umsetzung von primär gebildetem Methanol durch anwesendes Molybdän gefördert wird, wodurch der Stoffmengenstrom

abnimmt. Weiterhin zeigt sich für das Mo-promotierte System ein starker Anstieg der WGS-Aktivität, auf welchen bereits in Abbildung 3.9 eingegangen wurde.

Nachfolgend sollen die Profile der länger-kettigen Paraffine, Olefine und Alkohole in Abhängigkeit der Promotierung betrachtet werden. Im Falle der sekundären Hydrierung wird ein Olefin beziehungsweise Alkohol einer definierten Kettenlänge j zu einem Paraffin derselben Kettenlänge hydriert. Dementsprechend bildet das kettenlängenabhängige Verhältnis der Olefine beziehungsweise Alkohole als Edukte der sekundären Hydrierung einerseits und der Paraffine gleicher Kettenlänge als Produkt dieser Reaktion andererseits die Möglichkeit, das Ausmaß der Hydrierung abschätzen zu können. Dieser Parameter wird als Olefin-Paraffin- beziehungsweise Alkohol-Paraffin-Verhältnis folgendermaßen definiert:

$$OP_j = \frac{\dot{n}_{ole,j,x}}{\dot{n}_{par,j,x}} \quad (40)$$

$$AP_j = \frac{\dot{n}_{alk,j,x}}{\dot{n}_{par,j,x}} \quad (41)$$

Dabei beschreibt $\dot{n}_{i,j,x}$ den Stoffmengenstrom einer Komponente i mit definierter Kettenlänge j an der jeweiligen Position x der Messung.

In Abbildung 5.23 ist die Verweilzeitabhängigkeit der kettenlängenbezogenen Olefin-Paraffin-Verhältnisse für die untersuchten Katalysatorsysteme gezeigt.

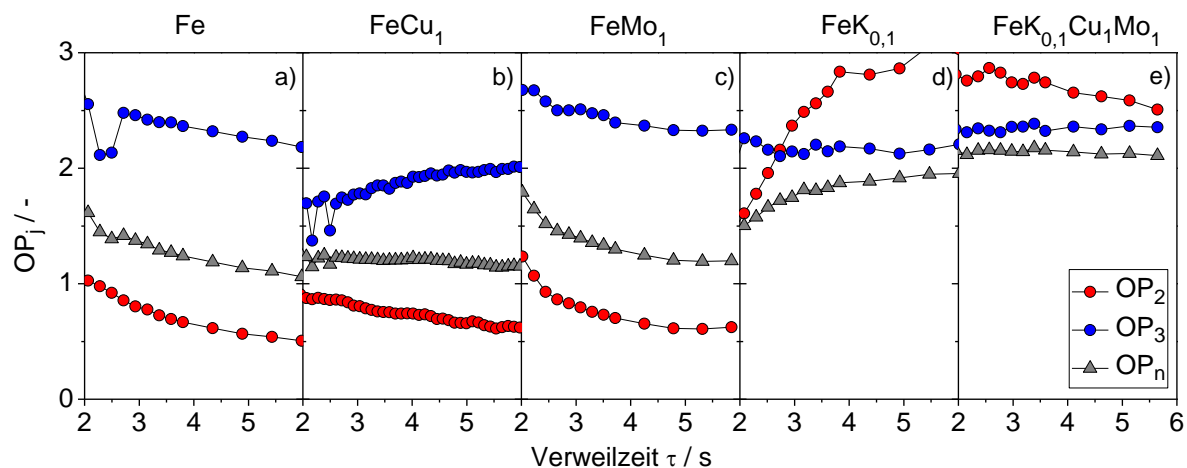


Abbildung 5.23: Verweilzeitabhängigkeit der Olefin-Paraffin-Verhältnisse für Fe-, FeCu₁-, FeMo₁-, FeK_{0,1}- sowie einen FeK_{0,1}Cu₁Mo₁-Katalysator bei $T = 473$ K, $p = 2,1$ MPa, $\Psi = 0,18$ ml g_{Fe}⁻¹ s⁻¹ und $H_2/CO = 2$

Zunächst zeigt sich, dass bezüglich der Verweilzeitabhängigkeit der Olefin-Paraffin-Verhältnisse einerseits und bezüglich der Kettenlängenabhängigkeit der Absolutwerte für OP_j eine Zweiteilung der untersuchten Katalysatorsysteme besteht. So zeigen die kaliumhaltigen Katalysatorsysteme $FeK_{0,1}$ und $FeK_{0,1}Cu_1Mo_1$ über die Verweilzeit einen konstanten Verlauf der OP_j -Werte, wohingegen für den reinen Eisenkatalysator und das $FeMo_1$ -System tendenziell sinkende Werte identifiziert werden können. Für den kupferpromotierten Katalysator ist dieser Effekt zunächst nicht eindeutig. Über die Verweilzeit sinkende OP_j -Werte zeigen einen zunehmenden Stoffmengenstrom von den Paraffinen einer definierten Kettenlänge beziehungsweise einen absinkenden Stoffmengenstrom an Olefinen dieser Kettenlänge an. Dies könnte in Zusammenhang mit der sekundären Hydrierung der Olefine und der entsprechenden vermehrten Bildung sekundärer Paraffine stehen. Da mit zunehmender Verweilzeit die Wahrscheinlichkeit für eine Readsorption der primären Olefine ansteigt, sinkt der Anteil an Olefinen und entsprechend das Olefin-Paraffin-Verhältnis mit zunehmender Verweilzeit. Im Falle der Katalysatorsysteme, welche Kalium enthalten, ist dagegen keine direkte Verweilzeitabhängigkeit der OP_j -Werte festzustellen. Dies deutet darauf hin, dass das Ausmaß der Bildung von Olefinen und Paraffinen der betreffenden Kettenlänge konstant ist, was ein Hinweis auf nur in geringem Maße auftretende sekundäre Hydrierungen von Olefinen zu Paraffinen ist. Eine Erklärung für diesen Einfluss ist die Förderung der Adsorption von CO durch das Kalium, wobei gleichzeitig weniger Wasserstoff adsorbiert wird [51,75,125]. Dies senkt die Hydrierfähigkeit des Katalysators und unterdrückt höchstwahrscheinlich die sekundären Hydrierungsreaktionen.

Ein weiterer Aspekt betrifft die Kettenlängenabhängigkeit der OP_j -Werte. So wäre entsprechend der erhöhten Reaktivität des Ethens zu erwarten, dass dieses aufgrund der bereits diskutierten erhöhten Reaktivität in geringerem Maße im Produktgemisch enthalten ist und demnach die OP_2 -Werte niedriger sind als die OP_3 -Werte [33]. Dies ist für die Katalysatoren ohne Kaliumbeteiligung der Fall, hier ist das OP_2 -Verhältnis wesentlich niedriger als OP_3 -Verhältnis. Im Falle der kaliumpromotierten Katalysatoren liegen die OP_2 -Werte höher als die OP_3 -Werte, was ein höheren Gehalt an Ethen im Produktgemisch zeigt. Dies führt zu der Vermutung, dass durch die verminderte Hydrierfähigkeit der kaliumhaltigen Katalysatoren die Hydrierung des sehr reaktiven Ethens sowie der höheren Olefine unterdrückt wird.

Im Rahmen dieser Diskussion nimmt das Katalysatorsystem $FeCu_1$ eine Sonderrolle ein, da hier die OP_2 -Werte entsprechend den vorangegangenen Betrachtungen absinken, die Werte für OP_3 dagegen ansteigen. Dieser Effekt kann nicht direkt erklärt werden, da es keinerlei Hinweise auf eine zunehmende Bildung von Propen mit steigender Verweilzeit gibt und auch eine sekundäre Umwandlung von Propan nicht in signifikantem Ausmaß stattfinden sollte. Daher muss hier von Messungenauigkeiten ausgegangen werden.

Im Folgenden sollen anhand der Verweilzeitabhängigkeit der AP_j -Werte Rückschlüsse auf sekundäre Umsetzungen von Alkoholen unter Berücksichtigung der applizierten Promotorelemente gezogen werden. Dies ist in Abbildung 5.24 dargestellt.

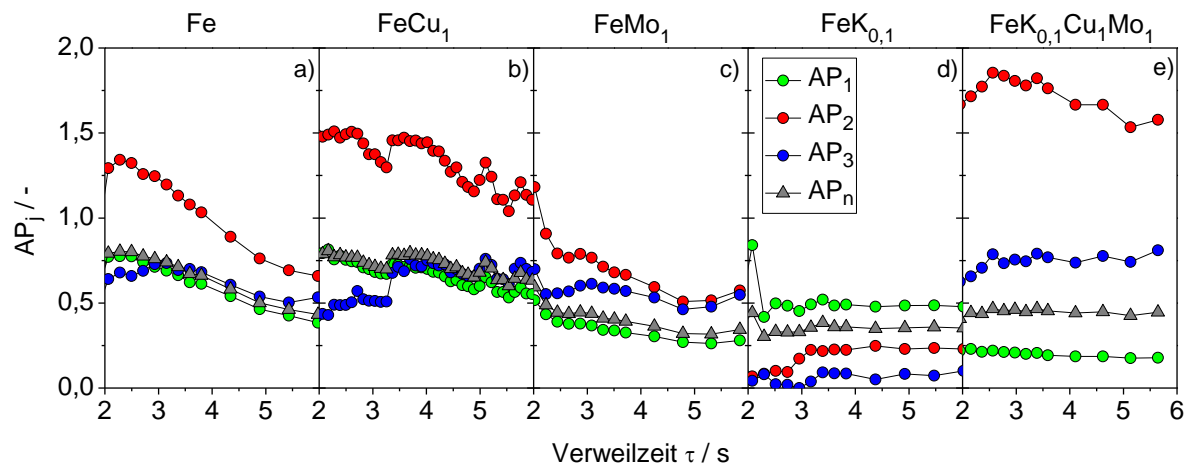


Abbildung 5.24: Verweilzeitabhängigkeit der Olefin-Paraffin-Verhältnisse für Fe-, FeCu₁-, FeMo₁-, FeK_{0,1}- sowie einen FeK_{0,1}Cu₁Mo₁-Katalysator bei T = 473 K, p = 2,1 MPa, $\Psi = 0,18 \text{ ml g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $\text{H}_2/\text{CO} = 2$

Bezüglich der AP_j -Werte zeigen sich ähnliche Verweilzeitabhängigkeiten wie für die OP_j -Werte. Während in Anwesenheit von Kalium ein über die Verweilzeit konstanter Verlauf festgestellt werden kann, sinken die AP_j -Werte für den reinen Eisenkatalysator sowie für das FeCu₁- und das FeMo₁-System mit steigender Verweilzeit ab. Dies deutet darauf hin, dass für die kaliumhaltigen Systeme der Einfluss von Sekundärreaktionen, beispielsweise von sekundären Hydrierungen primärer Alkohole zu Paraffinen, vernachlässigbar ist, wohingegen für die Systeme ohne Kalium entsprechende Reaktionen in signifikantem Maße ablaufen. Diese Beobachtung entspricht der Rolle des Kaliums in Bezug auf die Herabsetzung der Hydrierfähigkeit eisenbasierter Fischer-Tropsch-Katalysatoren [51,75]. Neben der Hydrierung zu Paraffinen existieren weitere Pfade für Sekundärreaktionen, beispielsweise die Umsetzung zu Aldehyden [177]. Da jedoch die sekundäre Umsetzung von Paraffinen, wie bereits erwähnt, nicht in signifikantem Ausmaß abläuft, sollte sich jegliche sekundäre Umsetzung von Alkoholen in sinkenden AP_j -Werten äußern. Da dies für die kaliumhaltigen Systeme nicht der Fall ist, kann auch die Umsetzung zu anderen Verbindungen, beispielsweise zu Aldehyden, als nicht signifikant eingestuft werden. Inwieweit derartige Reaktionen Anteil an der sekundären Umsetzung von Alkoholen an den Katalysatorsystemen ohne Kalium nehmen, kann hier nicht direkt bestimmt werden.

Für die kaliumhaltigen Katalysatorsysteme sowie für den Katalysator FeMo₁ besteht eine dedizierte Kettenlängenabhängigkeit des Alkohol-Paraffin-Verhältnisses. Weiterhin fällt auf, dass für die molybdänhaltigen Katalysatoren die AP_j -Werte mit zunehmender Kettenlänge

ansteigen, insbesondere die AP_1 -Werte sind verhältnismäßig niedrig, was auf eine verstärkte Methanbildung an diesen Katalysatoren hindeutet. Im Gegensatz dazu scheint am Katalysator FeK_1 die Methanbildung unterdrückt zu sein, entsprechend nehmen die AP_1 -Punkte höhere Werte an. Hier zeigt sich die gegenläufige Wirkung von Kalium und Methanol in Bezug auf die Methanbildung. Es ist weiterhin augenscheinlich, dass insbesondere für den reinen Eisenkatalysator sowie für das $FeCu_1$ - und das $FeK_{0,1}Cu_1Mo_1$ -System das Verhältnis der jeweiligen Komponenten mit einer Kohlenstoffzahl von $j = 2$ signifikant erhöht ist. Dies zeigt, dass Ethanol als C_2 -Spezies der Alkohole keine erhöhte Reaktivität aufweist, wie sie für das Ethen gezeigt wurde [33,156].

Wie bereits in Abbildung 2.17 gezeigt, werden eine ganze Reihe von Sekundärreaktionen unter Beteiligung von Ethen diskutiert. Neben den bereits beschriebenen Hydrierungen wird vermutet, dass Ethen auch an Reinsertions- und Reinitiationsreaktionen beteiligt sein könnte [152,156,164]. Charakteristikum dieser Reaktionen ist die einerseits die Inkorporation des Ethenmoleküls in eine wachsende Kette, was zur Bildung von Verzweigungen führt, sowie andererseits die Bildung einer neuen Kettenwachstums-Spezies an der Katalysatoroberfläche. Beide Reaktionstypen sollten mit zunehmender Verweilzeit zu entsprechend steigenden Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten führen. Im Gegensatz dazu kann angenommen werden, dass bei einem konsistenten Reaktionsablauf ohne in nennenswertem Ausmaß ablaufende Reinsertions- und Reinitiationsreaktionen die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit über die Kettenlänge konstant sein müsste. Abbildung 5.25 zeigt die Entwicklung der ASF-Verteilungen über die Verweilzeit für einen reinen Eisenkatalysator für Verweilzeiten von $\tau > 2s$, da für eine kürzere Verweilzeit aufgrund des zu niedrigen Umsatzgrades keine ausreichende Menge an quantifizierbaren Komponenten im analysierten Gasgemisch zur Verfügung stand.

Es zeigt sich, dass sich die Zusammensetzung der an den jeweiligen Positionen analysierten Produktgemische in Bezug auf die Verteilung der Kettenlängen der enthaltenen Komponenten über die Verweilzeit nicht signifikant verändert. Dies entspricht einer konstanten Kettenwachstumswahrscheinlichkeit. Lediglich für die Olefine und Alkohole können leichter Veränderungen der ASF-Verteilungen identifiziert werden. Zur genaueren Beurteilung der Verweilzeitabhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten sind in Abbildung 5.26 die α_i -Werte für die Paraffine, die Olefine, die Alkohole sowie für das gesamte Produktgemisch über der Verweilzeit aufgetragen.

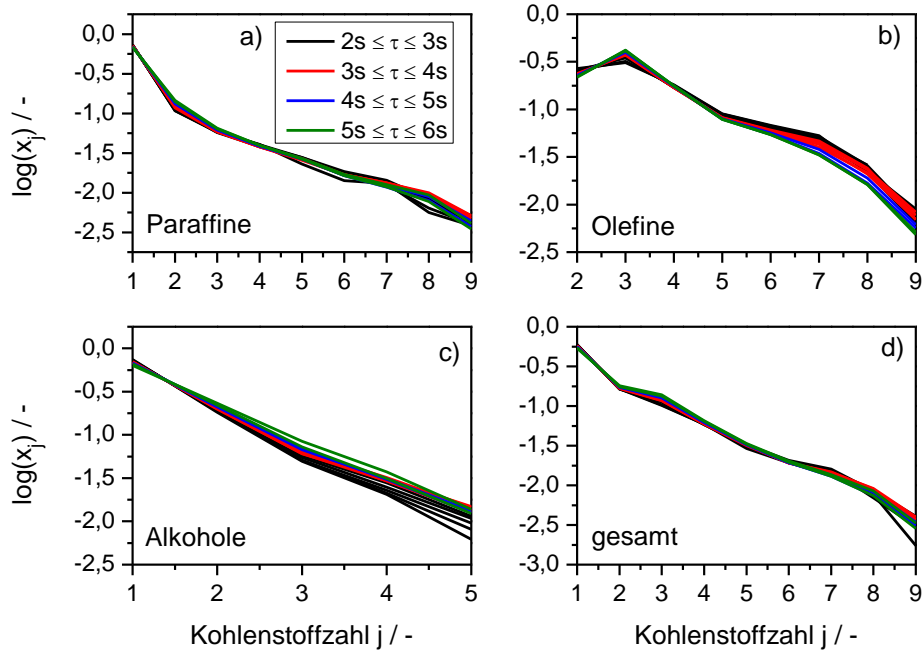


Abbildung 5.25: Entwicklung der stoffgruppenspezifischen ASF-Verteilungen eines reinen Eisenkatalysators über die Verweilzeit $T = 473 \text{ K}$, $p = 2,1 \text{ MPa}$, $\Psi = 0,18 \text{ ml g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $\text{H}_2/\text{CO} = 2$

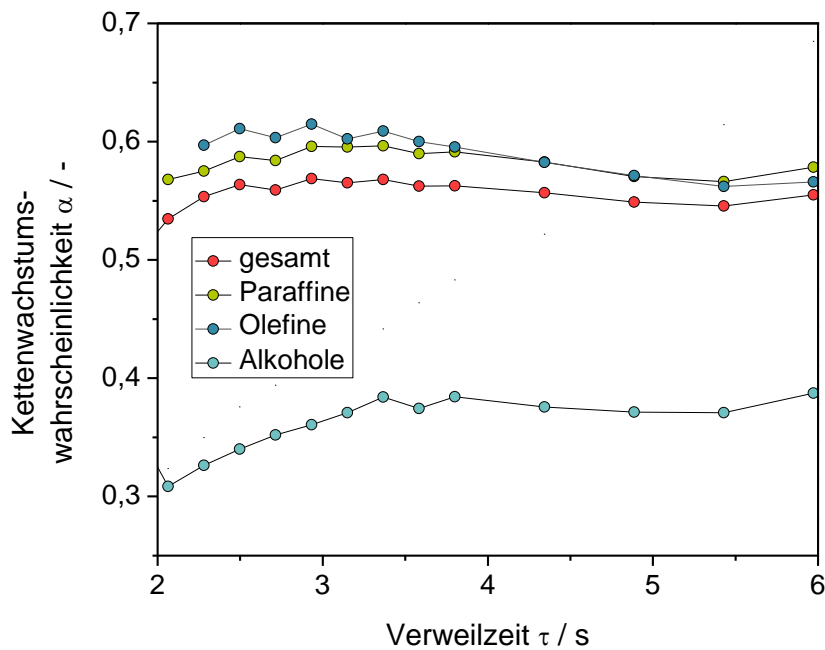


Abbildung 5.26: Verweilzeitabhängigkeit der gruppenbezogenen Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten für einen reinen Eisenkatalysator bei $T = 473 \text{ K}$, $p = 2,1 \text{ MPa}$, $\Psi = 0,18 \text{ ml g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $\text{H}_2/\text{CO} = 2$

Mit Blick auf Abbildung 5.26 bestätigt sich die Beobachtung aus Abbildung 5.25, die Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten sowohl der einzelnen Produktfraktionen als auch des gesamten analysierten Produktgemischs sind unabhängig von der Verweilzeit. Lediglich für Verweilzeiten $\tau \leq 3,5\text{s}$ ist ein leichter Anstieg insbesondere der alkoholbezogenen Kettenwachstumswahrscheinlichkeit zu identifizieren. Dies deutet darauf hin, dass Sekundärreaktionen im Sinne einer Reinsertion oder Reinitiation lediglich in einem nicht signifikanten Ausmaß ablaufen. Die Tatsache, dass insbesondere für den Bereich niedriger Verweilzeiten wachsende Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten bestimmt werden, könnte damit zusammenhängen, dass in Bereichen niedriger Verweilzeit zunächst verstärkt kurz-kettige Verbindungen gebildet werden, im späteren Verlauf nimmt das Ausmaß an Initiationen ab und das Ausmaß an Propagationen zu, weswegen die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit erst ab einer bestimmten Verweilzeit konstant ist. Dies könnte in mit einer verbesserten Löslichkeit der langkettigeren Produkte in der Wachphase in Zusammenhang stehen. Die ermittelten Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten am Reaktorausgang von $\alpha_{\text{par}} \approx 0,60$, $\alpha_{\text{ole}} \approx 0,58$, $\alpha_{\text{alc}} \approx 0,40$ sowie $\alpha_{\text{ges}} \approx 0,57$ entsprechen Werten, welche bereits in vorangegangenen Studien bei diesen Betriebsbedingungen für eisenbasierte Fischer-Tropsch-Katalysatoren ermittelt wurden, dies zeigt, dass die Resultate repräsentativen Charakter aufweisen [14].

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Fischer-Tropsch-Synthese an eisenbasierten Katalysatorsystemen stellt einen vielversprechenden Ansatz zur Etablierung regenerativer Herstellungsprozesse, beispielsweise für höhere Alkohole dar. Aus den umfangreichen Forschungstätigkeiten, welche auf diesem Gebiet durchgeführt wurden, ergeben sich vielfältige Möglichkeiten, die Produktbildung im Hinblick auf Umsatzgrad und Selektivität zu beeinflussen, wobei die diesbezüglich verwendeten Experimentalreaktoren lediglich die integrale Untersuchung der Bildung von Reaktionsprodukten zulassen. Darüber hinaus ist die Relevanz sekundärer Umsetzungen primärer Reaktionsprodukte für die Produktbildung im Grundsatz bekannt, detaillierte Untersuchungen, mit denen die mechanistischen Vorgänge innerhalb des Reaktors untersucht werden können, existieren nicht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die eisenbasierte Fischer-Tropsch-Synthese mittels eines neuartigen Messaufbaus untersucht. Dieses Verfahren erlaubt die orts aufgelöste Messung von Konzentrationsprofilen der Produktkomponenten in-situ und ermöglicht so erstmals die direkte Beobachtung interner Prozesse.

Wichtige Voraussetzung für aussagekräftige Resultate in Bezug auf die Rolle von Sekundärreaktionen ist ein möglichst vielfältiges Produktspektrum der untersuchten Katalysatorsysteme in Kombination mit einem ausreichend hohen Umsatzgrad, um entstehende Reaktionsprodukte möglichst exakt quantifizieren zu können. Dazu wurde im Vorfeld in einer Vorabstudie nach Methoden der statistischen Versuchsplanung ein Satz geeigneter Betriebsbedingungen sowie Gehalte der Promotoren Kalium, Kupfer und Molybdän für einen eisenhaltigen Pulverkatalysator evaluiert. Die dazu verwendeten Katalysatoren wurden eigens mittels einer Fällungssynthese hergestellt, promotiert und bezüglich ihrer strukturellen und chemischen Eigenschaften untersucht. Die reaktionstechnischen Untersuchungen erfolgten dabei an einem Integral-Rohrreaktor. Durch gezielte Variation der Promotorgehalte konnte gezeigt werden, dass Promotorgehalte von $\omega_K = 0,1 \text{ ma.-%}$, $\omega_{Cu} = 1 \text{ ma.-%}$ und $\omega_{Mo} = 1 \text{ ma.-%}$ zu einem Produktspektrum mit erhöhten Werten an langkettigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Olefinen und Alkoholen bei moderater WGS-Aktivität führen. Dabei zeigte sich eine starke Förderung der Bildung langkettiger Olefine und Alkohole durch anwesendes Kalium sowie die Förderung der Bildung kurzkettiger Alkohole durch anwesendes Molybdän. Aufgrund dieser Tatsache wurde der Katalysator der Zusammensetzung $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$ als Modellkatalysator gewählt. In einer weiteren Voruntersuchung wurde anhand dieses Katalysators die Rolle der Betriebsbedingungen Temperatur, Druck und Katalysatorbelastung evaluiert, mit dem Ziel die Selektivität zu langkettigen Olefinen und Alkoholen weiter zu steigern, sowie einen optimierten Umsatzgrad zu erreichen. Dabei wurde ermittelt, dass Temperaturen von $T = 473 \text{ K}$, ein Betriebsdruck von $p = 2,1 \text{ MPa}$ sowie eine Katalysatorbelastung um $\Psi = 0,15 \text{ ml g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ eine erhöhte Ausbeute an langkettigen Verbindungen ermöglichen.

Auf Grundlage dieser Voruntersuchungen erfolgte dann die Evaluierung des neuartigen Messverfahrens zur Messung orts aufgelöster Reaktionsprofile für die eisenbasierte Fischer-Tropsch-Synthese. Dies erfolgte unter Einbindung des Reaktors mit integrierter Probennahme in vorhandene Infrastruktur zur Durchführung katalytischer Untersuchungen. In Vorversuchen konnte zunächst gezeigt werden, dass der Betrieb des Experimentalreaktors bei den genannten Betriebsbedingungen reproduzierbare und repräsentative Resultate bezüglich der katalytischen Eigenschaften eines reinen Eisenkatalysators zulässt.

Die aufgenommenen Reaktionsprofile eines reinen Eisenkatalysators zeigten charakteristische Merkmale von Fischer-Tropsch-Produktgemischen wie eine Abhängigkeit der Produktivität von der Kettenlänge oder eine verminderte Bildung von Ethen. Zusätzlich ergaben sich Hinweise auf die sekundäre Umsetzung primär gebildeter Alkohole.

In einer anschließenden Untersuchung der Einflüsse der Betriebsbedingungen auf die Reaktionsprofile von Methan, Methanol und CO_2 ergaben sich Hinweise auf eine Förderung der sekundären Umsetzung von primär gebildetem Methanol durch erhöhte Temperaturen, wogegen kein Einfluss des Betriebsdrucks festgestellt werden konnte. Durch Betrachtung der Profile der Olefin- und Alkohol-Paraffin-Verhältnisse als Größen zur Quantifizierung des Ausmaßes der sekundären Hydrierung konnten deutliche Anzeichen dafür gefunden werden, dass anwesendes Kalium sowohl die sekundäre Umsetzung von Olefinen wie auch von Alkoholen zu Paraffinen unterdrückt. Demgegenüber ergaben sich keine diesbezüglichen Anzeichen für die Promotorelemente Kupfer und Molybdän. Weiterhin konnten keine Indizien für in signifikantem Maße ablaufende Reinitiationen und Reinsertionen unter der Beteiligung von Primärprodukten gefunden werden.

Die geschilderten Resultate zeigen, dass eine orts aufgelöste Betrachtung der Sekundärreaktionen der eisenbasierten Fischer-Tropsch-Synthese mittels des neuartigen Messverfahrens möglich ist. Demnach besteht nun die Möglichkeit, bisher nur schwierig zu untersuchende Aspekte der Reaktion wie Sekundärreaktionen experimentell zu untersuchen und Rückschlüsse auf ihre Beeinflussung der Produktbildung zu ziehen. Es bestanden jedoch einige technische Limitierungen, insbesondere im Hinblick auf die instrumentelle Analytik. So muss ein Ziel auf dieser Arbeit aufbauender Untersuchungen eine möglichst quantitative Erfassung sämtlicher Reaktionsprodukte sein, um auch die sekundären Umsetzungen genauer abbilden zu können. Darüber hinaus ist die Durchführung von Co-Feed-Untersuchungen denkbar, um Hypothesen bezüglich sekundärer Reaktionspfade durch zusätzlichen Eintrag potentieller reaktiver Primärprodukte wie Methanol verifizieren zu können. Auch die Betrachtung weiterer Promotorelemente, welche sich positiv auf die Bildung höherer Alkohole auswirken, beispielsweise Lithium, bietet Potential für vielversprechende Resultate. Im Weiteren bietet sich durch die Erfassung orts aufgelöster Experimentaldaten die Möglichkeit, auf dieser Grundlage, kinetische Modelle für die eisenbasierte Fischer-Tropsch-Synthese zu entwickeln, welche die Sekundärreaktionen in genügender Weise abbilden.

A Literaturverzeichnis

- 1 Oxford Economics, *The Global Chemical Industry: Catalyzing Growth and Addressing Our Worlds Sustainability Challenges*, **2019**.
- 2 H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- 3 H.T. Luk, C. Mondelli, D.C. Ferré, J.A. Stewart, J. Pérez-Ramírez, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, 1358–1426.
- 4 M. Schaller, E. Reichelt, M. Jahn, *Chem. Ing. Tech.*, **2018**, 90, 713–720.
- 5 M. Ding, L. Ma, Q. Zhang, C. Wang, W. Zhang, T. Wang, *Fuel Proc. Tech.*, **2017**, 159, 436–441.
- 6 E.W. Kuipers, C. Scheper, J.H. Wilson., I.H. Vinkenbunrg, H. Oosterbeek, *J. Catal.*, **1996**, 158, 288–300.
- 7 R.J. Madon, S.C. Reyes, E. Igesia, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 129, 7795–7804.
- 8 W. Reschetilowski, *Handbuch Chemische Reaktoren*, Springer Spektrum, Berlin, **2020**.
- 9 R.A. van Santen, *Modern Heterogeneous Catalysis: An Introduction*, Wiley-VCH, **2017**.
- 10 L. Lloyd, *Handbook of Industrial Catalysts*, SpringerLink, Boston, **2011**.
- 11 M. Garside, *Total revenue of the global chemical industry from 2005 to 2019*, **2020**.
- 12 German Trade and Invest, *The Chemical Industry in Germany: Latest Updates*, **2020**.
- 13 Grand View Research, *Specialty Chemicals Market Size, Share & Trends Analysis Report by Product (Institutional & Industrial Cleaners, Flavor & Fragrances, Food & Feed Additives), By Region, And Segment Forecasts, 2020-2027*, **2020**.
- 14 M. Schaller, *Selektive Synthese von höheren Alkoholen an eisenbasierten Katalysatoren*, Dissertation, **2019**.
- 15 B. Fabry, *Chemie Unserer Zeit*, **1991**, 25, 214–222.
- 16 M. Devarapalli, H.K. Atiyeh, *Biofuel Res. J.*, **2015**, 2, 268–280.
- 17 F.R. Bengelsdorf, M. Straub, P. Dürre, *Environ. Technol.*, **2013**, 34, 1639–1651.
- 18 E.I. Lan, J.C. Liao, *Bioresour. Technol.*, **2013**, 135, 339–349.
- 19 U.S. Energy Information Administration, *Petroleum & Other Liquids, Spot Prices*, **2021**.
- 20 F. Fischer, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1925**, 44, 284.
- 21 F. Fischer, H. Tropsch, *Brennst. Chem.*, **1926**, 97–104.
- 22 M. Ojeda, R. Nabar, A.U. Nilekar, A. Ishikawa, M. Mavrikakis, E. Iglesia, *J. Catal.*, **2010**, 272, 287–297.
- 23 N.S. Govender, F.G. Botes, M.H. de Croon, J.C. Schouten, *J. Catal.*, **2008**, 260, 254–261.
- 24 J. Schweicher, A. Bundhoo, N. Kruse, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 16135–16138.
- 25 E. de Smit, B.M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 2758–2781.
- 26 P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1936**, 58, 1877–1885.
- 27 R.B. Anderson, J. Feldman, H.H. Storch, *Ind. Chem. Eng.*, **1952**, 44, 2418–2424.
- 28 R.B. Anderson, R.A. Friedel, H.H. Storch, *J. Chem. Phys.*, **1951**, 19, 313–319.
- 29 B. Graf, H. Schulte, M. Muhler, *J. Catal.*, **2010**, 276, 66–75.
- 30 M.E. Dry, *J. Mol. Cat.*, **1982**, 133–144.

- 31 R.A. Dictor, A.T. Bell, *Appl. Catal.*, **1986**, 20, 145–162.
- 32 R. Snel, R.L. Espinoza, *J. Mol. Cat.*, **1987**, 43, 237–247.
- 33 D. Förtsch, K. Pabst, E. Groß-Hardt, *Chem. Eng. Sci.*, **2015**, 138, 333–346.
- 34 A.N. Pour, M.R. Housaindokht, S.F. Tayyari, J. Zarkesh, *J. Nat. Gas. Chem.*, **2010**, 19, 107–116.
- 35 E.W. Kuipers, I.H. Vinkenburg, H. Oosterbeek, *J. Catal.*, **1995**, 137–146.
- 36 M. Matsuka, R.D. Braddock, T. Hanaoka, K. Shimura, T. Miyazawa, S. Hirata, *Energy Fuels*, **2016**, 30, 7971–7981.
- 37 C.I. Méndez, J. Ancheyta, *Catal. Today*, **2020**, 353, 3–16.
- 38 I. Toyoshima, G.A. Somorjai, *Catal. Rev.*, **1979**, 19, 105–159.
- 39 C. Perego, R. Bortolo, R. Zennaro, *Catal. Today*, **2009**, 142, 9–16.
- 40 B.C. Enger, A. Holmen, *Catal. Rev.*, **2012**, 54, 437–488.
- 41 M.A. Vannice, *J. Catal.*, **1975**, 37, 449–461.
- 42 V.V. Ordonsky, A.Y. Khodakov, B. Legras, C. Lancelot, *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4, 2896–2899.
- 43 C. Lian, Y. Yu, K. Zhang, A. Gao, Y. Wang, *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, 8, 1528–1534.
- 44 K. Jeske, A.C. Kizilkaya, I. Lopez-Luque, N. Pfänder, M. Bartsch, P. Concepcion, G. Prieto, *ACS Catal.*, **2021**, 2, 11, 4784–4798.
- 45 J.-I. Yang, J.H. Yang, H.-J. Kim, H. Jung, D.H. Chun, H.-T. Lee, *Fuel*, **2010**, 89, 237–243.
- 46 W. Ma, E.L. Kugler, D.B. Dadyburjor, *Energy Fuels*, **2011**, 25, 1931–1938.
- 47 D.B. Bukur, B. Todic, N. Elbashir, *Catal. Today*, **2016**, 275, 66–75.
- 48 M. Ding, Y. Yang, B. Wu, Y. Li, T. Wang, L. Ma, *Appl. Energy*, **2015**, 160, 982–989.
- 49 L.D. Mansker, Y. Jin, D.B. Bukur, A.K. Datye, *Applied Catal. A: Gen.*, **1999**, 186, 277–296.
- 50 D.H. Chun, J.C. Park, S.Y. Hong, J.T. Lim, C.S. Kim, H.-T. Lee, J.-I. Yang, S. Hong, H. Jung, *J. Catal.*, **2014**, 317, 135–143.
- 51 D.B. Bukur, D. Mukesh, S.A. Patel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, 29, 194–204.
- 52 Q. Chang, C. Zhang, C. Liu, Y. Wei, A.V. Cheruvathur, A.I. Dugulan, J.W. Niemantsverdriet, X. Liu, Y. He, M. Qing, L. Zheng, Y. Yun, Y. Yang, Y. Li, *ACS Catal.*, **2018**, 8, 3304–3316.
- 53 E. de Smit, F.M.F. de Groot, R. Blume, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, B.M. Weckhuysen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 667–680.
- 54 T. Herranz, S. Rojas, F.J. Pérez-Alonso, M. Ojeda, P. Terreros, J. Fierro, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2006**, 311, 66–75.
- 55 T.A. Wezendonk, X. Sun, A.I. Dugulan, A.J. van Hoof, E.J. Hensen, F. Kapteijn, J. Gascon, *J. Catal.*, **2018**, 362, 106–117.
- 56 A. de Klerk, *Fischer-Tropsch Refining*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- 57 J. Hu, Y. Wang, C. Cao, D.C. Elliott, D.J. Stevens, J.F. White, *Catal. Today*, **2007**, 120, 90–95.
- 58 J. Yu, D. Mao, L. Han, Q. Guo, G. Lu, *Fuel Proc. Tech.*, **2013**, 112, 100–105.
- 59 R.-S. Paris, M. Boutonnet, S. Jaras, *Catal. Comm.*, **2015**, 67, 103–107.

- 60 P.E. Boahene, V.R. Surisetty, R. Sammynaiken, A.K. Dalai, *Top Catal.*, **2014**, 57, 538–549.
- 61 R. Andersson, M. Boutonnet, S. Järås, *Fuel*, **2014**, 115, 544–550.
- 62 M. Xiang, D. Li, W. Li, B. Zhong, Y. Sun, *Catal. Comm.*, **2007**, 8, 88–90.
- 63 C.-H. Ma, H.-Y. Li, G.-D. Lin, H.-B. Zhang, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2010**, 100, 245–253.
- 64 S.F. Zaman, K.J. Smith, *Catal. Today*, **2011**, 171, 266–274.
- 65 W. Marquart, D.J. Morgan, G.J. Hutchings, M. Claeys, N. Fischer, *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, 8, 3806–3817.
- 66 Y. Zhang, V. Sethi, *Catal. Today*, **2016**, 259, 393–401.
- 67 Y. Xiang, V. Chitry, P. Liddicoat, P. Felfer, J. Cairney, S. Ringer, N. Kruse, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 7114–7117.
- 68 A. Cao, G. Liu, L. Wang, J. Liu, Y. Yue, L. Zhang, Y. Liu, *J. Mater. Sci.*, **2016**, 51, 5216–5231.
- 69 A. Cao, G. Liu, Y. Yue, L. Zhang, Y. Liu, *RSC Adv.*, **2015**, 5, 58804–58812.
- 70 Y. Liu, K. Murata, M. Inaba, I. Takahara, K. Okabe, *J. Jpn. Pet. Inst.*, **2010**, 53, 153–159.
- 71 R. Xu, W. Wei, W. Li, T. Hu, Y. Sun, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2005**, 75–83.
- 72 X. Han, K. Fang, J. Zhou, L. Zhao, Y. Sun, *Journal Colloid Interf. Sci.*, **2016**, 470, 162–171.
- 73 M. Ding, J. Liu, Q. Zhang, N. Tsubaki, T. Wang, L. Ma, *Catal. Comm.*, **2012**, 28, 138–142.
- 74 A. Cao, Q. Yang, Y. Wei, L. Zhang, Y. Liu, *Int. J. Hydrog.*, **2017**, 42, 17425–17434.
- 75 L.A. Cano, A.A. Garcia Blanco, G. Lener, S.G. Marchetti, K. Sapag, *Catal. Today*, **2017**, 282, 204–213.
- 76 S. Qin, C. Zhang, B. Wu, J. Xu, H. Xiang, Y. Li, *Catal. Lett.*, **2010**, 139, 123–128.
- 77 A. Kiennemann, A. Barama, S. Boujana, M.M. Bettahar, *Appl. Catal. A: Gen.*, **1993**, 99, 175–194.
- 78 P. Liao, C. Zhang, L. Zhang, Y. Yan, L. Zhong, H. Wang, Y. Sun, *J. Fuel. Chem. Technol.*, **2017**, 45, 547–555.
- 79 Y. Lu, R. Zhang, B. Cao, B. Ge, F.F. Tao, J. Shan, L. Nguyen, Z. Bao, T. Wu, J.W. Pote, B. Wang, F. Yu, *ACS Catal.*, **2017**, 7, 5500–5512.
- 80 T. Han, L. Zhao, G. Liu, H. Ning, Y. Yue, Y. Liu, *Catal. Today*, **2017**, 298, 69–76.
- 81 M. Pijolat, V. Perrichon, *Appl. Catal.*, **1985**, 13, 321–333.
- 82 J.A. Sibilia, J.M. Dominquez, R.G. Herman, K. Klier, *Prepr. Div. Fuel Chem.*, **1984**.
- 83 H. Du, H. Zhu, T. Liu, Z. Zhao, X. Chen, W. Dong, W. Lu, W. Luo, Y. Ding, *Catal. Today*, **2018**, 281, 549–558.
- 84 X. Shi, H. Yu, S. Gao, X. Li, H. Fang, R. Li, Y. Li, L. Zhang, X. Liang, Y. Yuan, *Fuel*, **2017**, 210, 241–248.
- 85 Y. Lu, F. Yu, J. Hu, J. Liu, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2012**, 429–430, 48–58.
- 86 C. Erkey, J.B. Rodden, A. Akgerman, *Energy Fuels*, **1990**, 4, 275–276.
- 87 G.P. van der Laan, A.A.C.M. Beenackers, *Catal. Rev.*, **1999**, 41, 255–318.
- 88 T.J. Donnelly, C.N. Satterfield, *Appl. Catal.*, **1989**, 52, 93–114.

- 89 M.E. Dry (Ed.), *Catalysis - Science and Technology: The Fischer-Tropsch Synthesis*, **1981**.
- 90 P.M. Maitlis, A. de Klerk, *Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- 91 A.V. Karre, A. Kabaji, E.L. Jugler, D.B. Dadyburjor, *Catal. Today*, **2013**, 82–89.
- 92 W. Wenzel, *Angew. Chem.*, **1948**, 20, 225–256.
- 93 F.G. Botes, J.W. Niemantsverdriet, J. van de Loosdrecht, *Catal. Today*, **2013**, 215, 112–120.
- 94 B.H. Davis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, 46, 8938–8945.
- 95 A.N. Pour, Y. Zamani, A. Tavasoli, S.M. Kamali Shahri, S.A. Taheri, *Fuel*, **2008**, 87, 2004–2012.
- 96 A.P. Raje, R.J. O'Brien, B.H. Davis, *J. Catal.*, **1998**, 180, 36–43.
- 97 R.J. O'Brien, B.H. Davis, *Catal. Lett.*, **2004**, 94, 1–6.
- 98 B. Todic, L. Nowicki, N. Nikacevic, D.B. Bukur, *Catal. Today*, **2016**, 261, 28–39.
- 99 E. van Steen, H. Schulz, *Appl. Catal. A: Gen.*, **1999**, 186, 309–320.
- 100 S. Krishnamoorthy, A. Li, E. Iglesia, *Catal. Lett.*, **2002**, 80, 77–86.
- 101 M. Arsalanfar, A.A. Mirzaei, H. Atashi, H.R. Bozorgzadeh, S. Vahid, A. Zare, *Fuel Proc. Tech.*, **2012**, 96, 150–159.
- 102 G. Blyholder, *J. Phys. Chem.*, **1964**, 68, 2772–2777.
- 103 W. Ma, W.D. Shafer, G. Jacobs, J. Yang, D.E. Sparks, H.H. Hamdeh, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2018**, 560, 144–152.
- 104 Z. Tian, C. Wang, J. Yue, X. Zhang, L. Ma, *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, 9, 2728–2741.
- 105 D.M. Del Monte, A.J. Vizcaino, J. Dufour, C. Martos, *Fuel Proc. Tech.*, **2019**, 194, 106102
- 106 H. Pichler, *Twenty-five Years of Synthesis of Gasoline by Catalytic Conversion of Carbon Monoxide and Hydrogen*, **1952**, 271–341.
- 107 D.G. Miller, M. Moskovits, *J. Phys. Chem.*, **1988**, 92, 6081–6085.
- 108 Y. Yang, H.-W. Xiang, Y.-Y. Xu, L. Bai, Y.-W. Li, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2004**, 266, 181–194
- 109 J. Li, X. Cheng, C. Zhang, Q. Chang, J. Wang, X. Wang, Z. Lv, W. Dong, Y. Li, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2016**, 131–141.
- 110 Luo, M., Davis, B. H., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2003**, 246, 171–181.
- 111 L. Niu, X. Liu, X. Wen, Y. Yang, J. Xu, Y. Li, *Catal. Today*, **2020**, 343, 101–111.
- 112 V.R.R. Pendyala, G. Jacobs, H.H. Hamdeh, W.D. Shafer, D.E. Sparks, S. Hopps, B.H. Davis, *Catal. Lett.*, **2014**, 144, 1624–1635.
- 113 H. Wan, B. Wu, C. Zhang, H. Xiang, Y. Li, *Journal of Mol. Cat. A: Chem.*, **2008**, 283, 33–42.
- 114 S. Li, G.D. Meitzner, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 5743–5750.
- 115 J.C. Park, S.C. Yeo, D.H. Chun, J.T. Lim, J.-I. Yang, H.-T. Lee, S. Hong, H.M. Lee, C.S. Kim, H. Jung, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 14371–14379.

- 116 F.E.M. Farias, R.C. Rabelo Neto, M.A.S. Baldanza, M. Schmal, F.A.N. Fernandes, *Braz. J. Chem. Eng.*, **2011**, 28, 495–504.
- 117 M. Jiang, N. Kiozumi, M. Yamada, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2009**, 49–58.
- 118 J. Li, X. Cheng, C. Zhang, W. Dong, Y. Yang, Y. Li, *Catal. Lett.*, **2016**, 2574–2584.
- 119 M. Luo, R.J. O'Brien, S. Bao, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2003**, 111–120.
- 120 V.R.R. Pendyala, U.M. Graham, G. Jacobs, H.H. Hamdeh, B.H. Davis, *ChemCatChem.*, **2014**, 6, 1952–1960.
- 121 N. Fischer, R. Henkel, B. Hettel, M. Iglesias, G. Schaub, M. Claeys, *Catal. Lett.*, **2016**, 146, 509–517.
- 122 X. Sun, X. Liu, J. Liu, Y. He, J. Yin, C. Song, Z. Lv, Y. Bai, Y.-W. Li, Y. Yang, X.-D. Wen, *ChemCatChem.*, **2019**, 11, 715–723.
- 123 S.C. Ndelela, B.H. Shanks, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, 2112–2121.
- 124 L. Niu, X. Liu, X. Liu, Z. Lv, C. Zhang, X. Wen, Y. Yang, Y. Li, J. Xu, *ChemCatChem.*, **2017**, 9, 1691–1700.
- 125 M.C. Ribeiro, G. Jacobs, B.H. Davis, D.C. Cronauer, A.J. Kropf, C.L. Marshall, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 7895–7903.
- 126 S. Li, S. Krishnamoorthy, A. Li, G.D. Meitzner, E. Iglesia, *J. Catal.*, **2002**, 206, 202–217.
- 127 D. Peña, L. Jensen, A. Cognigni, R. Myrstad, T. Neumayer, W. van Beek, M. Rønning, *ChemCatChem.*, **2018**, 10, 1300–1312.
- 128 N. Lohitharn, J.G. Goodwin Jr., E. Lotero, *J. Catal.*, **2008**, 255, 104–113.
- 129 P. Datta, L.K. Rihko-Struckmann, K. Sundmacher, *Mater. Chem. Phys.*, **2011**, 129, 1089–1095.
- 130 S. Qin, C. Zhang, J. Xu, Y. Yang, H. Xiang, Y. Li, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2011**, 392, 118–126.
- 131 R.M.M. Abbaslou, J. Soltan, A.K. Dalai, *Fuel*, **2011**, 90, 1139–1144.
- 132 N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, B.D. McNicol, *Catal. Rev.*, **1982**, 24, 233–309.
- 133 Y. Jin, A.K. Datye, *J. Catal.*, **2000**, 196, 8–17.
- 134 E. de Smit, A.M. Beale, S. Nikitenko, B.M. Weckhuysen, *J. Catal.*, **2009**, 262, 244–256.
- 135 R.J. O'Brien, L. Xu, R.L. Spicer, S. Mao, D.R. Milburn, B.H. Davis, *Catal. Today*, **1997**, 325–334.
- 136 W.J. Choi, J.Y. Park, Kim, M.-S., Park, H. S., *J. Ind. Eng. Chem.*, **2001**, 7, 187–192.
- 137 A. Muramatsu, T. Tatsumi, H. Tominaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1987**, 60, 3157–3161.
- 138 J.W. Dun, E. Gulari, K.Y.S. Ng, *Appl. Catal.*, **1985**, 15, 247–263.
- 139 P. Arnoldy, J.C.M. de Jonge, J.A. Mouljin, *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 4517–4526.
- 140 J. Li, X. Cheng, C. Zhang, J. Wang, W. Dong, Y. Yang, Y. Li, *J. Chem. Technol.*, **2017**, 92, 1472–1480.
- 141 L. Li, C. Hu, W. Liu, P. Fei, X. Cui, Y. Li, J. Xu, *RSC Adv.*, **2017**, 7, 44474–44481.
- 142 S. Qin, C. Zhang, J. Xu, B. Wu, H. Xiang, Y. Li, *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2009**, 304, 128–134.
- 143 K. Liu, H. Suo, C. Zhang, J. Xu, Y. Yang, H. Xiang, Y. Li, *Catal. Comm.*, **2010**, 12, 137–141.

- 144 A. Alayat, E. Echeverria, D.N. McIlroy, A.G. McDonald, *Fuel Proc. Tech.*, **2018**, 177, 89–100.
- 145 W. Ma, E.L. Kugler, J. Wright, D.B. Dadyburjor, *Energy Fuels*, **2006**, 20, 2299–2307.
- 146 X. Cui, J. Xu, C. Zhang, Y. Yang, P. Gao, B. Wu, Y. Li, *J. Catal.*, **2011**, 282, 35–46.
- 147 R.V. Belosludov, S. Sakahara, K. Yajima, S. Takami, M. Kubo, Miyamoto A., *Appl. Surf. Sci.*, **2002**, 189, 245–252.
- 148 S.K. Das, S. Majhi, P. Mohanty, K.K. Pant, *Fuel Proc. Tech.*, **2014**, 118, 82–89.
- 149 B.H. Davis, M.L. Occelli, *Effect of Mo Loading and Support Type on Hydrocarbons and Oxygenates Produced Over Fe-Mo-Cu-K Catalysts Supported on Activated Carbons*, Elsevier B.V., **2007**.
- 150 H. Pichler, H. Schulz, *Chem. Ing. Tech.*, **1970**, 42, 1162–1174.
- 151 E. Iglesia, S.C. Reyes, R.J. Madon, S.L. Soled, *Adv. Catal.*, **1993**, 93, 221–302.
- 152 B.H. Davis, *Catal. Today*, **2009**, 141, 25–33.
- 153 P.M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 4366–4374.
- 154 F. Kapteijn, R.M. de Deugd, J.A. Moulijn, *Catal. Today*, **2005**, 105, 350–356.
- 155 I. Puskas, R. Hurlbut, *Catal. Today*, **2003**, 84, 99–109.
- 156 R. Snel, *J. Mol. Cat.*, **1989**, 54, 103–117.
- 157 R. Snel, *J. Mol. Cat.*, **1989**, 54, 119–130.
- 158 E. Iglesia, S.C. Reyes, R.J. Madon, S.L. Soled, *Adv. Catal.*, **1993**, 39, 221–302.
- 159 H. Schulz, *Catal. Today*, **2014**, 228, 113–122.
- 160 D.B. Bukur, L. Nowicki, R.K. Manne, X. Lang, *J. Catal.*, **1995**, 366–375.
- 161 G.B. Raupp, W.N. Delgass, *J. Catal.*, **1979**, 361–369.
- 162 H.-B. Zhang, G.L. Schrader, *J. Catal.*, **1985**, 325–332.
- 163 S. Janbroers, P.A. Crozier, H.W. Zandbergen, P.J. Kooyman, *Appl. Cat B: Env.*, **2011**, 102, 521–527.
- 164 R. Snel, *J. Mol. Cat.*, **1989**, 54, 213–223.
- 165 Y. Liu, C.-H. Zhang, Y. Wang, Y. Li, X. Hao, L. Bai, H.-W. Xiang, Y.-Y. Xu, B. Zhong, Y.-W. Li, *Fuel Proc. Tech.*, **2008**, 89, 234–241.
- 166 O. Korup, S. Mavlyankariev, M. Geske, C.F. Goldsmith, R. Horn, *Chem. Eng. Process*, **2011**, 50, 998–1009.
- 167 G.D. Wehinger, M. Kraume, V. Berg, O. Korup, K. Mette, R. Schlögl, M. Behrens, R. Horn, *AIChE J.*, **2016**, 62, 4436–4452.
- 168 O. Korup, C.F. Goldsmith, G. Weinberg, M. Geske, T. Kandemir, R. Schlögl, R. Horn, *J. Catal.*, **2013**, 297, 1–16.
- 169 Y. Dong, O. Korup, J. Gerdt, B. Roldán Cuenya, R. Horn, *Chem. Eng. J.*, **2018**, 353, 176–188.
- 170 M.F.M. Post, A.C. Van't Hoog, J.K. Minderhoud, S.T. Sie, *AIChE J.*, **1989**, 35, 1107–1114.
- 171 D. Del Martínez Monte, A.J. Vizcaíno, J. Dufour, C. Martos, *Fuel Proc. Tech.*, **2019**, 194, 106102.

- 172 J. Yang, W. Ma, de Chen, A. Holmen, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2014**, 470, 250-260-
- 173 E. Rytter, A. Holmen, *ACS Catal.*, **2017**, 7, 5321–5328.
- 174 S. Saeidi, M.K. Nikoo, A. Mirvakili, S. Bahrani, N.A. Saidina Amin, M.R. Rahimpour, *Rev. Chem. Eng.*, **2015**, 31.
- 175 F.G. Botes, *Catal. Rev.*, **2008**, 50, 471–491.
- 176 P. Kaiser, A. Jess, *Energy Technol.*, **2014**, 2, 486–497.
- 177 Y. Wang, B.H. Davis, *Appl. Catal. A: Gen.*, **1999**, 180, 277–285.

B Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	(a) Energieverlauf über der Reaktionskoordinate für eine katalysierte und unkatalysierte Reaktion und (b) Änderung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante durch veränderte Aktivierungsenergie	4
Abbildung 2.2:	Schematische Darstellung der Teilschritte einer heterogen katalysierten Dreiphasenreaktion	7
Abbildung 2.3:	Massenanteil von Alkoholen einer bestimmten Kettenlänge in der wässrigen Phase zweier beispielhafter Gemische aus einer wässrigen und einer öligen Phase; Daten auf Aspen Plus V10, Stoffdatenmodell UNIFAC [14]	9
Abbildung 2.4:	Dissoziative Adsorption von Wasserstoff	12
Abbildung 2.5:	Dissoziative Adsorption von Kohlenstoffmonoxid einschließlich Bindungsbruch an der Katalysatoroberfläche	13
Abbildung 2.6:	Initiation und Monomerbildung gemäß dem Carbid-Mechanismus	13
Abbildung 2.7:	Konsekutives Kettenwachstum nach dem Carbidmechanismus	13
Abbildung 2.8:	Methanisierung durch Hydrierung von Methylen-Monomeren	14
Abbildung 2.9:	Entstehung der Reaktionsprodukte durch Abbruchreaktionen	14
Abbildung 2.10:	Assoziative Adsorption von Kohlenstoffmonoxid	15
Abbildung 2.11:	Initiation gemäß dem CO-Insertionsmechanismus	15
Abbildung 2.12:	Kettenwachstum gemäß dem CO-Insertionsmechanismus	15
Abbildung 2.13:	Abbruchreaktionen zur Bildung von Oxygenaten	16
Abbildung 2.14:	Konsekutives Kettenwachstum durch wiederholte Addition von Monomereinheiten an eine wachsende Kettenspezies, wobei an jeder Stufe Abbruchreaktionen auftreten können	17
Abbildung 2.15:	Verläufe der logarithmierten ASF-Verteilung für verschiedene Werte der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit	18
Abbildung 2.16:	Vergleich der Produktverteilung eines realen Produktgemischs im Vergleich zur theoretischen ASF-Verteilung nach [6]	19
Abbildung 2.17:	Bildung und Abbau der C ₂ -Oberflächenspezies	20
Abbildung 2.18:	Veränderung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit mit zunehmender Kettenlänge für verschiedene Reaktionstemperaturen, nach [34]	21
Abbildung 2.19:	Adsorptionsenthalpien verschiedener Übergangsmetalle für die Sorptionsgleichgewichte von H ₂ und CO nach [38]. Die Niveaulinien kennzeichnen das jeweilige Verhältnis der beide Werte	23
Abbildung 2.20:	Fischer-Tropsch-aktive Übergangsmetalle nach [39], grau indizierte Elemente nachträglich hinzugefügt	23

Abbildung 2.21:	Ausbildung metallischer, oxidischer und carbidischer Eisenphasen im Zuge der Reduktion, Aktivierung und Desaktivierung eines Hämatit-Katalysatorvorläufers	25
Abbildung 3.1:	Auftragung der Gesamtalkoholselektivität über dem Umsatzgrad für Daten eisenhaltiger Fischer-Tropsch-Katalysatorsysteme aus der Literatur [5,72–74,77–84], die Blasengröße quantifiziert den Anteil an höheren Alkoholen in der alkoholischen Produktfraktion, die Farbe indiziert die jeweilige Reaktionstemperatur	29
Abbildung 3.2:	Auftragung der Gesamtalkoholselektivitäten und der Selektivitäten zu höheren Alkoholen über dem Umsatzgrad für Daten aus der Literatur [5,72–74,77–84], die Blasengröße quantifiziert den Anteil an höheren Alkoholen in der alkoholischen Produktfraktion, die Farbe indiziert den jeweiligen Gesamtdruck	30
Abbildung 3.3:	Einfluss des Reaktionsdrucks auf den Temperatureinfluss bezüglich (a) Umsatzgrad, (b) Methanselectivität und (c) Selektivität zu langkettigen Kohlenwasserstoffen für ein eisenbasiertes Katalysatorsystem nach [101]	33
Abbildung 3.4:	Periodensystem der Elemente, die graue Färbung indiziert ein Vorhandensein systematischer Studien zur Anwendung des betreffenden Elements als Promotor für die eisenbasierte Fischer-Tropsch-Synthese	34
Abbildung 3.5:	Förderung der CO-Adsorption gemäß dem Blyholder-Modell nach [102]	35
Abbildung 3.6:	Normierte Effektstärke auf a) CO-bezogenen Umsatzgrad und b) spezifische Produktselektivitäten für verschiedene kaliumpromotierte Katalysatorsysteme [51,54,105,108,109,111–115]	36
Abbildung 3.7:	Standardisierter Effekt von Kalium, Kupfer und Molybdän auf die Reduktionstemperatur für die beiden wichtigen Reduktionsreaktionen gemäß H ₂ -TPR nach [53,54,105,108,111,112,114,120,123,126–131]	38
Abbildung 3.8:	Standardisierter Effekt von Kupfer auf die Selektivitäten bezüglich CH ₄ , CO ₂ und langkettigen Kohlenwasserstoffen	39
Abbildung 3.9:	Standardisierter Effekt von Molybdän auf den Umsatzgrad und die Produktselektivitäten [105,130,131,146]	41
Abbildung 3.10:	Beeinflussung des primären Kaliumeffekts durch parallel applizierten Kupferpromotor nach [51]	42
Abbildung 3.11:	Literaturdaten für (a) den Umsatzgrad bezogen auf CO [51,97,113,116,134,135,148] und (b) die Selektivität zu langkettigen Kohlenwasserstoffen [51,54,97,103,113,116,134,135,148] für zweifachpromotierte eisenbasierte Katalysatoren mit unterschiedlichen Gehalten an Kalium und Kupfer	43

Abbildung 3.12:	Veränderung der Wirkung der Katalysatorbelastung auf den Umsatzgrad und den Olefinanteil an den gebildeten Kohlenwasserstoffen bei variiertem Kupfergehalt nach [97]	44
Abbildung 3.13:	Veränderung des Einflusses der Temperatur auf den Umsatzgrad und die Selektivität zu langkettigen Kohlenwasserstoffen durch variierte Kaliumgehalte nach [116]	45
Abbildung 3.14:	Ortsaufgelöste Reaktionsprofile zur partiellen katalytischen Methanoxidation [159]	49
Abbildung 4.1:	Versuchsaufbau zur Durchführung der Fällungssynthese	53
Abbildung 4.2:	Filterkuchen und präpariertes Katalysatorpulver	54
Abbildung 4.3:	Vereinfachtes Fließschema einer Fischer-Tropsch-Anlage im Labormaßstab	58
Abbildung 4.4:	Schüttungsprofil des Festbett-Rohrreaktors	59
Abbildung 4.5:	Temperaturprofile für die Reaktoren der beiden verwendeten Katalysatorbestände im durchströmten leeren Rohr sowie während des Reaktionsbetriebs mit Katalysator	60
Abbildung 4.6:	Schematische Darstellung der Teilschritte der Versuchsdurchführung, mit der Eröffnung und Schließung einzelner Bilanzzeiträume (BZR) als zentralem Element	62
Abbildung 4.7:	Außenansicht des verwendeten Profilreaktors	64
Abbildung 4.8:	Innenansicht des Profilreaktors und schematischer Aufbau	64
Abbildung 4.9:	Fließschema des zum Zwecke des Profilreaktorbetriebs modifizierten Katalysatorbestands, der mit „CPR“ indizierte Bereich repräsentiert den gesamten Profilreaktor inklusive Gehäuse, ohne den inneren Aufbau näher zu beschreiben	66
Abbildung 4.10:	Positionierung von Katalysatorschüttung und Edelstahlkapillare innerhalb des Reaktorrohres	67
Abbildung 4.11:	Temperaturprofil des mit Inertgas durchströmten, mit SiC gefüllten Rohrreaktors im CPR-Versuchsaufbau	68
Abbildung 4.12:	Ablagerung von Wachs, bestehend aus langkettigen Reaktionsprodukten, in den PTFE-Schläuchen innerhalb des Profilreaktorgehäuses nach einem durchgeführten Versuch mit einer Dauer von etwa $t = 10$ h	70
Abbildung 4.13:	Auswirkungen von Druckschwankungen auf die Reaktionsprofile am Beispiel des Stoffmengenstroms an CO_2 für den Katalysator FeCu1 bei $T = 473$ K, $p = 2,1$ MPa, $\Psi = 0,18$ ml $\text{g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{s}^{-1}$ und $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, mit starken Schwankungen im Bereich hoher Verweilzeiten	71
Abbildung 4.14:	Grundlegendes Schema eines statistischen Modells	76
Abbildung 4.15:	Strategien zur Festlegung der Versuchspunkte in einem zweidimensionalen Versuchsraum	76

Abbildung 4.16:	Prinzipdarstellung eines zweistufigen, dreifaktoriellen Versuchsplans zur Optimierung der Promotorgehalte, besteht aus $k = 8$ Versuchen .	78
Abbildung 4.17:	Dreiparametrischer, drei-zweistufiger Versuchsplan zu den Versuchsräumen VR_2 und VR_3	79
Abbildung 5.1:	Vergleich der spezifischen Oberflächen der hergestellten Katalysatorfällungen	83
Abbildung 5.2:	Streudiagramm der Gehalte an den Promotorelementen Kalium, Kupfer und Molybdän für die betreffenden Katalysatorsysteme	85
Abbildung 5.3:	FESEM-Aufnahmen im Sekundärelektronen-Kontrast von (a) Details der Oberfläche eines reinen Eisenkatalysators und (b) eines kaliumhaltigen Katalysators	86
Abbildung 5.4:	Kartierung der elementaren Zusammensetzung der Oberflächen der Katalysatorpulver-Partikel des dreifach-promotierten Katalysators $Fe_{48}K_{0,1}Cu_1Mo_1$ nach dem EDX-Verfahren, die Abbildung a), c) und e) zeigen den jeweils betrachteten Ausschnitt, wohingegen b) kaliumreiche, d) kupferreiche und f) molybdänreiche Regionen indizieren	87
Abbildung 5.5:	Resultate der Produktbildung an K-promotierten eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysatoren nach [4]	90
Abbildung 5.6:	Resultate der Produktbildung an K-Cu-promotierten eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysatoren nach [14]	91
Abbildung 5.7:	Resultate der Produktbildung an dreifach-promotierten eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysatoren $FeK_{0,1}Cu_1Mo_1$ auf der Stufe niedrigen Kaliumgehalts von $\omega_K = 0,1\%$, zusätzlich ist als Referenz auf der linken Seite ein unpromotierter Eisenkatalysator abgetragen	92
Abbildung 5.8:	Resultate der Produktbildung an dreifach-promotierten eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysatoren $FeK_xCu_yMo_z$, auf der Stufe niedrigen Kaliumgehalts von $\omega_K = 1\%$, zusätzlich ist als Referenz auf der linken Seite ein unpromotierter Eisenkatalysator abgetragen	93
Abbildung 5.9:	Vergleich der Selektivitäten zu den langkettigen Vertretern der jeweiligen Produktfraktion, indiziert durch die Blasengröße, der zugehörigen Gesamtselektivität sowie der Umsatzgrade für die im Rahmen der Vorabstudie untersuchten Katalysatoren, zusätzlich sind die Katalysatoren $FeK_{0,1}$ und $FeK_{0,1}Cu_1$ der in zitierten Studien abgetragen [4,14].....	95
Abbildung 5.10:	Vergleich der gruppenbezogenen Gesamtselektivität, des χ -Wertes sowie des Umsatzgrades für die in der zweiten Vorabstudie durchgeführten reaktionstechnischen Untersuchungen, die Färbung der Blasen indiziert die Zusammensetzung des jeweils verwendeten Katalysators.....	97

Abbildung 5.11: Auftragung der selektivitätsbezogenen Effektstärke der Temperatur über die relative Umsatzänderung für einen reinen Eisenkatalysator und das $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$ -System, wobei eine getrennte Betrachtung der kurz- und langkettigen Reaktionsprodukte erfolgt.....	100
Abbildung 5.12: Auftragung der Abhängigkeit der selektivitätsbezogenen Effektstärke des Drucks über die relative Änderung des Umsatzgrades für einen reinen Eisenkatalysator und das $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$ -System, wobei eine getrennte Betrachtung der kurz- und langkettigen Reaktionsprodukte erfolgt	102
Abbildung 5.13: Abhängigkeit der Veränderung des Umsatzgrades bei variiertem Betriebsdruck unter Berücksichtigung der Reaktionstemperatur und der Katalysatorbelastung für einen reinen Eisenkatalysator	103
Abbildung 5.14: Auftragung der Abhängigkeit der selektivitätsbezogenen Effektstärke der Belastung über die relative Änderung des Umsatzgrades für einen reinen Eisenkatalysator und das $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$ -System, wobei eine getrennte Betrachtung der kurz- und langkettigen Reaktionsprodukte erfolgt.....	105
Abbildung 5.15: Vergleich der paraffin-, olefin- und alkoholselektivitätsbezogenen Effektstärken für einen reinen Eisenkatalysator und das $\text{FeK}_{0,1}\text{Cu}_1$ -System, aufgetragen über die relative Umsatzänderung	106
Abbildung 5.16: Vergleich der Produktivitäten des unpromotierten Eisenkatalysators bezüglich verschiedener Produktgruppen am Profilreaktor und am Integralreaktor bei $T = 473 \text{ K}$, $p = 2,1 \text{ MPa}$, $\Psi = 0,18 \text{ ml g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $\text{H}_2/\text{CO} = 2$	109
Abbildung 5.17: Lokale Produktivität für verschiedene Produktfraktionen in Abhängigkeit der Verweilzeit beziehungsweise der Position im Rohrreaktor für einen eisenbasierten Fischer-Tropsch-Katalysator, bei $T = 473 \text{ K}$, $p = 2,1 \text{ MPa}$ und $\Psi = 0,18 \text{ ml g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ s}^{-1}$, zusätzlich abgetragen ist die jeweils vorherrschende lokale Temperatur, welche in einem Leerrohrversuch gemessen wurde.....	110
Abbildung 5.18: Entwicklung des Stoffmengenstromes der einzelnen Produktspezies der Paraffin-, Olefin- und Alkoholfraktion über die Verweilzeit für einen unpromotierten Eisenkatalysator bei $T = 473 \text{ K}$, $p = 2,1 \text{ MPa}$, $\Psi = 0,18 \text{ ml g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, die sekundäre x-Achse bezeichnet die der jeweiligen Verweilzeit entsprechende Position x im Katalysatorbett, die Fehlerbalken indizieren die Messunsicherheit an der jeweiligen Stelle.....	112
Abbildung 5.19: Entwicklung der lokalen Produktivität der einzelnen Produktspezies der Paraffin-, Olefin- und Alkoholfraktion über die Verweilzeit für einen unpromotierten Eisenkatalysator bei $T = 473 \text{ K}$, $p = 2,1 \text{ MPa}$, $\Psi = 0,18 \text{ ml g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $\text{H}_2/\text{CO} = 2$	113

Abbildung 5.20:	Entwicklung des Stoffmengenstroms für die Komponenten Methan, Methanol und CO ₂ über die Verweilzeit bei variierten Betriebsbedingungen.....	114
Abbildung 5.21:	Entwicklung der lokalen Produktivität für die Komponenten Methan, Methanol und CO ₂ über die Verweilzeit bei variierten Betriebsbedingungen.....	115
Abbildung 5.22:	Entwicklung des Stoffmengenstromes von Methan, Methanol und CO ₂ über die Verweilzeit für K-, Cu- und Mo-promotierte Eisenkatalysatoren sowie einen reinen Eisenkatalysator bei T = 473 K, p = 2,1 MPa, $\Psi = 0,18 \text{ ml g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und H ₂ /CO = 2.....	117
Abbildung 5.23:	Verweilzeitabhängigkeit der Olefin-Paraffin-Verhältnisse für Fe-, FeCu ₁ -, FeMo ₁ -, FeK _{0,1} - sowie einen FeK _{0,1} Cu ₁ Mo ₁ -Katalysator bei T = 473 K, p = 2,1 MPa, $\Psi = 0,18 \text{ ml g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und H ₂ /CO = 2.....	118
Abbildung 5.24:	Verweilzeitabhängigkeit der Olefin-Paraffin-Verhältnisse für Fe-, FeCu ₁ -, FeMo ₁ -, FeK _{0,1} - sowie einen K _{0,1} Cu ₁ Mo ₁ -Katalysator bei T = 473 K, p = 2,1 MPa, $\Psi = 0,18 \text{ ml g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und H ₂ /CO = 2.....	120
Abbildung 5.25:	Entwicklung der stoffgruppenspezifischen ASF-Verteilungen eines reinen Eisenkatalysators über die Verweilzeit T = 473 K, p = 2,1 MPa, $\Psi = 0,18 \text{ ml g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und H ₂ /CO = 2.....	122
Abbildung 5.26:	Verweilzeitabhängigkeit der gruppenbezogenen Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten für einen reinen Eisenkatalysator bei T = 473 K, p = 2,1 MPa, $\Psi = 0,18 \text{ ml g}_{\text{Fe}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und H ₂ /CO = 2.....	123
Abbildung D.1:	Resultate der Produktbildung an unpromotierten und promotierten Fischer-Tropsch-Katalysatoren FeK _x Cu _y bei variiertem Reaktor-temperatur, Betriebsdruck und Katalysatorbelastung.....	144
Abbildung D.2:	Exemplarisches Chromatogramm der MS-5A-Säule der on-line Gaschromatographie mit 1) H ₂ , 2) N ₂ (Interner Standard), 3) CH ₄ , und 4) CO.....	145
Abbildung D.3:	Exemplarisches Chromatogramm der PPQ-Säule der on-line Gaschromatographie mit 1) Summenpeak, 2) CO ₂ , 3) C ₂ H ₄ (Ethen), 4) C ₂ H ₆ (Ethan), 5) CH ₃ OH (Methanol), 6) C ₃ H ₆ (Propen), 7) C ₃ H ₈ (Propan), 8) C ₂ H ₅ OH (Ethanol), 9) C ₃ H ₆ O (2-Propanon), 10) C ₄ H ₈ (1-Buten), 11) C ₄ H ₁₀ (n-Butan), 12) C ₅ H ₁₀ (1-Penten), 13) C ₅ H ₁₂ (n-Pentan), 14) C ₆ H ₁₂ (1-Hexen), 15) C ₆ H ₁₄ (n-Hexan), 16) C ₇ H ₁₄ (1-Hepten) und 17) C ₇ H ₁₆ (n-Heptan).....	146

- Abbildung D.4: Exemplarisches Chromatogramm der 5CB-Säule der on-line Gaschromatographie mit 1) C₂-Summenpeak, 2) C₃-Summenpeak, 3) CH₃OH (Methanol), 4) C₄H₈ (1-Buten), 5) C₄H₁₀ (n-Butan), 6) trans-C₄H₈ (trans-Hexen), 7) cis-C₄H₈ (cis-Hexen), 8) C₂H₅OH (Ethanol), 9) C₅H₁₀ (1-Penten), 10) C₅H₁₂ (Pentan), 11) trans-C₅H₁₀ (trans-Penten), 12) cis-C₅H₁₀ (cis-Penten), 13) C₃H₇OH (1-Propanol), 14) C₆H₁₂ (1-Hexen), 15) C₆H₁₄ (n-Hexan), 16) cis-C₆H₁₂ (cis-Hexen) und 17) C₄H₉OH (1-Butanol), 18) C₇H₁₄ (1-Hepten), 19) C₇H₁₆ (n-Heptan), 20) cis-C₇H₁₄ (cis-Hepten), 21) C₈H₁₆ (1-Octen) und 22) C₈H₁₈ (n-Octan)..... 146
- Abbildung D.5: Exemplarisches Chromatogramm der wässrigen Phase der HP1-Säule der off-line Gaschromatographie mit 1) CH₃OH (Methanol), 2) C₂H₅OH (Ethanol), 3) C₃H₆O (Propanal), 4) C₃H₆O (Propanon), 5) C₃H₇OH (2-Propanol), 6) C₃H₇OH (1-Propanol), 7) C₄H₈O (Butanal), 8) C₄H₈O (Butanon), 9) C₂H₅COOH (Ethansäure), 10) C₄H₉OH (1-Butanol), 11) C₅H₁₀O (1-Pentanon), 12) C₅H₁₀O (Pentanal), 13) C₃H₇COOH (Propansäure), 14) 1,4-Dioxan (Interner Standard), 15) C₅H₁₁OH (1-Pentanol), 16) C₄H₉COOH (Butansäure), 17) C₆H₁₂O (Hexanon), 18) C₆H₁₂O (Hexanal), 19) C₆H₁₃OH (1-Hexanol), 20) C₅H₁₁COOH (Pentansäure), 21) C₇H₁₅OH (1-Heptanol) 147
- Abbildung D.6: Exemplarisches Chromatogramm der öligen Phase der HP1-Säule der off-line Gaschromatographie mit einer Retentionszeit t_R < 15 min mit 1) CH₃OH (Methanol), 2) C₂H₅OH (Ethanol), 3) C₃H₆O (Propanal), 4) C₅H₁₀ (1-Penten), 5) C₅H₁₂ (Pentan), 6) C₃H₇OH (1-Propanol), 7) C₂H₅COOH (Ethansäure), 8) C₄H₈O (Butanal), 9) C₆H₁₂ (1-Hexen), 10) C₆H₁₄ (n-Hexan), 11) C₄H₈O (Butanon), 12) C₄H₉OH (1-Butanol), 13) Cyclohexan (Interner Standard), 14) C₅H₁₀O (1-Pentanon), 15) C₃H₇COOH (Propansäure), 16) C₅H₁₀O (Pentanal), 17) C₇H₁₄ (1-Hepten), 18) C₇H₁₆ (n-Heptan), 19) C₅H₁₁OH (1-Pentanol), 20) C₄H₉COOH (Butansäure), 21) C₆H₁₂O (Hexanon), 22) C₆H₁₂O (Hexanal), 23) C₈H₁₆ (1-Octen) und 24) C₈H₁₈ (n-Octan), 25) C₆H₁₃OH (1-Hexanol), 26) C₅H₁₁COOH (Pentansäure), 27) C₇H₁₄O (Heptanon), 28) C₇H₁₄O (Heptanal), 29) C₈H₁₆ (1-Octen) und 30) C₈H₁₈ (n-Octan), 31) C₆H₁₃COOH (Hexansäure), 32) C₇H₁₅OH (1-Heptanol), 33) C₈H₁₆O (Octanon) 147

Abbildung D.7: Exemplarisches Chromatogramm der Wachsphase der DB5-Säule der off-line Gaschromatographie mit einer Retentionszeit $t_R < 25$ min mit 1) Toluol (Interner Standard), 2) Cyclohexan (Lösungsmittel), 3) $C_9H_{20}OH$ (1-Nonanol), 4) $C_{12}H_{24}$ (1-Dodecen), 5) $C_{12}H_{26}$ (n-Dodecan), 6) $C_{10}H_{21}OH$ (1-Decanol), 7) $C_{13}H_{26}$ (1-Tridecen), 8) $C_{12}H_{26}$ (n-Tridecan), 9) $C_{11}H_{23}OH$ (1-Undecanol), 10) $C_{14}H_{28}$ (1-Tetradecen), 11) $C_{14}H_{28}$ (n-Tetradecan), 12) $C_{12}H_{25}OH$ (1-Dodecanol), 13) $C_{15}H_{30}$ (1-Pentadecen), 14) $C_{15}H_{32}$ (n-Pentadecan), 15) $C_{13}H_{27}OH$ (1-Tridecanol), 16) $C_{16}H_{32}$ (1-Hexadecen), 17) $C_{16}H_{34}$ (n-Hexadecan), 18) $C_{14}H_{29}OH$ (1-Tetradecanol), 19) $C_{17}H_{34}$ (1-Heptadecen), 20) $C_{17}H_{36}$ (n-Heptadecan), 21) $C_{15}H_{31}OH$ (1-Pentadecanol), 22) $C_{18}H_{36}$ (1-Octadecen), 23) $C_{18}H_{38}$ (n-Octadecan), 24) $C_{14}H_{29}OH$ (1-Pentadecanol), 25) $C_{18}H_{38}$ (1-Octadecan) 148

C Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Grundlegende physikochemische Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten linearer 1-Alkohole.....	10
Tabelle 4.1:	Reinheiten der bereitgestellten Betriebsgase.....	59
Tabelle 4.2:	Gerätedaten der verwendeten μ -Gaschromatographen.....	72
Tabelle 4.3:	Versuchspunkte des Versuchsplanes VR ₁	79
Tabelle 4.4:	Versuchspunkte des Versuchsplanes VR _{2/3}	79
Tabelle 5.1:	Spezifische Oberflächen der Katalysatorfällungen	82
Tabelle 5.2:	Theoretische ($\omega_{M,th}$) und mittels ICP-OES gemessene ($\omega_{M,th}$) Promotorengehalte der promotierten Katalysatoren	84
Tabelle D.1:	Übersicht über die für die Katalysatorsynthese verwendeten Chemikalien.....	140
Tabelle D.2:	Übersicht über die für die Kalibrierung und Analytik verwendeten Chemikalien	140
Tabelle D.3:	Übersicht über die zur Kalibrierung der Analyten verwendeten Volumenanteile für die online-Gaschromatographie	141
Tabelle D.4:	Übersicht über die Betriebsbedingungen der durchgeführten katalytischen Untersuchungen sowie die Promotorgehalte der analysierten eisenhaltigen Katalysatorsysteme	142
Tabelle D.5:	Übersicht über die sich aus den katalytischen Untersuchungen ergebenden Kenngrößen	143
Tabelle D.6:	Übersicht über die Bilanzschlüsse der Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Massenbilanz der durchgeführten katalytischen Untersuchungen.....	144

D Anhang

D 1 Chemikalien - Katalysatorsynthese

Tabelle D.1: Übersicht über die für die Katalysatorsynthese verwendeten Chemikalien

Verbindung	Hersteller	Reinheit / %	Verwendung
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	Alfa Aesar	>99,9900	Mo-Promotierung
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	Carl Roth	>99,0000	Cu-Promotierung
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Supelco	>99,9900	Fällungssynthese
HCl	Carl Roth	~ 37	Reinigung
KNO_3	Alfa Aesar	>99,9950	K-Promotierung
NH_3 -Lösung	VWR	~ 28	Fällungssynthese
SiC	Alfa Aesar	>99,0000	Pulververdünnung

D 2 Chemikalien - Kalibrierung und Analytik

Tabelle D.2: Übersicht über die für die Kalibrierung und Analytik verwendeten Chemikalien

Verbindung	Hersteller	Reinheit / %	Verwendung
1,4-Dioxan	Merck	>99,9000	Standard wässrige Phase
1-Propanol	VWR	>99,9000	Validierung 1-Alkohole
2-Butanol	Merck	>99,5000	Validierung 2-Alkohole
2-Heptanol	VWR	>98,0000	Validierung 2-Alkohole
2-Nonanol	Sigma-Aldrich	>97,0000	Validierung 2-Alkohole
2-Pentanol	VWR	>98,0000	Validierung 2-Alkohole
2-Pentanon	Alfa Aesar	>99,0000	Validierung Ketone
2-Propanol	Supelco	>99,8000	Validierung, Reinigung
Aceton	Alfa Aesar	>99,5000	Reinigung
Cyclohexan	Merck	>99,8000	Standard ölige Phase
Ethanol	Carl Roth	>99,8000	Validierung 1-Alkohole
Heptanal	Merck	>97,0000	Validierung 1-Alkohole
Methanol	Carl Roth	>99,9900	Reinigung
Nonanal	VWR	>97,0000	Validierung Aldehyde
Pentanal	VWR	>97,0000	Validierung Aldehyde
Toluol	Merck	>99,9000	Standard Wachsphase

D 3 Kalibrierung der online-Gaschromatographie

Tabelle D.3: Übersicht über die zur Kalibrierung der Analyten verwendeten Volumenanteile für die online-Gaschromatographie

MS-5A Säule		RTQ-Säule		RTX-Säule	
Spezies	Volumenanteil φ_i / ppm	Spezies	Volumenanteil φ_i / ppm	Spezies	Volumenanteil φ_i / ppm
H ₂	99900	CO ₂	30000	2-Propanol	51644
	135000		99740	2-Propanon	285115
	300400		438000	Methanol	1004
O ₂	209000	Ethen/Ethin	30000	Propen	10000
N ₂	143000	Ethan	40100	Propan	10100
	500000	Methanol	1293		25300
	700500	2-Propanol	51644		10000
CH ₄	849500	Propen	10000	1-Buten	20000
	960000	Propan	10100		25200
	40000		25300		2990
49900	10000		10000		
CO	142000		20000	Butan	24900
	10000		25200		1500
	142000	Ethanol	70860		10000
	199750	2-Propanon	285115		25000
	200380	Buten	179	trans-Buten	1490
	500000	Butan	117		10100
		Propanol	328		24900
		Penten	113	cis-Buten	3010
		Pentan	75		10100
		Butanol	85		25200
	Hexen	65	Ethanol	331	
	Hexan	53		70858	
	Pentanol	50	Penten	56	
	Hepten	36		1010	
	Heptan	23	Pentan	80	
				510	
			trans-Penten	510	
			cis-Penten	510	
			Propanol	103	
			Hexen	51	
			Hexan	38	
				500	
			Butanol	61	
			Hepten	41	
			Heptan	30	
			Pentanol	35	
			Octen	23	
			Octan	26	
			Nonen	10	
			Nonan	15	

D 4 Versuchsübersicht – Durchgeführte Experimente

Tabelle D.4: Übersicht über die Betriebsbedingungen der durchgeführten katalytischen Untersuchungen sowie die Promotorgehalte der analysierten eisenhaltigen Katalysatorsysteme

Versuchsreihe	Versuch	T / K	P / MPa	ψ / ml $\text{g}_{\text{kat}}^{-1} \text{s}^{-1}$	H_2/CO	ω_{K} / ma.-%	ω_{Mo} / ma.-%	ω_{Mo} / ma.-%
VR ₁	Fe42-2	473	2,1	0,09	2	0,1	1	0,1
	Fe43-2	473	2,1	0,09	2	0,1	0,1	0,1
	Fe43-3	473	2,1	0,09	2	0,1	0,1	1
	Fe43-4	473	2,1	0,09	2	1	0,1	0,1
	Fe44-1	473	2,1	0,09	2	0,1	1	1
	Fe44-3	473	2,1	0,09	2	1	0,1	1
	Fe45-1	473	2,1	0,09	2	1	1	0,1
	Fe45-2	473	2,1	0,09	2	1	1	1
Referenz	Fe51-0	473	2,1	0,09	2	0	0	0
VR ₂	Fe52-4.1	473	2,1	0,03	2	0	0	0
	Fe52-4.2	473	2,1	0,15	2	0	0	0
	Fe52-4.3	483	2,1	0,03	2	0	0	0
	Fe52-4.4	483	2,1	0,15	2	0	0	0
	Fe52-4.5	493	2,1	0,03	2	0	0	0
	Fe52-4.6	493	2,1	0,15	2	0	0	0
	Fe52-5.1	473	4,1	0,03	2	0	0	0
	Fe52-5.2	473	4,1	0,15	2	0	0	0
	Fe52-5.3	483	4,1	0,03	2	0	0	0
	Fe52-5.4	483	4,1	0,15	2	0	0	0
	Fe52-5.5	493	4,1	0,03	2	0	0	0
	Fe52-5.6	493	4,1	0,15	2	0	0	0
	VR ₃	Fe54-2.1	473	2,1	0,03	2	0,1	1
Fe54-1.2		473	2,1	0,15	2	0,1	1	0
Fe54-1.3		483	2,1	0,03	2	0,1	1	0
Fe54-1.4		483	2,1	0,15	2	0,1	1	0
Fe54-1.5		493	2,1	0,03	2	0,1	1	0
Fe54-1.6		493	2,1	0,15	2	0,1	1	0
Fe53-3.1		473	4,1	0,03	2	0,1	1	0
Fe53-3.2		473	4,1	0,15	2	0,1	1	0
Fe53-3.3		483	4,1	0,03	2	0,1	1	0
Fe53-3.4		483	4,1	0,15	2	0,1	1	0
Fe53-3.5		493	4,1	0,03	2	0,1	1	0
Fe53-3.6		493	4,1	0,15	2	0,1	1	0
PR	Fe48-Fe	473	2,1	0,18	2	0	0	0
	Fe48-180K	463	2,1	0,18	2	0	0	0
	Fe48-190K	453	2,1	0,18	2	0	0	0
	Fe49-25bar	473	2,6	0,18	2	0	0	0
	Fe49-K0,1	473	2,1	0,18	2	0,1	0	0
	Fe49-Cu1	473	2,1	0,18	2	0	1	0
	Fe49-Mo1	473	2,1	0,18	2	0	0	1
	Fe48-3x	473	2,1	0,18	2	0,1	1	1

D 5 Versuchsübersicht – Katalytische Eigenschaften

Tabelle D.5: Übersicht über die sich aus den katalytischen Untersuchungen ergebenden Kenngrößen

Versuchsreihe	Versuch	S_{par,n}/-	S_{par,≥5}/-	S_{ole,n}/-	S_{ole,≥5}/-	S_{alk,n}/-	S_{alk,≥5}/-	S_{CO₂}/-	X_{CO}/-
VR ₁	Fe42-2	0,29	0,15	0,29	0,12	0,17	0,10	0,11	0,04
	Fe43-2	0,27	0,15	0,28	0,14	0,17	0,12	0,09	0,05
	Fe43-3	0,31	0,08	0,31	0,10	0,24	0,07	0,08	0,05
	Fe43-4	0,24	0,18	0,22	0,15	0,13	0,11	0,14	0,05
	Fe44-1	0,28	0,15	0,25	0,12	0,31	0,15	0,09	0,07
	Fe44-3	0,25	0,18	0,22	0,16	0,10	0,09	0,18	0,02
	Fe45-1	0,25	0,18	0,24	0,16	0,06	0,04	0,13	0,05
	Fe45-2	0,23	0,11	0,22	0,10	0,04	0,01	0,29	0,02
Ref.	Fe51-0	0,46	0,14	0,23	0,06	0,23	0,04	0,02	0,09
VR ₂	Fe52-4.1	0,47	0,19	0,21	0,05	0,20	0,05	0,04	0,18
	Fe52-4.2	0,47	0,12	0,22	0,05	0,21	0,03	0,04	0,06
	Fe52-4.3	0,50	0,23	0,20	0,05	0,16	0,04	0,03	0,19
	Fe52-4.4	0,48	0,13	0,23	0,05	0,19	0,02	0,03	0,07
	Fe52-4.5	0,47	0,25	0,18	0,05	0,13	0,04	0,07	0,29
	Fe52-4.6	0,50	0,15	0,21	0,04	0,16	0,02	0,03	0,09
	Fe52-5.1	0,47	0,25	0,20	0,07	0,21	0,06	0,03	0,22
	Fe52-5.2	0,36	0,09	0,16	0,06	0,32	0,11	0,02	0,03
	Fe52-5.3	0,65	0,32	0,17	0,05	0,12	0,04	0,07	0,32
	Fe52-5.4	0,39	0,14	0,17	0,06	0,27	0,10	0,02	0,04
	Fe52-5.5	0,57	0,43	0,15	0,06	0,11	0,05	0,05	0,55
	Fe52-5.6	0,52	0,25	0,20	0,06	0,14	0,04	0,05	0,14
VR ₃	Fe54-2.1	0,22	0,12	0,26	0,14	0,12	0,08	0,31	0,04
	Fe54-1.2	0,27	0,15	0,34	0,19	0,12	0,05	0,21	0,01
	Fe54-1.3	0,19	0,12	0,23	0,13	0,13	0,10	0,35	0,11
	Fe54-1.4	0,23	0,15	0,30	0,19	0,14	0,09	0,24	0,03
	Fe54-1.5	0,17	0,09	0,21	0,11	0,10	0,07	0,44	0,16
	Fe54-1.6	0,42	0,37	0,22	0,14	0,12	0,09	0,20	0,07
	Fe53-3.1	0,28	0,17	0,26	0,13	0,16	0,11	0,18	0,05
	Fe53-3.2	0,32	0,17	0,36	0,18	0,13	0,05	0,12	0,01
	Fe53-3.3	0,23	0,14	0,27	0,14	0,14	0,10	0,23	0,10
	Fe53-3.4	0,44	0,37	0,26	0,16	0,14	0,11	0,08	0,03
	Fe53-3.5	0,32	0,25	0,24	0,14	0,14	0,11	0,22	0,21
	Fe53-3.6	0,39	0,32	0,27	0,17	0,14	0,12	0,11	0,06

Hinweis: Aufgrund der nicht-quantitativen Erfassung der langkettigen Reaktionsprodukte ist die direkte Angabe der Produktselektivität für die am Profilreaktor durchgeführten Versuche nicht möglich.

D 6 Katalytische Eigenschaften – Betriebsbedingungsvariation

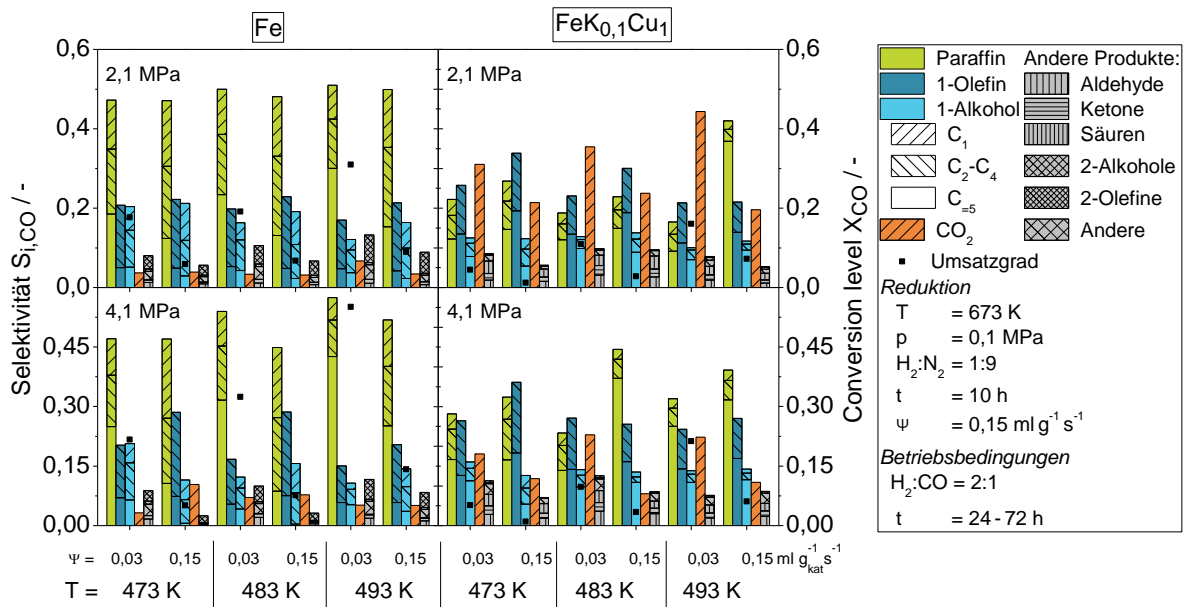


Abbildung D.1: Ergebnisse der Produktbildung an unpromotierten und promotierten Fischer-Tropsch-Katalysatoren FeK_xCu_y bei variiertem Reaktortemperatur, Betriebsdruck und Katalysatorbelastung

D 7 Versuchsübersicht - Bilanzierung

Tabelle D.6: Übersicht über die Bilanzschlüsse der Wasserstoff-, Kohlenstoff- und Massenbilanz der durchgeführten katalytischen Untersuchungen

Versuchsreihe	Versuch	$\Delta n_{\text{H}} / -$	$\Delta n_{\text{C}} / -$	$\Delta m / -$
VR ₁	Fe42-2	0,02	0,01	0,03
	Fe43-2	0,03	0,02	0,05
	Fe43-3	0,04	0,02	0,07
	Fe43-4	0,01	0,01	0,04
	Fe44-1	0,09	0,03	0,04
	Fe44-3	0,01	0,02	0,04
	Fe45-1	0,01	0,03	0,06
	Fe45-2	0,01	0,02	0,03
Ref.	Fe51-0	0,03	0,02	0,03
VR ₂	Fe52-4.1	0,02	0,01	0,02
	Fe52-4.2	0,03	0,08	0,09
	Fe52-4.3	0,02	0,02	0,03
	Fe52-4.4	0,03	0,03	0,05
	Fe52-4.5	0,07	0,04	0,04
	Fe52-4.6	0,01	0,09	0,10
	Fe52-5.1	0,03	0,12	0,09
	Fe52-5.2	<0,01	<0,01	0,06

	Fe52-5.3	0,01	0,09	0,04
	Fe52-5.4	<0,01	<0,01	0,06
	Fe52-5.5	<0,01	0,24	0,02
	Fe52-5.6	0,02	0,09	0,07
VR ₃	Fe54-2.1	0,12	0,12	0,10
	Fe54-1.2	0,03	0,12	0,10
	Fe54-1.3	0,08	0,11	0,10
	Fe54-1.4	0,03	0,10	0,08
	Fe54-1.5	0,09	0,11	0,12
	Fe54-1.6	<0,01	0,17	0,14
	Fe53-3.1		0,10	0,09
	Fe53-3.2		0,10	0,08
	Fe53-3.3		0,10	0,09
	Fe53-3.4		0,11	0,08
	Fe53-3.5		0,1	0,07
	Fe53-3.6		0,11	0,08

D 8 Exemplarische Chromatogramme

Im Folgenden sind exemplarisch Chromatogramme gezeigt, wie sie sich aus Analysen der Kohlenwasserstoffgemische der eisenbasierten Fischer-Tropsch-Synthese, ergeben.

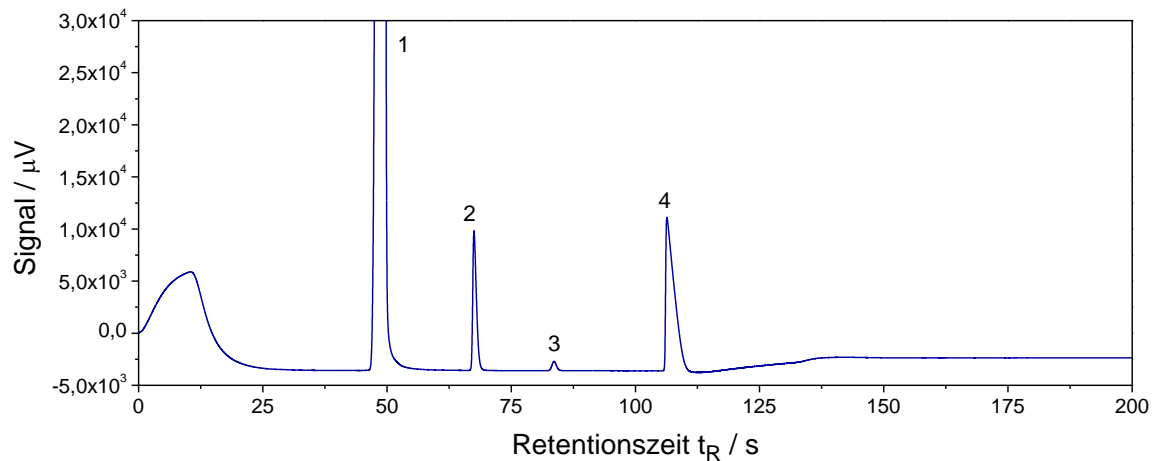


Abbildung D.2: Exemplarisches Chromatogramm der MS-5A-Säule der on-line Gaschromatographie mit 1) H₂, 2) N₂ (Interner Standard), 3) CH₄ und 4) CO

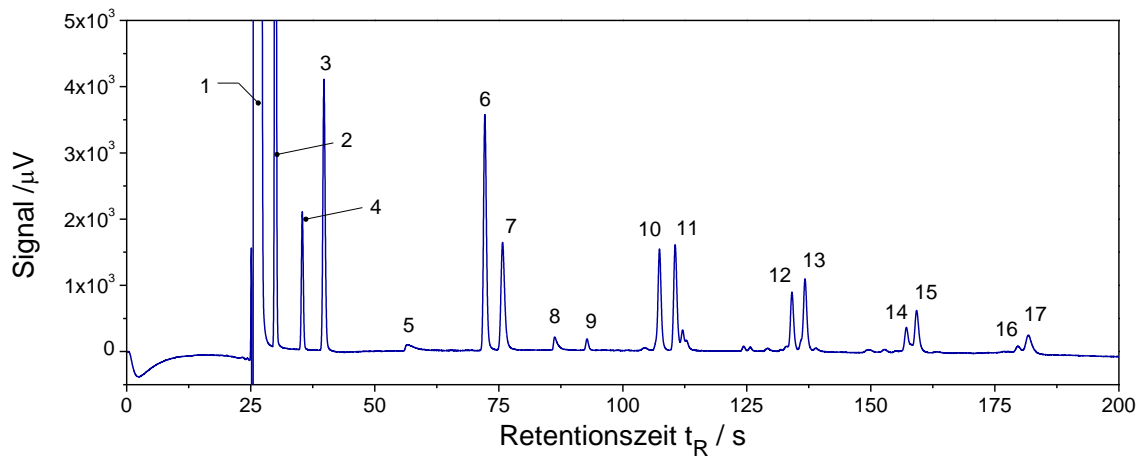


Abbildung D.3: Exemplarisches Chromatogramm der PPO-Säule der on-line Gaschromatographie mit 1) Summenpeak, 2) CO_2 , 3) C_2H_4 (Ethen), 4) C_2H_6 (Ethan), 5) CH_3OH (Methanol), 6) C_3H_6 (Propen), 7) C_3H_8 (Propan), 8) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Ethanol), 9) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (2-Propanon), 10) C_4H_8 (1-Buten), 11) C_4H_{10} (n-Butan), 12) C_5H_{10} (1-Penten), 13) C_5H_{12} (n-Pentan), 14) C_6H_{12} (1-Hexen), 15) C_6H_{14} (n-Hexan), 16) C_7H_{14} (1-Hepten) und 17) C_7H_{16} (n-Heptan)

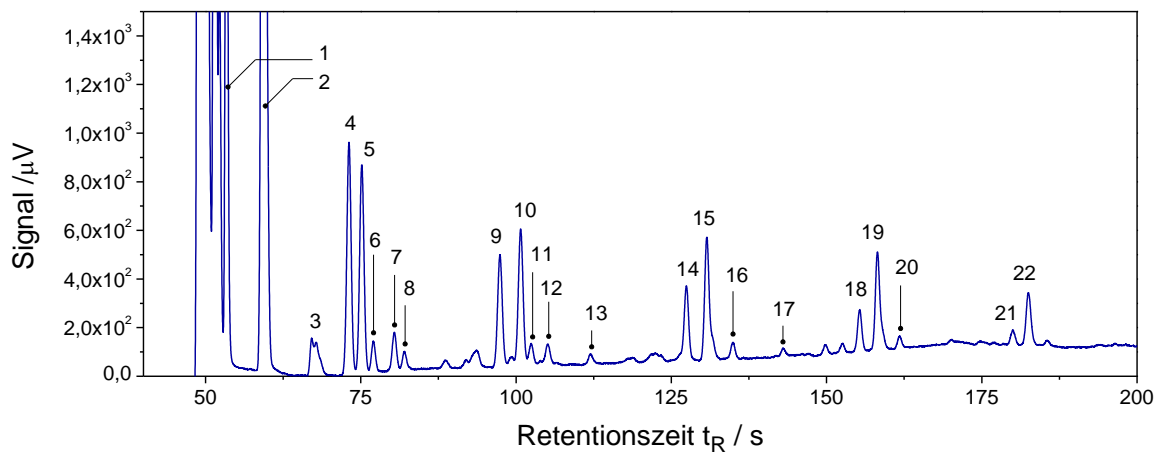


Abbildung D.4: Exemplarisches Chromatogramm der 5CB-Säule der on-line Gaschromatographie mit 1) C_2 -Summenpeak, 2) C_2 -Summenpeak, 3) CH_3OH (Methanol), 4) C_4H_8 (1-Buten), 5) C_4H_{10} (n-Butan), 6) trans- C_4H_8 (trans-Hexen), 7) cis- C_4H_8 (cis-Hexen), 8) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Ethanol), 9) C_5H_{10} (1-Penten), 10) C_5H_{12} (Pentan), 11) trans- C_5H_{10} (trans-Penten), 12) cis- C_5H_{10} (cis-Penten), 13) $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (1-Propanol), 14) C_6H_{12} (1-Hexen), 15) C_6H_{14} (n-Hexan), 16) cis- C_6H_{12} (cis-Hexen) und 17) $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (1-Butanol), 18) C_7H_{14} (1-Hepten), 19) C_7H_{16} (n-Heptan), 20) cis- C_7H_{14} (cis-Hepten), 21) C_8H_{16} (1-Octen) und 22) C_8H_{18} (n-Octan)

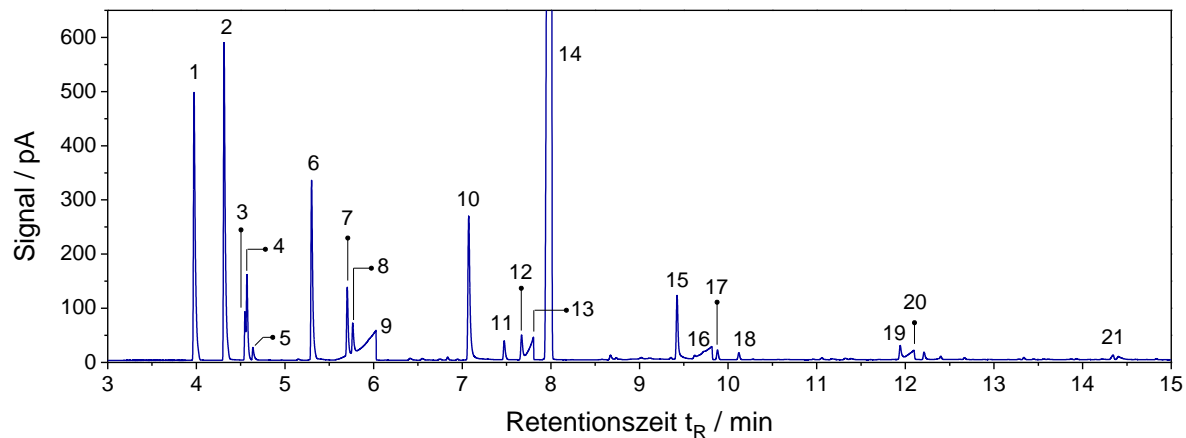


Abbildung D.5: Exemplarisches Chromatogramm der wässrigen Phase der HP1-Säule der off-line Gaschromatographie mit 1) CH_3OH (Methanol), 2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Ethanol), 3) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (Propanal), 4) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (Propanon), 5) $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (2-Propanol), 6) $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (1-Propanol), 7) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (Butanal), 8) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (Butanon), 9) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ (Ethansäure), 10) $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (1-Butanol), 11) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (1-Pentanon), 12) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (Pentanal), 13) $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ (Propansäure), 14) 1,4-Dioxan (Interner Standard), 15) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (1-Pentanol), 16) $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ (Butansäure), 17) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ (Hexanon), 18) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ (Hexanal), 19) $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ (1-Hexanol), 20) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ (Pentansäure), 21) $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$ (1-Heptanol)

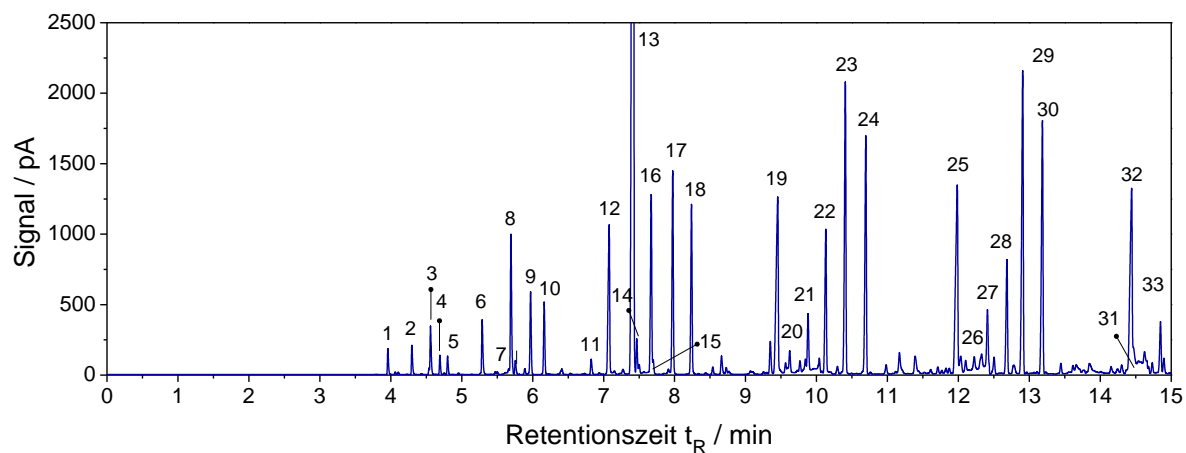


Abbildung D.6: Exemplarisches Chromatogramm der öligen Phase der HP1-Säule der off-line Gaschromatographie mit einer Retentionszeit $t_R < 15$ min mit 1) CH_3OH (Methanol), 2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Ethanol), 3) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (Propanal), 4) C_5H_{10} (1-Pentanon), 5) C_5H_{12} (Pentanal), 6) $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (1-Propanol), 7) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ (Ethansäure), 8) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (Butanal), 9) C_6H_{12} (1-Hexanon), 10) C_6H_{14} (n-Hexanon), 11) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (Butanon), 12) $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (1-Butanol), 13) Cyclohexanon (Interner Standard), 14) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (1-Pentanon), 15) $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ (Propansäure), 16) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (Pentanal), 17) C_7H_{14} (1-Heptanon), 18) C_7H_{16} (n-Heptanon), 19) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (1-Pentanol), 20) $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ (Butansäure), 21) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ (Hexanon), 22) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ (Hexanal), 23) C_8H_{16} (1-Octanon) und 24) C_8H_{18} (n-Octanon), 25) $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ (1-Hexanol), 26) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ (Pentansäure), 27) $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ (Heptanon), 28) $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ (Heptanal), 29) C_8H_{16} (1-Octanon) und 30) C_8H_{18} (n-Octanon), 31) $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$ (Hexansäure), 32) $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$ (1-Heptanol), 33) $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ (Octanon)

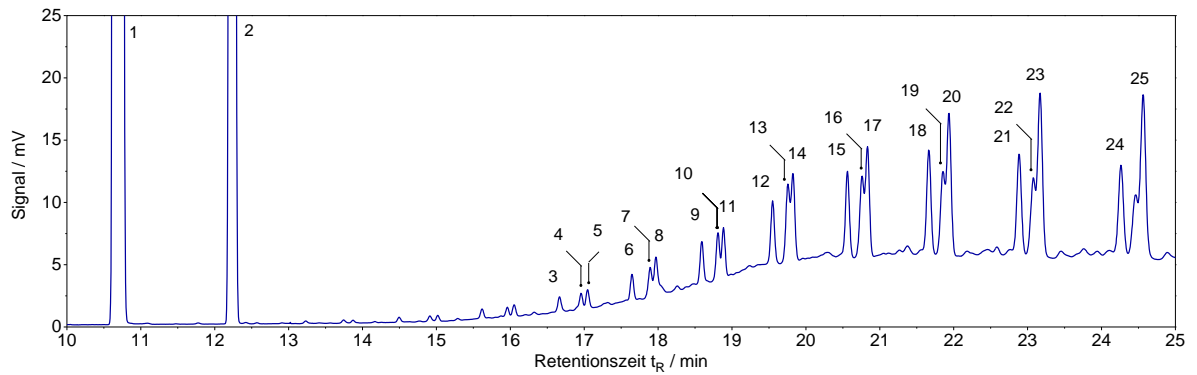


Abbildung D.7: Exemplarisches Chromatogramm der Wachsphase der DB5-Säule der off-line Gaschromatographie mit einer Retentionszeit $t_R < 25$ min mit 1) Toluol (Interner Standard), 2) Cyclohexan (Lösungsmittel), 3) $C_9H_{20}OH$ (1-Nonanol), 4) $C_{12}H_{24}$ (1-Dodecen), 5) $C_{12}H_{26}$ (n-Dodecan), 6) $C_{10}H_{21}OH$ (1-Decanol), 7) $C_{13}H_{26}$ (1-Tridecen), 8) $C_{12}H_{26}$ (n-Tridecan), 9) $C_{11}H_{23}OH$ (1-Undecanol), 10) $C_{14}H_{28}$ (1-Tetradecen), 11) $C_{14}H_{28}$ (n-Tetradecan), 12) $C_{12}H_{25}OH$ (1-Dodecanol), 13) $C_{15}H_{30}$ (1-Pentadecen), 14) $C_{15}H_{32}$ (n-Pentadecan), 15) $C_{13}H_{27}OH$ (1-Tridecanol), 16) $C_{16}H_{32}$ (1-Hexadecen), 17) $C_{16}H_{34}$ (n-Hexadecan), 18) $C_{14}H_{29}OH$ (1-Tetradecanol), 19) $C_{17}H_{34}$ (1-Heptadecen), 20) $C_{17}H_{36}$ (n-Heptadecan), 21) $C_{15}H_{31}OH$ (1-Pentadecanol), 22) $C_{18}H_{36}$ (1-Octadecen), 23) $C_{18}H_{38}$ (n-Octadecan), 24) $C_{14}H_{29}OH$ (1-Pentadecanol), 25) $C_{18}H_{38}$ (1-Octadecan)

Höhere Alkohole stellen eine wichtige Stoffgruppe der chemischen Industrie dar, deren regenerative Erzeugung mittels geeigneter Verfahren wie der eisenbasierten Fischer-Tropsch-Synthese insbesondere im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus noch vielfältige Forschungsfragen aufwirft. In-situ-Untersuchungen an den verwendeten Festbett-Rohrreaktoren fokussieren sich aktuell insbesondere auf die Katalysatorstruktur.

In dieser Arbeit wird ein neuartiges Verfahren zur Untersuchung mechanistischer Aspekte der eisenbasierten Fischer-Tropsch-Reaktion vorgestellt. Grundprinzip ist dabei die orts aufgelöste Messung von Reaktionsprofilen, welche es ermöglicht, spezielle Aspekte wie die Umwandlung gebildeter Primärprodukte in Sekundärreaktionen zu beleuchten. Dazu wird im Vorfeld ein im Hinblick auf die Produktbildung optimiertes Katalysatorsystem entwickelt sowie die Reproduzierbarkeit des neuartigen Messverfahrens verifiziert. Darauf aufbauend wird dann der Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Reaktionsprofile diskutiert und die Rolle spezieller Sekundärreaktionen wie der sekundären Hydrierung oder Reinsertion bewertet.