

M. Sc. Zhiqin Nie, Karlsruhe

**Anfangsaktivität und  
-selektivität der Fischer-  
Tropsch-Synthese mit  
modifizierten Kobalt-  
und Nickelkatalysatoren**

Reihe **3**: Verfahrenstechnik

Nr. **492**

# INHALTSVERZEICHNIS

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1 EINLEITUNG .....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2 PROBLEMSTELLUNG .....</b>  | <b>2</b>  |
| <b>3 LITERATURÜBERSICHT .....</b>   | <b>3</b>  |
| <b>3.1 Historische Entwicklung der FT-Synthese .....</b>                            | <b>3</b>  |
| <b>3.2 Grundlagen .....</b>   | <b>5</b>  |
| 3.2.1 Reaktionen und Stöchiometrie .....  | 5         |
| 3.2.2 Bausteine und Mechanismusvorschläge für den Aufbau von Molekülketten.....     | 5         |
| <b>3.3 Das Produktspektrum.....</b>   | <b>9</b>  |
| 3.3.1 Organische Produktverbindungen.....   | 9         |
| 3.3.2 Sekundäre Reaktionen der n-Olefine-(1) .....                                  | 11        |
| 3.3.3 Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Selektivität der FT-Synthese .....   | 11        |
| <b>3.4 Katalysatoren.....</b>   | <b>12</b> |
| 3.4.1 Kobaltkatalysatoren.....  | 13        |
| 3.4.2 Nickelkatalysatoren.....  | 13        |
| 3.4.3 Promotoren für Kobalt- und Nickelkatalysatoren .....                          | 14        |
| 3.4.3.1 Strukturelle Promotoren.....  | 15        |
| 3.4.3.2 Chemische Promotoren.....   | 16        |
| 3.4.3.3 Synergetische Promotoren .....  | 17        |
| <b>3.5 Aktivität und Selektivität in der Anfangsphase der Synthese.....</b>         | <b>17</b> |
| <b>4 KINETISCHES MODELL: "NICHT-TRIVIALE-OBERFLÄCHEN-<br/>POLYMERISATION" .....</b> | <b>18</b> |
| <b>5 EXPERIMENTELLER TEIL.....</b>  | <b>25</b> |
| <b>5.1 Versuchsapparatur.....</b>   | <b>25</b> |
| 5.1.1 Aufbau der Syntheseanlage .....   | 25        |
| 5.1.2 Festbettquarzreaktor .....  | 26        |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>5.2 Analytik</b> .....   | <b>27</b> |
| 5.2.1 Probennahme .....   | 27        |
| 5.2.2 Analyse der anorganischen Komponenten und des Methans .....   | 28        |
| 5.2.3 Analyse der flüchtigen organischen Komponenten .....  | 29        |
| <b>5.3 Katalysatoren</b> .....  | <b>31</b> |
| 5.3.1 Katalysatorherstellung .....  | 31        |
| 5.3.2 Katalysatorcharakterisierung durch temperaturprogrammierte Kalzinierung und<br>Reduktion .....                            | 33        |
| <b>5.4 Versuchsdurchführung</b> .....   | <b>33</b> |
| <b>5.5 Versuchsauswertung</b> .....   | <b>36</b> |
| 5.5.1 Berechnung von Umsatz, Ausbeute und Selektivität .....  | 36        |
| 5.5.2 Berechnung der Raumgeschwindigkeit .....  | 38        |
| 5.5.3 Berechnung des Katalysatorreduktionsgrades .....  | 38        |
| 5.5.4 Auswertung auf der Grundlage des kinetischen Modells .....  | 38        |
| <b>6 VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION</b> .....  | <b>41</b> |
| <b>6.1 Charakterisierung der Katalysatoren durch temperaturprogrammierte<br/>Kalzinierung und Reduktion (TPC und TPR)</b> ..... | <b>41</b> |
| 6.1.1 Temperaturprogrammierte Kalzinierung .....  | 41        |
| 6.1.2 Temperaturprogrammierte Reduktion .....   | 42        |
| 6.1.2.1 Einfluß der Promotoren auf das Reduktionsverhalten der Kobaltkatalysatoren.   | 42        |
| 6.1.2.2 Einfluß des Platins auf das Reduktionsverhalten des Katalysators Co/Zr-SiO <sub>2</sub> .                               | 45        |
| 6.1.2.3 Reduktion von Kobalt- und Nickelkatalysatoren .....   | 47        |
| <b>6.2 Aktivitätsänderungen bei der FT-Synthese mit Kobalt- und Nickel-<br/>Katalysatoren</b> .....                             | <b>47</b> |
| 6.2.1 Zeitliche Änderung der Katalysatoraktivität .....   | 48        |
| 6.2.2 Einfluß der Promotoren auf die Aktivität der Kobaltkatalysatoren .....  | 53        |
| 6.2.3 Einfluß des Platingehaltes in Co/ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -Katalysatoren auf die Aktivität .....                | 56        |
| 6.2.4 Einfluß der Reduktionstemperatur auf die Katalysatoraktivität .....   | 58        |
| <b>6.3 Selektivitätsänderungen bei der FT-Synthese an Kobalt- und Nickel-<br/>Katalysatoren</b> .....                           | <b>63</b> |

## VII

|  |            |
|--|------------|
| 6.3.1 Kettenwachstum .....   | 64         |
| 6.3.1.1 Zeitliche Änderung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit.....  | 64         |
| 6.3.1.2 Einfluß der Promotoren auf die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit bei der<br>Synthese mit Kobaltkatalysatoren.....                  | 70         |
| 6.3.1.3 Einfluß des Platins auf die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit für die<br>Synthese mit dem Katalysator Co/Zr-SiO <sub>2</sub> ..... | 71         |
| 6.3.1.4 Einfluß der Katalysatorreduktionstemperatur auf die Kettenwachstumswahr-<br>scheinlichkeit .....                                   | 72         |
| 6.3.2 Kettenverzweigung.....   | 74         |
| 6.3.2.1 Zeitliche Änderungen der Kettenverzweigungswahrscheinlichkeit .....  | 74         |
| 6.3.2.2 Einfluß der Promotoren auf die Kettenverzweigungswahrscheinlichkeit mit<br>Kobaltkatalysatoren .....                               | 79         |
| 6.3.2.3 Einfluß des Platins auf die Kettenverzweigungswahrscheinlichkeit mit dem<br>Katalysator Co/Zr-SiO <sub>2</sub> .....               | 83         |
| 6.3.2.4 Einfluß der Katalysatorreduktionstemperatur auf die Kettenverzweigungs-<br>wahrscheinlichkeit .....                                | 84         |
| 6.3.3 Olefinselektivität .....   | 85         |
| 6.3.3.1 Zeitliche Änderungen der Olefinselektivität.....   | 87         |
| 6.3.3.2 Einfluß der Promotoren auf die Olefinselektivität mit Kobaltkatalysatoren .....  | 90         |
| 6.3.3.3 Einfluß des Platins auf die Olefinselektivität mit dem Katalysator Co/Zr-SiO <sub>2</sub>  | 93         |
| 6.3.3.4 Einfluß der Katalysator-Reduktionstemperatur auf die Olefinselektivität .....  | 94         |
| 6.3.4 Methanbildung .....  | 96         |
| 6.3.4.1 Zeitliche Änderungen der Methanselektivität.....   | 97         |
| 6.3.4.2 Einfluß der Promotoren auf die Methanselektivität mit Kobaltkatalysatoren ..   | 100        |
| 6.3.4.3 Einfluß des Platiningehaltes im Katalysator Co/Zr-SiO <sub>2</sub> auf die Methanbildung   | 104        |
| 6.3.4.4 Einfluß der Katalysator-Reduktionstemperatur auf die Methanselektivität .....  | 105        |
| <b>7 SCHLUSSFOLGERUNGEN .....</b>  | <b>106</b> |
| <b>8 ZUSAMMENFASSUNG.....</b>  | <b>110</b> |
| <b>9 ANHANG .....</b>  | <b>118</b> |
| <b>9.1 Auswertung nach dem Modell der "nicht-trivialen Oberflächenpolymerisation" ..</b>   | <b>118</b> |
| <b>9.2 Katalysatorherstellung und -analyse.....</b>  | <b>122</b> |
| <b>9.3 Produktanalyse durch Gaschromatographie.....</b>  | <b>123</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>9.4 Charakterisierung der Oberflächenstruktur der Katalysatoren.....</b>   | <b>130</b> |
| <b>9.5 XPS- und TPD-Messungen mit Co/Zr-SiO<sub>2</sub>-(Pt) Katalysatoren.....</b>   | <b>132</b> |
| 9.5.1 XPS (Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie)-Messungen.....  | 132        |
| 9.5.2 Temperaturprogrammierte CO-Desorption (CO-TPD).....   | 140        |
| <b>9.6 Einfluß der Raumgeschwindigkeit auf den CO-Umsatzgrad und die Produkt-<br/>zusammensetzung mit dem Katalysator Co/Zr-SiO<sub>2</sub>-0,15Pt.....</b> | <b>142</b> |
| <b>9.7 Durchbruchkurven von CO und H<sub>2</sub> in der verwendeten Syntheseapparatur mit<br/>Festbettreaktor .....</b>                                     | <b>146</b> |
| <b>9.8 Ergänzende Diagramme zur zeitlichen Änderungen von Aktivität und Produkt-<br/>zusammensetzung mit Kobaltkatalysatoren .....</b>                      | <b>148</b> |
| <b>10 LITERATUR .....</b>   | <b>149</b> |