

gering.

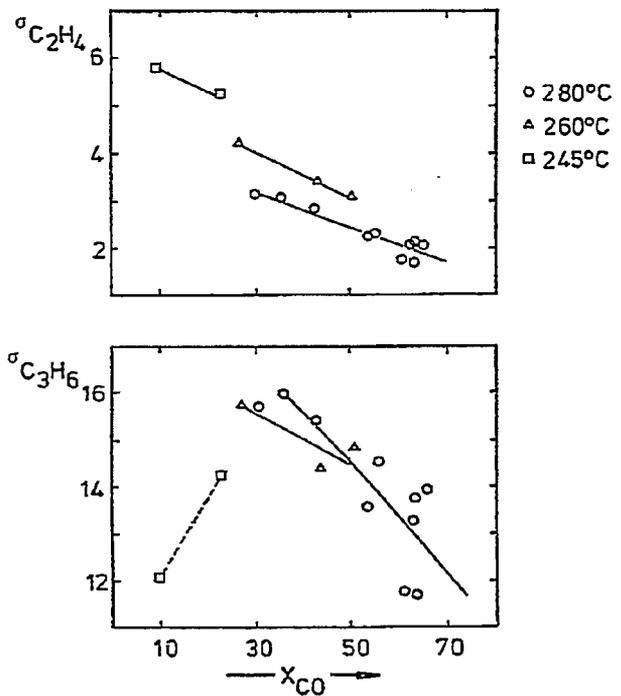


Abbildung 6.4: Äthylen- und Propylenselektivität
als Funktion von X_{CO} und T (Versuch 19)

Die Abnahme der ungesättigten Produkte mit steigendem Umsatz bestätigt, daß die Olefine Zwischenprodukte der Synthese sind. Der bei 245 °C und kleinen Umsätzen in Abbildung 6.4 zu beobachtende Anstieg der Propylenselektivität mit X_{CO} wird durch die Ergebnisse der Versuche 25 und 26 nicht bestätigt (vergl. Tabelle A3). Dort nimmt auch unter diesen Bedingungen die Selektivität mit steigendem Umsatz ab.

Möglicherweise werden die in Abbildung 6.4 für Propylen aufgetragenen Werte bei kleinen X_{CO} durch den in diesem Bereich sehr großen Meßfehler überdeckt (vergl. Kapitel 4.4). Bei den gleichen Betriebsbedingungen tritt auch für 1-Buten (+ i-Buten) ein entsprechender Effekt auf (vergl. Abbildung 6.5).

6.2.3.2 Isomerenverteilung der C_4 -Olefine in Abhängigkeit vom Umsatz

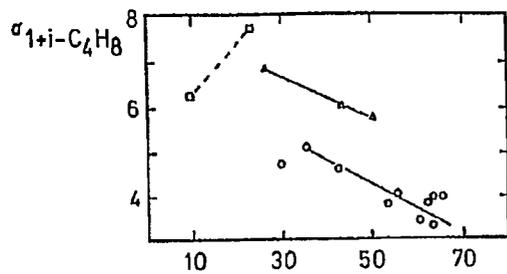
Aus analytischen Gründen kann nur die Summe aus 1- und i-Buten der Diskussion zugrunde gelegt werden. Es ist jedoch als sicher anzunehmen, daß in dieser Summe das 1-Buten weit überwiegt. Die geringe i-Butan Selektivität (vergl. Abbildung 6.3) zeigt, daß verzweigte Produkte nur in untergeordnetem Maße vorkommen. Auch die Literatur sagt aus, daß die Bildung unverzweigter Produkte im allgemeinen bevorzugt ist (siehe zum Beispiel /22/). t- und c-Buten werden getrennt behandelt.

Die entsprechenden Selektivitäten sind exemplarisch für Versuch 19 in Abbildung 6.5 als Funktion des Umsatzes dargestellt.

Für die Selektivität des 1-Butens (+i-Buten) ist qualitativ ein ähnlicher Verlauf mit dem Umsatz wie für Propylen zu beobachten. Auch hier ist der bei 245 °C zu beobachtende Anstieg der Selektivität mit dem Umsatz in gleicher Weise wie beim Propylen zu erklären. Bei steigenden Umsätzen führt das verstärkte Auftreten der Folgereaktionen zu einem Absinken der Selektivität.

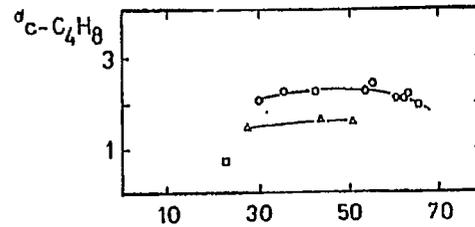
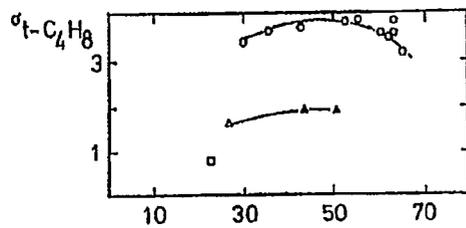
Bei den C_4 -Olefinen tritt die Doppelbindungsisomerisierung als zusätzliche Folgereaktion auf. Die Selektivitäten von t- und c-Buten durchlaufen in Abhängigkeit vom Umsatz flache Maxima, wobei stets mehr t- als c-Buten gebildet wird.

Aus diesem Verlauf kann abgeleitet werden, daß die 2-Olefine ebenfalls Zwischenprodukte sind. Wegen der zunächst feststellbaren Zunahme der 2-Olefinselektivitäten mit steigendem Umsatz ist zu vermuten, daß die 2-Olefine zumindest teilweise als Folgeprodukte der 1-Olefine entstehen und nicht ausschließlich direkt aus dem Oberflächenkomplex. Als Folgereaktion, die 2-Olefine verbraucht, kommt vor allem die Hydrierung in Frage.



σ_i in C-Atom-% bezogen auf den Umsatz zu Kohlenwasserstoffen

- 280°C
- △ 260°C
- 245°C



→ X_{CO} →

Abbildung 6.5: Isomerenverteilung der C₄-Olefine als Funktion von X_{CO} und T (Versuch 19)

6.2.4 Kettenlängenverteilung als Funktion des Umsatzes

Eine eindeutige Abhängigkeit der C_{5+} -Fraktion vom Umsatz ist nicht zu erkennen (vergl. Abbildung 6.6). Die Kettenlängenverteilung und damit auch der C_{5+} -Anteil wird im folgenden näher untersucht.

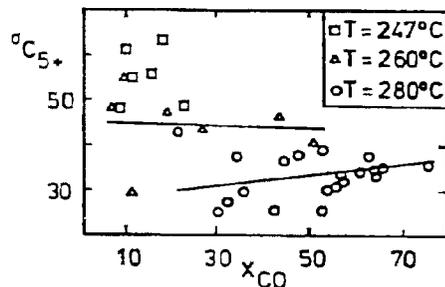


Abbildung 6.6: Bildung der hochsiedenden Produkte als Funktion von X_{CO} und T (Versuch 19)

Die Gewichtsverteilung der bei der Fischer-Tropsch-Synthese gebildeten Kohlenwasserstoffe nach Kohlenstoffzahlen kann durch eine Molekulargewichtsverteilung nach Schulz und Flory /112, 113, 114/ beschrieben werden /10, 115, 116/. Danach gilt:

$$m_n = A \cdot n \cdot W^n \quad \text{mit } A = (1 - W)^2 / W$$

m_n ist darin der Massenanteil der Kohlenwasserstoffe mit der C-Zahl n , A ist eine Konstante, n ist die Kohlenstoffzahl und W die Wachstumswahrscheinlichkeit. W ist definiert als das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeit zur Summe aus Wachstumsgeschwindigkeit und Kettenabbruchgeschwindigkeit.

Aus einer Auftragung von $\lg m_n$ gegen n lassen sich die Konstanten A und W ermitteln. Durch Integration von $n=0$ bis $n=\infty$ erhält man für die Summe aller Massenanteile:

$$\sum_{n=0}^{\infty} m_n = \frac{A}{1n^2W}$$

Bei der logarithmischen Auftragung der Massenverteilung muß beachtet werden, daß die C₁- und C₂-Anteile des Produktspektrums durch die Schulz-Flory-Verteilung nicht korrekt beschrieben werden.

Die Abweichung beim Methan wird durch eine gegenüber den höheren Kohlenwasserstoffen unterschiedliche Hydrierungsgeschwindigkeit des C₁-Oberflächenkomplexes erklärt. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß Methan möglicherweise wie in Abbildung 2.3 angedeutet auf zwei verschiedenen Wegen gebildet wird.

Die Abweichungen bei den C₂-Kohlenwasserstoffen werden durch den Einbau von C₂-Einheiten in Kohlenwasserstoffketten sowie durch eine erhöhte Wachstumswahrscheinlichkeit des C₂-Oberflächenkomplexes erklärt, die dadurch bedingt ist, daß das Kettenwachstum an beiden Kohlenstoffatomen der C₂-Einheit ansetzen kann.

Für eine Abschätzung von A und W stehen daher nur die Selektivitäten der analytisch erfaßten C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe zur Verfügung, so daß der Fehler dieser Methode relativ hoch anzusetzen ist. Bei der Berechnung der A- und W-Werte wurden nur Meßpunkte berücksichtigt, bei denen die verschiedenen C₄-Isomeren, abgesehen vom i-C₄H₁₀, analytisch erfaßt werden konnten, da sonst bei kleinen Umsätzen, bei denen die 2-Olefine zwar bereits gebildet werden, jedoch noch nicht quantitativ bestimmbar sind, der so verursachte Fehlbetrag eine niedrigere Wachstumswahrscheinlichkeit vortäuschen würde.

In Tabelle 6.2 sind die Ergebnisse der Berechnungen von A und W zusammengestellt. Weiterhin ist in der Tabelle die aus A und W berechnete Summe aller Kohlenwasserstoffe $\sum m_n$ enthalten. In der mit $\sum_{n,korr}$ bezeichneten Spalte wurde $\sum m_n$ dadurch modifiziert, daß die in $\sum m_n$ enthaltenen berechneten Werte für C₁ und C₂ durch die gemessenen ersetzt wurden, um so die Abweichungen, die bei diesen Kohlenstoffzahlen von der Schulz-Flory-Verteilung auftreten, zu korrigieren.

A und W zeigen unter den hier benutzten Betriebsbedingungen keine Abhängigkeit vom Umsatz. Die Streuung der Werte ist auf den verschiedenen Temperaturniveaus unregelmäßig. Daten von Tanger /117/, die am gleichen Katalysatorsystem gewonnen wurden, zeigen, daß die Wachstumswahrscheinlichkeit nur schwach von P_{CO} und P_{H_2} abhängt, und zwar in der Weise, daß mit steigendem P_{CO} der Wert für W leicht ansteigt und bei steigendem P_{H_2} W absinkt. Diese Beobachtung ist dadurch zu erklären, daß mit steigendem CO-Druck die Bildung der kettenwachstumsfördernden C_1 -Oberflächenspezies begünstigt wird. Hohe H_2 -Drücke begünstigen dagegen die Desorption der Produkte unter Wasserstoffaufnahme. Da in der vorliegenden Arbeit das Verhältnis P_{CO}/P_{H_2} bedingt durch die experimentelle Vorgehensweise nur in engen Grenzen verändert wurde, ist eine Abhängigkeit von W und A von den Partialdrücken nicht ableitbar.

Die aus A und W berechnete Gesamtselektivität Σm_n liegt im allgemeinen deutlich über 100 %, nach der oben beschriebenen Korrektur liegen die Werte zwischen 74 und 105 %, wobei die Mehrzahl der Werte im Bereich 85 - 98 % liegt. Die Werte weichen also im allgemeinen nach unten von 100 % ab. Dafür können mehrere Gründe verantwortlich sein. Aus der Literatur sind Untersuchungen bekannt /10/, die zeigen, daß die Wachstumswahrscheinlichkeit W bei langkettigen Produkten nicht konstant ist. Bei hohen C-Zahlen nimmt der Wert zu. Die so vermehrt gebildeten langkettigen Kohlenwasserstoffe werden durch eine Bilanzierung, die sich auf die C_1 -bis C_4 -Fraktion stützt, nicht erfaßt. Ein weiterer Grund für das Auftreten eines Fehlbetrages in der Bilanz liegt darin, daß die sauerstoffhaltigen Produkte nicht mit erfaßt sind.

Die in Tabelle 6.2 durchgeführte Bilanzierung zeigt, daß die Analytik die Produkte im Bereich C_1 bis C_4 korrekt erfaßt. Daher erscheint es zulässig, die übrigen Produkte als C_{5+} -Fraktion zusammenzufassen.

Tabelle 6.2: Auswertung der Versuche bei variierenden Bedingungen nach der Schulz-Flory-Beziehung

Vers.Nr.	T [°C]	X _{CO} [%]	P _{CO} *	P _{H₂} *	W	A	Σm _n	Σm _{n,korr}
19	280	30	3.29	3.26	0.458	0.766	1.256	0.976
		35.67	3.07	3.20	0.456	0.653	1.254	0.963
		42.45	2.84	3.06	0.477	0.679	1.239	0.988
		53.42	2.43	2.81	0.479	0.642	1.185	0.932
		55.33	2.34	2.81	0.477	0.675	1.232	0.931
		60.22	2.14	2.65	0.485	0.572	1.092	0.882
		62.39	1.94	2.60	0.467	0.684	1.180	0.875
		63.37	1.99	2.58	0.466	0.609	1.170	0.906
		63.54	2.01	2.67	0.471	0.670	1.182	0.879
	65.80	1.91	2.60	0.439	0.832	1.228	0.851	
	260	26.28	3.34	3.38	0.497	0.514	1.051	0.795
		43.47	2.79	3.11	0.524	0.410	0.982	0.774
		50.36	2.50	2.99	0.484	0.556	1.056	0.809
	245	22.30	3.45	3.42	0.529	0.372	0.917	0.741
25	280	33.87	3.10	3.33	0.473	0.760	1.356	0.984
		51.50	2.47	3.10	0.504	0.511	1.088	0.857
		55.83	2.32	3.02	0.502	0.570	1.200	0.938
		56.49	2.28	2.94	0.489	0.611	1.194	0.915
		75.18	1.43	2.52	0.394	1.118	1.289	0.828
	260	19.49	3.57	3.58	0.523	0.376	0.895	0.744
26	279	21.63	3.50	3.41	0.472	0.580	1.029	0.767
		34.55	3.06	3.29	0.472	0.620	1.100	0.840
		44.82	2.65	3.02	0.507	0.522	1.131	0.893
		47.72	2.53	2.94	0.492	0.546	1.085	0.852
		52.58	2.83	3.46	0.510	0.609	1.343	1.052

*Druck in bar

6.2.5 Abhängigkeit der Produktverteilung von der Synthesetemperatur

Zunächst wird auf die Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung (vergl. auch Abbildung 6.3 bis 6.6) eingegangen. Anschließend werden mittels einer Abschätzung scheinbarer Aktivierungsenergien der verschiedenen Verbrauchs- und Bildungsgeschwindigkeiten die Zusammenhänge ergänzend diskutiert. Schließlich wird der Einfluß der Thermodynamik auf die Produktverteilung untersucht.

Die Selektivitäten der zusammengefaßten C_1 - bis C_4 -Fraktionen steigen mit der Synthesetemperatur an, entsprechend sinkt der C_5 -Anteil ab. Dies äußert sich auch in der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit W , die mit steigender Temperatur abnimmt (vergl. Tabelle 6.2). Das Verhältnis von Kettenwachstumswahrscheinlichkeit zur Abbruchgeschwindigkeit der Produkte sinkt bei steigender Temperatur ab.

Der Anteil der Olefine, der bei steigender Temperatur hydriert wird, ist unterschiedlich bei den verschiedenen C-Zahl-Fraktionen. Bei C_2 ist der Anteil sehr hoch, hier ist zusätzlich noch ein Einfluß des Ketteneinbaus denkbar. Bei C_3 und C_4 ist der Anteil, der hydriert wird, geringer.

Für alle C-Zahl-Fraktionen gilt einheitlich, daß das Verhältnis Olefin/Paraffin mit steigender Temperatur kleiner wird, so daß der Anteil der hydrierten Produkte in den einzelnen Fraktionen zunimmt.

Bei der C_4 -Fraktion sind die Verhältnisse komplizierter, da ausgehend vom Oberflächenkomplex außer der 1-Olefin- und n-Paraffinbildung weitere Reaktionen möglich sind. Der 1-Olefinanteil wird nicht nur durch die beschleunigte Hydrierung gesenkt, es fällt vor allem auf, daß mit steigender Temperatur der Einfluß einer Doppelbindungsisomerisierung zunimmt, es treten vermehrt die 2-Olefine auf. Weiterhin ist zu beobachten, daß das Verhältnis von t-/c-Buten mit steigender Temperatur leicht zunimmt. Die Isomerenverteilung zwischen den C_4 -Olefinen wird im Zusammenhang mit der Untersuchung des Einflusses der Thermodynamik noch näher diskutiert.

Beschreibung der Verbrauchs- und Bildungsgeschwindigkeiten durch eine scheinbare Aktivierungsenergie

Die durchgeführten Messungen lassen die Ermittlung echter kinetischer Konstanten für die verschiedenen Reaktionen nicht zu. Für die einzelnen Verbrauchs- und Bildungsgeschwindigkeiten können jedoch nach einem vereinfachten Verfahren scheinbare Aktivierungsenergien abgeschätzt werden. Es ist erforderlich von "scheinbaren Aktivierungsenergien" zu sprechen, da zum einen nicht zwischen verschiedenen möglichen Reaktionswegen differenziert wird und zum anderen Stofftransporteinflüsse auf die Synthese nicht auszuschließen sind (vergl. Kapitel 6.2.6).

Für die Reaktionsgeschwindigkeit wird angenommen, daß sie als Produkt aus der kinetischen Konstanten mit ihrer Temperaturabhängigkeit und einem hinsichtlich CO und H₂ konzentrationsabhängigen Term beschrieben werden kann.

$$r_j = k_0 \cdot \exp(-E_a/R T) \cdot f(c_i)$$

Benutzt man zur Auswertung der Temperaturabhängigkeit Punkte mit etwa gleichen Partialdrücken an CO und H₂, so gilt:

$$k_0 \cdot f(c_i) = \text{konstant} = r_0$$

da der konzentrationsabhängige Term sich dann nicht ändern sollte, wenn er keine temperaturabhängigen Terme enthält. Weiter gilt dann:

$$r_j = r_0 \cdot \exp(-E_a/R T)$$

Aus einer Auftragung von $\ln r_j$ gegen $1/T$ kann dann aus der Steigung der sich ergebenden Geraden die scheinbare Aktivierungsenergie ermittelt werden.

In den Versuchen 19, 25 und 26 wurde dieses Verfahren für Punkte etwa gleicher Partialdrücke an CO, H₂ und Produkten (Kohlenwasserstoffen und CO₂) auf verschiedenen Temperaturniveaus angewandt. Im einzelnen wurden die in Tabelle 6.3 aufgestellten Punkte benutzt.

Die so ermittelten Werte für die Aktivierungsenergien sind mit relativ großen Fehlern behaftet, da die Daten für die r_j als

wichtige hier eingehende Größen relativ ungenau sind (vergl. Fehlerabschätzung, Kapitel 4.4) und außerdem für die Auswertung jeweils nur zwei oder drei Wertepaare zur Verfügung stehen.

Tabelle 6.3: Betriebspunkte für die Ermittlung der scheinbaren Aktivierungsenergien

Vers.Nr.	P_{CO} [bar]	P_{H_2} [bar]	Temperaturbereich
19	2.47	2.90	260 - 280
19	2.82	3.08	260 - 280
19	3.36	3.35	245 - 280
25	3.56	3.55	247 - 260
25	3.89	3.69	247 - 260.5
26	3.79	3.61	250 - 260

Die in Tabelle 6.4 zusammengefaßten Aktivierungsenergien wurden durch Mittelung aus den Ergebnissen der verschiedenen Betriebspunkte (siehe Tabelle 6.3) berechnet, wobei stark abweichende Einzelwerte nicht berücksichtigt wurden.

Die Werte für die 2-Butene konnten nur aus den Daten von Versuch 19 bestimmt werden. Die 2-Butene werden in der Tabelle 6.4 als Summe aufgeführt, da das Verhältnis von *c*-/*c*-Buten weitgehend durch das thermodynamische Gleichgewicht festgelegt ist, wie nachstehend noch gezeigt wird.

Trotz der in einigen Fällen sehr hohen Standardabweichungen bestätigen die Werte im wesentlichen die bereits getroffenen Aussagen zur Abhängigkeit der Produktverteilung von der Betriebstemperatur.

Die Aktivierungsenergien für den Verbrauch an CO und an H₂ und die Bildung von CO₂ liegen in der gleichen Größenordnung.

Die Aktivierungsenergien für die Bildung der gesättigten Produkte sind signifikant größer als die für die Synthese der entsprechenden 1-Olefine, das entspricht der bereits diskutierten Beobachtung, daß mit steigender Temperatur der Anteil der gesättigten Produkte größer wird. Auch der deutliche Anstieg in der Selektivität der 2-Olefine mit der Temperatur wird durch die hohe Aktivierungsenergie für die Bildung der 2-Butene bestätigt.

Die scheinbaren Aktivierungsenergien für die Bildung der verschiedenen C-Zahl-Fractionen unterscheiden sich nicht signifikant.

Tabelle 6.4: Scheinbare Aktivierungsenergien für die Verbrauchs- und Bildungsgeschwindigkeiten verschiedener Reaktanden und Produkte

Substanz	E_a [kJ/mol]	$\pm S$ [kJ/mol]
CO	126.0	13.5
H ₂	138.9	5.6
CH ₄	175.5	29.8
CO ₂	129.7	10.7
C ₂ H ₄	119.0	24.0
C ₂ H ₆	192.9	21.0
C ₂ ,gesamt	159.0	10.3
C ₃ H ₆	158.4	17.7
C ₃ H ₈	209.4	8.2
C ₃ ,gesamt	161.5	12.2
1+ i-C ₄ H ₈	133.7	44.9
2-C ₄ H ₈	205.4	22.1
n-C ₄ H ₁₀	149.7	22.6
C ₄ ,gesamt	148.5	8.6

Einfluß der Thermodynamik

In der Literatur sind verschiedene Arbeiten bekannt, die Vorhersagen zur Produktverteilung oder zum Einfluß der Betriebsbedingungen auf das Produktspektrum aus thermodynamischen Untersuchungen der Synthese herleiten /10, 12, 118/. Da die Synthese jedoch eindeutig kinetisch kontrolliert ist, führen thermodynamische Überlegungen zur Vorhersage der Produktverteilung nicht weiter. Die Isomerenverteilungen lassen sich hingegen teilweise durch die Thermodynamik deuten, wie am Beispiel der C₄-Olefine gezeigt wird.

In Tabelle 6.5 wurden gemessene und aus thermodynamischen Daten berechnete Werte für die Quotienten der Selektivitäten von t- und c-Buten sowie für den Quotienten der Summe aus 1- plus i-Buten und der Summe der 2-Butene gegenübergestellt.

Tabelle 6.5: C₄-Olefine, Isomerenverteilung: Vergleich zwischen gemessenen Werten und Gleichgewichtsdaten*

Vers.Nr.	T [°C]	X _{C₀} [%]	gemessen		Gleichgewicht	
			i+i-/2-C ₄ ⁻	t-/c-C ₄ ⁻	i-i-/2-C ₄ ⁻	t-/c-C ₄ ⁻
19	230	30.0	0.87	1.65	1.74	1.71
		35.7	0.87	1.62		
		42.5	0.77	1.63		
		53.4	0.63	1.72		
		55.3	0.64	1.62		
		60.2	0.59	1.74		
		62.4	0.68	1.69		
		63.4	0.54	1.80		
		63.5	0.70	1.66		
	65.8	0.79	1.60			
	260	26.3	2.23	1.13	1.82	1.74
		43.5	1.67	1.23		
		50.4	1.68	1.24		
245	22.3	4.85	1.22	1.88	1.77	
25	280	33.9	1.47	1.34	1.74	1.71
		51.5	1.42	1.33		
		55.8	1.23	1.42		
		56.5	0.98	1.45		
		75.2	0.86	1.67		
	260	19.5	5.02	1.03	1.82	1.74
26	280	21.6	2.65	1.18	1.74	1.71
		34.6	1.43	1.38		
		44.8	1.23	1.41		
		47.7	0.95	1.51		
		52.6	0.99	1.47		

* Berechnung der Gleichgewichtswerte nach Daten aus API-Tables /119/

Zunächst werden die Daten zur Verschiebung der Doppelbindung diskutiert. Bei hohen Temperaturen sind die Quotienten kleiner als dem Gleichgewicht entspricht. Bei tiefen Temperaturen (245 und 260 °C) werden Quotienten beobachtet, die deutlich größer als oder gleich den Gleichgewichtswerten sind. Das bestätigt die im Reaktionsschema (vergl. Abbildung 2.3) getroffene Annahme, daß 1-Buten ein primäres Produkt der Synthese ist, dessen Bildung begünstigt wird, wenn Folgereaktionen wie Isomerisierung und Hydrierung langsam verlaufen. Da bei höheren Temperaturen kleinere Werte für das Verhältnis $1- + i-C_4H_8$ zu $2-C_4H_8$ erhalten werden als dem Gleichgewicht entspricht, muß angenommen werden, daß $1-C_4H_8$, das gegenüber $i-C_4H_8$ in erheblich größerer Menge vorliegt, unter diesen Bedingungen schneller als die 2-Butene zum Butan hydriert wird und die Isomerisierung gegenüber der Hydrierung langsam verläuft; die Hydrierung wird bei den Gleichgewichtsberechnungen nicht berücksichtigt.

Die Quotienten aus den Konzentrationen von *t*- und *c*-Buten liegen stets unterhalb des Gleichgewichtswertes, das heißt, sie sind zugunsten des *c*-Butens verschoben. Dieser Effekt ist besonders bei niedrigen Temperaturen und kleinen Umsätzen deutlich. Bei 280 °C und hohen Umsätzen wird das Gleichgewichtsverhältnis nahezu erreicht. Bei der Fischer-Tropsch-Synthese wird angenommen, daß die Bildung des *c*-Isomeren am Katalysator sterisch begünstigt ist und daher das *c*-Buten zunächst verstärkt gebildet wird. Bei längeren Kontaktzeiten und steigender Temperatur erfolgt eine Annäherung an den Gleichgewichtswert durch die *c*-*t*-Isomerisierung als Folgereaktion.

6.2.6 Einfluß von Stoff- und Wärmetransporteffekten

Stoff- und Wärmetransporteffekte können die Aktivität und die Selektivität eines Katalysators erheblich beeinflussen. Der Einfluß auf die Selektivität ist vor allem bei komplexen Reaktionsnetzwerken wie bei der Fischer-Tropsch-Synthese von Bedeutung.

Zwischenprodukte werden bei Diffusionshemmung benachteiligt, da der Abtransport der Produkte aus dem Katalysatorpellet langsam ist und so die Folgereaktionen verstärkt auftreten können.

Der Einfluß des Stofftransports im Katalysatorkorn auf die Produktverteilung bei der Fischer-Tropsch-Synthese wurde von Kölbl bereits diskutiert (vergl. /56/ und Kapitel 2.3.3).

Im folgenden werden die Ergebnisse der Abschätzungen zum Stoff- und Wärmetransport zusammengefaßt, um zu überprüfen, inwieweit unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen Transporteinflüsse auftreten können; die zugehörigen Berechnungen sind in Anhang C dargestellt.

Die Berechnungen zeigen, daß der Wärmetransport durch den die Pellets umgebenden Gasfilm und in den Pellets selbst keine Rolle spielt, die berechneten Temperaturgradienten liegen in der Größenordnung des Meßfehlers. Der Einfluß des Stofftransportwiderstandes im Gasfilm kann ebenfalls vernachlässigt werden.

Die Behandlung des Stofftransports in den Poren ist ein schwieriges Problem, da bei einem Fischer-Tropsch-Katalysator eine Reihe von Transportmechanismen überlagert sein können.

- Gasphasendiffusion in wachsfreien Poren (auch Knudsendiffusion)
- Flüssigphasendiffusion in mit flüssigen Wachsen gefüllten Poren
- Strömungsvorgänge durch die nicht volumenkonstante Reaktion
- Konvektion durch Siedevorgänge im Wachs
- Oberflächendiffusion
- Transport von flüssigen Produkten aus den Poren entsprechend der Menge an neugebildeten Produkten

Vereinfachend wird die Abschätzung auf die beiden ersten Fälle beschränkt.

Bei Annahme einer Diffusion der an der Reaktion beteiligten Komponenten in der Gasphase ergeben die Berechnungen, daß die Synthese in einem Übergangsbereich zwischen kinetischer Kontrolle und Transportlimitierung abläuft.

Lediglich bei niedrigen Temperaturen (245 °C) und bei den vergifteten Kontakten ist unter Annahme einer Gasphasendiffusion eine kinetische Kontrolle der Reaktion möglich.

Nimmt man an, daß die Reaktanden in den Poren durch Diffusion in flüssigen Wachsen transportiert werden, so ergibt sich, daß die Reaktion stark transportlimitiert ist.

Unter beiden Annahmen kann ein Einfluß des Stofftransportes auf Aktivität und Selektivität nicht ausgeschlossen werden.

Dieses Ergebnis stimmt jedoch nicht mit den hohen in Kapitel 6.2.5 angegebenen Aktivierungsenergien überein, die einen Porendiffusionseinfluß auf die Reaktion eigentlich ausschließen. Die folgenden Überlegungen sind eine mögliche Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch.

Wie bereits in Kapitel 4.1 gezeigt wurde, ist der Wachsgehalt der Katalysatoren unabhängig von der Betriebszeit mit 0.7 bis 1 Gew.-% anzusetzen. Bei einer angenommenen Dichte des Wachses von etwa 0.7 g/cm^3 entspricht das einem Wachs-volumen von 0.01 bis $0.014 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{Kat.}}$. Dieser Wert stimmt gut mit dem Porenvolumen im Mesoporenbereich (1.5-50 nm) überein, das zwischen etwa 0.01 und $0.02 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{Kat.}}$ liegt (siehe Tabelle 5.9). Daraus kann geschlossen werden, daß über die gesamte Synthesedauer die kleinen Poren ständig mit Wachs gefüllt sind, während die Makroporen, deren Volumen erheblich größer ist (0.05 bis $0.12 \text{ cm}^3/\text{g}$, siehe Tabelle 5.9) im wesentlichen ständig wachsfrei sind. Daraus läßt sich das folgende Bild über den Ablauf der Reaktion im Katalysatorkorn ableiten.

Die mit Wachs gefüllten Poren zwischen 1.5 und 50 nm sind für die Reaktion blockiert, da entsprechend der niedrigen Löslichkeit der Reaktanden im Wachs und der niedrigen Diffusionskoeffizienten in der flüssigen Phase der Porennutzungsgrad in diesen Poren kleiner als 0.05 ist (vergl. Anhang C). Die Reaktion läuft dann fast ausschließlich im Makroporensystem (50-7500 nm) ab.

Schätzt man einen effektiven Diffusionskoeffizienten für CO im Makroporensystem ab - unter Verwendung der in Tabelle 5.9 angegebenen Daten für das Porensystem und des CO-Gasdiffusionskoeffizienten - so erhält man

$$D_{\text{CO,eff}} \approx 3 \times 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

Unter Verwendung dieses Diffusionskoeffizienten ergibt die Abschätzung des Porennutzungsgrades η für die Makroporen nach der im Anhang C beschriebenen Methode Werte die größer 0.8 bis 0.9 sind. Die Reaktion in den Makroporen ist danach weitgehend kinetisch kontrolliert. Dies stimmt mit der relativ hohen scheinbaren Aktivierungsenergie überein.

6.3 Entwicklung der Aktivität und der Selektivität in der Anfahrphase und unter Synthesebedingungen

In diesem Kapitel wird das Syntheseverhalten der Katalysatoren, die nicht durch Vergiftung modifiziert wurden, diskutiert. In die Diskussion wird die Charakterisierung der Katalysatorproben einbezogen.

Einleitend werden zunächst die Chemisorptionsmessungen bewertet, die zur Charakterisierung der Katalysatoren herangezogen werden.

Im Vordergrund der weiteren Diskussion steht die Aktivitäts- und Selektivitätsentwicklung der durch unterschiedliche Reduktionsbedingungen ($P_{H_2} = 2$ bzw. 4 bar) und unterschiedliche Bedingungen bei der Formierung (Variation der Aufheizrate bei der Formierung oder Verzicht auf Formierung) erhaltenen Katalysatoren in der Anfahrphase und in der Synthesephase bei konstanter Temperatur.

6.3.1 Bewertung der Ergebnisse der Chemisorptionsmessungen

Die Ergebnisse der Chemisorptionsmessungen finden sich in Tabelle 5.10.

Die Zahl der Zentren für die CO-Adsorption pro Oberflächeneinheit weicht bei den verschiedenen Katalysatortypen nur wenig voneinander ab. Die bereits beschriebene Entwicklung der Werte mit der Betriebszeit wird in die Diskussion der Synthesergebnisse miteinbezogen.

An einer reinen Eisenoberfläche stehen etwa 17×10^{18} Eisenatome pro m^2 für die Adsorption zur Verfügung /120/. Die Adsorptionsmessungen mit CO an reduzierten Kontakten zeigen, daß die Oberfläche deutlich weniger Adsorptionsplätze (ca. 1.3×10^{18}

Zentren/m²) enthält. Die Oberfläche besteht zum großen Teil auch aus den übrigen Komponenten des Kontaktes (vor allem V₂O₅). Die berechneten Zentrenzahlen für die H₂-Adsorption sind verglichen mit den Werten für CO unverhältnismäßig hoch. Vor allem bei den reduzierten Proben und bei kurzen Betriebszeiten übersteigt die Zahl der adsorbierten H₂-Moleküle deutlich die Zahl der durch CO-Adsorption ermittelten Zentren. Einen vergleichbaren Effekt beobachtete Lohrengel /73/ bei der Adsorption von H₂ an einem Fe/MnO-System. Die sehr starke H₂-Aufnahme wurde durch einen nachgeschalteten Prozeß erklärt. Danach wird am Eisen adsorbierter dissoziierter Wasserstoff durch einen Spillover-Prozeß vom Eisen auf die oxidische Phase übertragen. Die Wasserstoffatome können in tiefer gelegene Schichten des Oxids, die für die N₂-Adsorption nicht zugänglich sind, eindringen und so die H₂-Aufnahme bei der Adsorption vergrößern.

Beim Vergleich der Kontakte untereinander ist vor allem ein Unterschied in der H₂-Adsorption zwischen dem Standardkatalysator und dem vergifteten Kontakt sowie Katalysatortyp C festzustellen. Weiterhin ändert sich die Zahl der Zentren mit der Betriebszeit. Beide Effekte werden bei der Diskussion der Synthesergebnisse berücksichtigt.

Die Zahl der adsorbierten C₂H₄-Moleküle entspricht in der Größenordnung der Zahl der Adsorptionszentren für CO. Unterschiede zwischen den Katalysatortypen treten nicht auf. Die Abnahme der Zentrenzahl mit der Zeit wird in die Diskussion miteinbezogen.

6.3.2 Einfluß der Reduktionsbedingungen auf die Katalysatoreigenschaften

Der Einfluß des Reduktionsdruckes auf die Eigenschaften des reduzierten Kontaktes ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Die Eigenschaften des unreduzierten Kontaktes werden mit denen der bei 2 bar (A) und 4 bar (B) reduzierten Katalysatoren verglichen.

Die Reduktion führt primär zur verstärkten Entwicklung eines Porensystems und damit zur Vergrößerung der Katalysatoroberfläche. Dies stimmt mit den Ergebnissen der Literatur überein (siehe zum Beispiel /49-51/). Die Vergrößerung der BET-Oberfläche durch die Reduktion ist erheblich, gleiches gilt für die Abnahme des mittleren Porenradius im Mesoporenbereich, die zeigt, daß der Anteil der kleineren Poren deutlich steigt. Besonders groß sind die Veränderungen im Adsorptionsvermögen für CO und H₂. Für CO wird die Zahl der Adsorptionszentren pro Oberflächeneinheit um etwa einen Faktor 4 bis 5 erhöht, bei H₂ steigt die Zahl der Adsorptionsplätze um deutlich mehr als eine Zehnerpotenz.

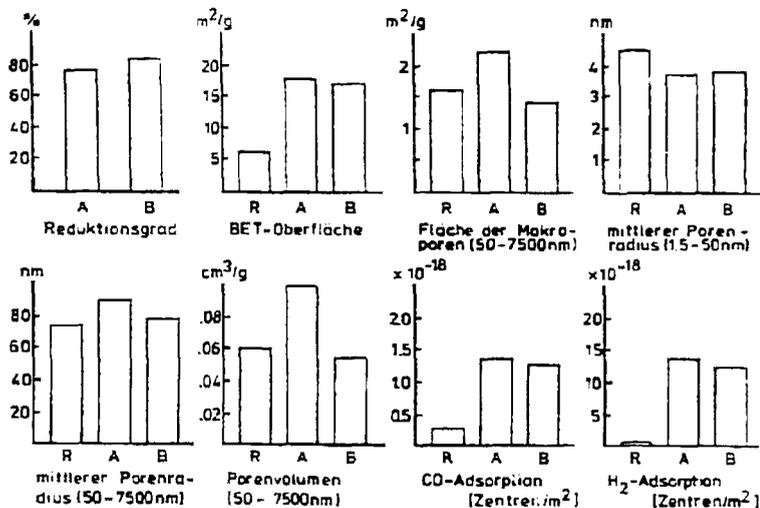


Abbildung 6.7 Eigenschaften des Rohkontaktes (R) und der reduzierten Katalysatoren der Typen A und B

Der bei höherem Druck reduzierte Kontakt weist einen höheren Reduktionsgrad auf, der sich auf die in Abbildung 6.7 dargestellten Eigenschaften des Katalysators nicht auswirkt. Die BET-Oberfläche, die Porenradienverteilung und das Adsorptionsvermögen für CO und H₂ weichen für die beiden reduzierten Kontakte nicht signifikant voneinander ab.

Dies erscheint bei den hohen erreichten Reduktionsgraden vernünftig, da die Oberfläche beider Kontakte vollständig reduziert sein sollte. Beim mit 4 bar H_2 -Druck behandelten Kontakt ist die Reduktion des Katalysatorinneren wegen des höheren Reduktionsgrades weiter fortgeschritten.

6.3.3 Entwicklung von Aktivität und Selektivität in der Anfahrphase

Die Entwicklung der katalytischen Aktivität und Selektivität im Verlauf der Anfahrphase wird für die bei 2 und 4 bar reduzierten Kontakte diskutiert und untersucht, wobei auch der Einfluß einer Formierung mit einer erhöhten Heizrate (30 °C/d statt 15 °C/d) einbezogen wird.

Entwicklung der Aktivität

Die Zunahme des Umsatzes an CO mit der Temperatur, die ein Maß für die Aktivitätsentwicklung in der Anfahrphase ist, ist für die verschiedenen Katalysatortypen in Abbildung 6.8 dargestellt.

Für den Standardkatalysator (Typ A) werden Ergebnisse, die mit zwei unterschiedlichen Raumgeschwindigkeiten erhalten wurden, behandelt.

Im folgenden wird der Aktivitätsverlauf mit der Temperatur, der für die verschiedenen Katalysatortypen vergleichbar ist, untersucht. Anschließend wird der Einfluß der Vorbehandlungsbedingungen auf die Aktivität diskutiert.

Der Anstieg des Umsatzes mit der Temperatur ist exponentiell. Nach der unter 6.2.5 beschriebenen Methode wurden scheinbare Aktivierungsenergien für die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit abgeschätzt. Dazu wurden jeweils aufeinander folgende Meßpunkte ausgewählt, zwischen denen die Änderungen der Partialdrücke an Reaktanden und Produkten durch den höher werdenden Umsatz nicht zu groß waren. Die so ermittelten Werte streuen um den Wert von 126 kJ/mol mit etwa ± 20 kJ/mol (vergl. Kapitel 6.2.5). Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur während der Formierung kann quantitativ auf den durch die Aktivierungsenergie bedingten Einfluß der Temperatur zurückgeführt werden.

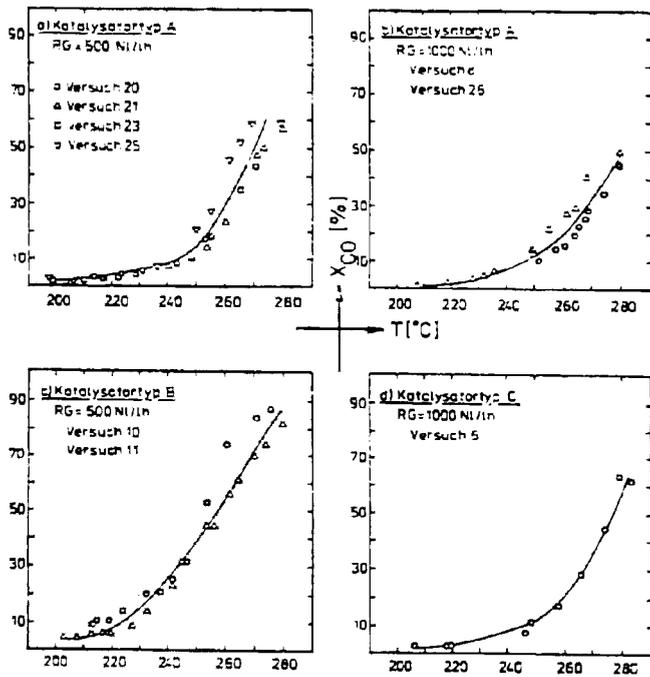


Abbildung 5.8 Entwicklung des CO-Umsatzes während der Anfahrphase (Katalysatortypen A, B, C.)

Die Veränderungen der Katalysatoreigenschaften während der Anfahrphase können anhand der Untersuchungsergebnisse am Standardkatalysator verfolgt werden.

Im Makroporensystem treten während der Anfahrphase keine signifikanten Veränderungen ein. Die BET-Oberfläche nimmt abgehend vom reduzierten Kontakt ab. Die Zunahme des mittleren Porenradius im Bereich 1,5 - 50 nm spricht für einen Verlust an kleinen Poren (vergl. Tabelle 5.9). Mögliche Erklärungen

für diese Beobachtung sind eine Abscheidung freien Kohlenstoffs in größeren Mengen, die zur Blockierung von Poren führt, oder eine teilweise Reoxidation des Kontaktes durch zum Beispiel Reaktionswasser, die den Verschluß enger Poren und eine Glättung der Oberfläche bewirkt /49, 50/. Die Abscheidung freien Kohlenstoffs ist wegen der niedrigen Temperaturen in der Anfahrphase nicht wahrscheinlich.

Die Adsorptionseigenschaften für H_2 und C_2H_4 werden während der Anfahrphase nicht wesentlich verändert. Die Zahl der Zentren pro Oberflächeneinheit für die CO-Adsorption geht etwas zurück (vergl. Tabelle 5.10). Möglicherweise kann diese Beobachtung mit der Abnahme der Eisenoberfläche, wie sie unter Synthesebedingungen wegen der Ausbildung von Carbiden /68-71/, von wasserstoffhaltigen Kohlenstoffspezies neben den Carbiden /43-45/ und von graphitähnlichem Kohlenstoff /48/ zu erwarten ist, korreliert werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich während der Anfahrphase zwar die BET-Oberfläche und die CO-Adsorptionsfähigkeit verändern, ein Einfluß dieser Katalysatoreigenschaften auf die Aktivitätsentwicklung jedoch nicht signifikant nachweisbar ist. Die Steigerung der Aktivität in der Anfahrphase kann der Temperaturerhöhung zugeordnet werden.

Im folgenden wird der Einfluß des Reduktionsdruckes und der Aufheizrate während der Formierung auf die Aktivität der Katalysatoren diskutiert.

Der bei 4 bar reduzierte Katalysator (Typ B) weist, wie sich aus den in Abbildung 6.8 aufgetragenen Daten ergibt, die höchste Aktivität auf. Diese Feststellung kann durch einige charakteristische Daten bestätigt werden.

Definiert man die Temperatur, bei der der CO-Umsatz bei sonst festen Betriebsbedingungen 5 % erreicht, als Anspringtemperatur, so zeigt sich, daß diese Temperatur bei Katalysator B mit etwa 210 - 215 °C gegenüber dem Standardkatalysator mit 225 bis 230 °C deutlich niedriger liegt. Ein weiterer Vergleich der Katalysatoren ist über die turn-over-frequency möglich (vergl. Tabelle 6.6).

Tabelle 6.6: Turn-over-frequency für bei 2 bar (Typ A) und 4 bar (Typ B) H₂-Druck reduzierte Kontakte in der Anfahrphase (CO-Verbrauch)

Kat.typ	Vers.Nr.	turn-over-frequency *		
		ca. 241 °C	ca. 270 °C	ca. 280 °C
A	21	0.007	0.04	0.05
B	11	0.02	0.06	0.07

* umgesetzte Moleküle CO/Zentrum - s

Es werden Daten auf verschiedenen Temperaturniveaus verglichen. Den Berechnungen wurden die nach Abbruch des jeweiligen Versuches gemessenen BET-Oberflächen und Zentrenzahlen für die CO-Adsorption zugrunde gelegt (vergl. Tabellen 5.9 und 5.10).

Aus den Werten der Tabelle 6.6 ergibt sich, daß der erhöhte Reduktionsdruck zu einem Kontakt mit aktiveren Zentren führt. Die durch den erhöhten H₂-Druck tiefergehende Reduktion wirkt offenbar unterstützend für die Anfangsaktivität, wobei die Eisenoberfläche gegenüber dem Standardkatalysator unverändert ist.

Eine Steigerung der Aufheizrate während des Formierens (Katalysatortyp C(2)) erbringt gegenüber dem Standardkatalysator keine signifikant veränderte Aktivität. Lediglich bei höheren Umsätzen in der Nähe von 280 °C zeigt der Katalysatortyp C(2) eine etwas höhere Aktivität, die möglicherweise auf eine Lockerung der Katalysatorstruktur als Folge der höheren Aufheizrate in der Anfahrphase und einer damit verbundenen Vergrößerung der Oberfläche zurückzuführen ist. Die Ausbildung der carbidischen und oxidischen Phasen erfolgt vermutlich innerhalb einer kürzeren Zeitspanne. Ein Hinweis darauf ist die geringe mechanische Stabilität dieser Katalysatoren (vergl. Tabelle 5.8).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß von den untersuchten Variablen der Vorbehandlung nur ein Verändern des Reduktionsdruckes Auswirkungen auf die Aktivität zeigt.

Entwicklung der Selektivitäten in der Anfahrphase

Die Meßdaten zur Entwicklung der Selektivitäten in der Anfahrphase werden mit den in Kapitel 6.2 beschriebenen Ergebnissen zum Einfluß der Betriebsbedingungen auf die Produktverteilung verglichen und diskutiert.

Ein Vergleich der Katalysatortypen untereinander zeigt, daß die Entwicklung der Produktverteilung bei den verschiedenen Kontakten parallel verläuft (siehe Tabelle A 1, A 4, A 6). Wegen der unterschiedlichen Aktivitäten der Katalysatoren und den meist gleichzeitig vorhandenen Abhängigkeiten der Bildung eines Produktes von Temperatur und Umsatz sind die Verläufe der Selektivitäten entlang einer Temperatur- oder Umsatzachse teilweise gegeneinander verschoben, die Absolutwerte von auftretenden Maxima (Beispiel: 1-Olefine) stimmen jedoch in der Regel innerhalb der Fehlergrenzen überein. Die Diskussion der Selektivitätsentwicklung wird daher exemplarisch an einem ausgewählten Versuch durchgeführt, der den gesamten Temperaturbereich (200 - 280 °C) und einen möglichst großen Bereich der Umsätze überdeckt. In Abbildung 6.9 sind die Verläufe der Selektivität mit dem CO-Umsatz für einen bei 4 bar reduzierten Kontakt dargestellt (Versuch 11). Aus Abbildung 6.8 kann die zugehörige Entwicklung des Umsatzes mit der Synthesetemperatur entnommen werden.

CO₂: Die CO₂-Selektivität steigt, wie nach Kapitel 6.2 zu erwarten, zunächst steil mit dem Umsatz an. Bei höheren Werten von X_{CO} läuft die Selektivität dann in ein Niveau von etwa 50 C-Atom-% ein. Anhand der Tabellen läßt sich verfolgen, daß das Verhältnis X_{CO}/X_{H₂} parallel zur CO₂-Selektivität ebenfalls zunächst ansteigt und dann auf einem Niveau etwas konstant bleibt. In einem großen Teil der Anfahrphase ist die Konvertierung entsprechend der Gleichgewichtslage nahezu vollständig.

CH₄: Unterhalb von 10 % CO-Umsatz streuen die Werte der Methan-selektivität sehr stark. In diesem Bereich ist eine signifikante Aussage über den Verlauf nicht möglich. Mit Fortschreiten der Anfahrphase nimmt die Selektivität dann deutlich zu. Dies muß nach den Ergebnissen aus Kapitel 6.2 auf die Erhöhung der Temperatur zurückgeführt werden.

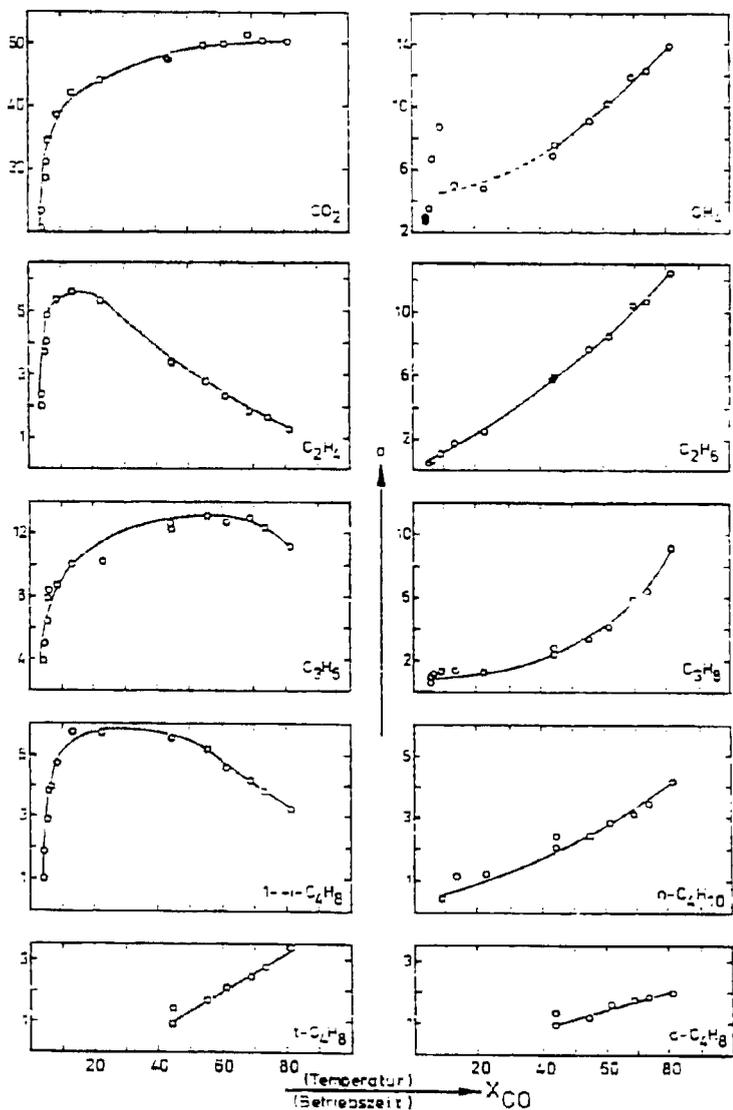


Abbildung 59 Entwicklung der Produktverteilung in der Fischer-Tropsch-Phase (Selektivitäten in C-Atom-% als Funktion des CO-Umsatzes)

1-Olefine: Die Selektivitäten der analysierten 1-Olefine durchlaufen alle ein Maximum. Die unterschiedliche Lage und Breite der Maxima muß durch die verschiedenen starken Auswirkungen von Folgereaktionen auf die 1-Olefin-Selektivitäten erklärt werden. Beim Äthylen liegt das Maximum bei niedrigen Temperaturen und Umsätzen. Außerdem ist das Maximum relativ eng. Äthylen ist offensichtlich, sobald es in größeren Mengen entsteht, wesentlich an den Folgereaktionen Hydrierung und Kettenaufbau beteiligt. Die Propenselektivität durchläuft dagegen ein erheblich breiteres Maximum mit höheren Absolutwerten. Beim 1-Buten ist das Maximum wieder enger und zu niedrigen Umsätzen und Temperaturen verschoben, da hier als zusätzliche Folgereaktion die Isomerisierung auftritt.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe: Wie nach den Ergebnissen aus Kapitel 6.2 zu erwarten, nimmt die Selektivität der C_2 - bis C_4 -Paraffine mit der Betriebszeit deutlich zu, da sowohl der steigende Umsatz als auch die Temperatur ihre Bildung fördern.

2-Olefine: Die *t*- und *c*-Buten-Selektivitäten nehmen während der Anfahrphase wegen der hohen scheinbaren Aktivierungsenergie für ihre Bildung deutlich zu.

Neben der Entwicklung der gaschromatographisch erfaßten Produkte werden auch die Verhältnisse bei den höhersiedenden Kohlenwasserstoffen untersucht. Die folgenden Feststellungen beziehen sich auf den Umsatz- und Temperaturbereich, in dem die C_1 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffe quantitativ erfaßt werden können, so daß der Wert für die C_{5+} -Fraktion korrekt ermittelt wird.

Die C_{5+} -Fraktion nimmt mit steigender Temperatur deutlich ab. Für die bei 2 und 4 bar reduzierten Katalysatoren sowie für den verkürzten Anfahrphase unterworfenen Kontakt sind in Tabelle 6.7 für jeweils eine ausgewählte Meßreihe C_{5+} -Werte sowie die Größen *A* und *W* der Schulz-Flory-Verteilung gegenübergestellt. Die Werte für *W* sind praktisch konstant, so daß sie nicht herangezogen werden können, um die Abnahme der C_{5+} -Fraktion zu erklären.

Es muß berücksichtigt werden, daß die Abnahme der C_{5+} -Fraktion zumindest teilweise auf den Selektivitätsgewinn des Methans bei steigender Temperatur zurückzuführen ist. Diese Zunahme des Me-

thanwertes wirkt sich auf die Berechnung von W nicht aus.

Tabelle 6.7: Auswertung der Kettenlängenverteilung in der Anfahrphase

Kat.typ	Vers.Nr.	T °C	X _{CO} %	A	W	C ₅₊
A	25	250.5	20.83	0.465	0.458	60.93
		256	27.58	0.513	0.489	43.61
		262	45.87	0.561	0.482	44.53
		266	52.18	0.578	0.451	38.78
		270	58.82	0.673	0.468	37.39
B	11	254	44.90	0.441	0.431	58.29
		257	44.36	0.352	0.525	57.60
		262	55.52	0.500	0.478	53.66
		265	61.15	0.465	0.493	51.25
		270	69.20	0.638	0.461	45.48
		274	73.98	0.575	0.476	44.97
		280	81.39	0.614	0.478	39.40
C(2)	6	266	28.11	0.555	0.462	50.92
		274.5	44.20	0.563	0.486	42.11
		279	63.08	0.567	0.503	31.84
		283.5	61.29	0.587	0.494	34.35

Es wurde bereits erwähnt (vergl. Kapitel 6.1.1), daß zu Beginn der Anfahrphase weniger Produkte (Kohlenwasserstoff, CO₂) gebildet werden als es dem CO-Verbrauch entspricht. Der Fehlbeitrag an Kohlenstoff ist jedoch nur gering, so daß neben dem Analysenfehler Kohlenstoffabscheidung, Carbidbildung und andere Effekte dafür verantwortlich sein können.

Abschließend ist festzustellen, daß der Reduktionsdruck und die Aufheizrate in der Anfahrphase keinen Einfluß auf die Selektivitätsentwicklung haben. Unterschiede in den Absolutwerten der Selektivitäten können durch den Einfluß der Betriebsbedingungen erklärt werden. Auch die Veränderung der Katalysatoreigenschaften (BET-Oberfläche, CO-Adsorptionsfähigkeit) in der Anfahrphase wirkt sich nicht sichtbar auf die Selektivitätsentwicklung aus.

6.3.4 Einfluß der Betriebszeit auf die Aktivitäts- und Selektivitätsentwicklung unterschiedlich vorbehandelter Kontakte

Nach Abschluß der Anfahrphase werden die nicht durch Vergiftung modifizierten Kontakte einer Synthesephase bei konstanter Temperatur unterworfen.

Für die verschiedenen Kontakte wird zunächst die Aktivitätsentwicklung mit der Betriebszeit untersucht. Daran anschließend werden die beobachteten Veränderungen im Produktspektrum diskutiert. Wie bereits bei der Darstellung der Ergebnisse erwähnt, ist es erforderlich, zwischen Effekten, die durch Umsatzverschiebungen bedingt sind, und Effekten, die aus Veränderungen der Katalysatoreigenschaften resultieren, zu unterscheiden. Die Katalysatortypen sollen bezüglich ihrer Eigenschaften verglichen werden.

6.3.4.1 Untersuchung der Aktivitätsentwicklung

Wie in der Literaturübersicht gezeigt wurde (vergl. Kapitel 2.3), können unterschiedliche Faktoren zur Desaktivierung eines Fischer-Tropsch-Katalysators beitragen, wobei den folgenden Prozessen besondere Bedeutung zukommt.

- Desaktivierung durch Verschmutzung des Katalysators
- Alterung des Katalysators
- Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche

Neben der Desaktivierung sind auch Prozesse denkbar, die zu Aktivitätsgewinnen führen. Hier ist vor allem das mechanische Aufbrechen von Katalysatorpellets (zum Beispiel durch Phasenumwandlungen oder C-Abscheidung) zu nennen. Dabei kann die katalytisch wirksame Oberfläche vergrößert und wegen der kürzeren Transportwege in den zerbrochenen Pellets der Einfluß der Porendiffusion (vergl. Kapitel 6.2.6) verringert werden. Im folgenden wird die Aktivitätsentwicklung der verschiedenen Katalysatortypen diskutiert.

Die Aktivitätsentwicklung der verschiedenen Katalysatortypen wurde bereits in Kapitel 5.1.5 dargestellt. Danach sind vier aufeinander folgende Bereiche in der Entwicklung der Aktivität zu unterscheiden:

- Bereich einer allmählichen Desaktivierung
- Bereich etwa konstanter Aktivität
- Bereich einer allmählichen Aktivitätssteigerung
- Bereich einer zweiten Desaktivierung

Dieser so charakterisierte Aktivitätsverlauf trifft für den Standardkatalysator, den Katalysator mit verkürzter Anfahrphase (Typ C(2)) und den Kontakt, der keiner Anfahrprozedur unterworfen wurde (Typ C(1)) zu, wobei die Dauer der einzelnen Phasen bei den verschiedenen Katalysatortypen unterschiedlich ist. Hierauf wird später noch eingegangen.

Der bei 4 bar reduzierte Kontakt bildet auch hier eine Ausnahme. Er weist zum anderen die deutlich höchste Aktivität auf, zum anderen ist seine Aktivität während der untersuchten Betriebszeit in der Synthesephase (48 h) konstant. Im gleichen Zeitraum treten bei den anderen Katalysatoren bereits Aktivitätsverluste auf. Der positive Einfluß der reduktiven Behandlung bei höherem Druck auf die Aktivität, der schon in der Anfahrphase festgestellt wurde, bleibt auch unter Synthesebedingungen erhalten.

Für den ersten Bereich der Desaktivierung nach Beginn der Synthesephase können prinzipiell eine Reihe von Faktoren verantwortlich sein, deren Bedeutung für die Aktivitätsabnahme im folgenden diskutiert wird.

Ein allmähliches Füllen der Katalysatorporen mit Wachs ist als Grund für die Aktivitätsabnahme auszuschließen. Es wurde bereits gezeigt (Kapitel 6.2.6), daß die Belegung der Katalysatoren mit Wachs nach kurzen Betriebszeiten in der Anfahrphase abgeschlossen ist.

Die Entwicklung der BET-Oberfläche ist bei den verschiedenen Katalysatortypen nicht ganz einheitlich. Während beim Standardkatalysator die BET-Oberfläche in dieser Phase leicht zunimmt, geht sie beim Katalysator, der keiner Anfahrphase unterworfen war (Typ C(1)), deutlich zurück (vergl. Tabelle 5.9). Einheitlich ist bei den verschiedenen Katalysatoren, daß das Adsorptionsvermögen pro Oberflächeneinheit für die Reaktanden und die Produkte im Bereich der ersten Desaktivierung abnimmt.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten kann eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche sein. Eine Abnahme der Eisenoberfläche ist zum einen durch die Ausbildung von Oberflächencarbiden möglich, zum anderen kann, vor allem wegen der relativ hohen Synthesetemperaturen von 220 bis 300 °C, eine Abscheidung freien Kohlenstoffs /80, 82/ für die Synthese aktive Zentren blockieren. Weitere Hinweise zu diesen Punkten werden bei der Untersuchung der Selektivitätsentwicklung aufgezeigt.

Die Aktivitätssteigerung in der dritten Phase der Entwicklung muß auf ein langsames Aufbrechen der Katalysatorpellets zurückgeführt werden, wobei die Oberfläche vergrößert wird. Eine Vergrößerung der Oberfläche ist sowohl aus den Daten für die BET-Oberfläche (Tabelle 5.9) als auch aus der Beobachtung des Zerfalls der Katalysatoren bei längeren Betriebszeiten zu bestätigen. Die Zunahme der Oberfläche überkompensiert offensichtlich den Einfluß der für den ersten Bereich kennzeichnenden desaktivierenden Effekte.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich für den Bereich 2, in dem die Aktivität etwa konstant bleibt oder wechselnde Werte ohne systematischen Gang zeigt, die Vermutung, daß hier die beschriebenen desaktivierenden und aktivitätssteigernden Effekte (Belegung von Zentren - Schaffung neuer Oberfläche) einander in etwa kompensieren.

Der bei langen Betriebszeiten bei Katalysatortyp C(1) beobachtete erneute Aktivitätsverlust ist möglicherweise auf die Ausbildung graphitischen Kohlenstoffs auf der Oberfläche zurückzuführen, der an einer weiteren Hydrierung praktisch nicht mehr teilnimmt /43-45, 48/. Weitere Hinweise darauf ergeben sich bei der Diskussion des Produktspektrums.

6.3.4.2 Entwicklung der Selektivitäten

Die Selektivitätsentwicklung in der Synthesephase (bei konstanter Temperatur) kann anhand der Tabellen A 2, A 5, A 7 und A 8 verfolgt werden. Zur Bewertung der Veränderungen mit der Syntheszeit können zum einen Punkte gleichen Umsatzes herangezogen werden, zum anderen ist es möglich, den Einfluß des Umsatzes auf die Produktverteilung mit Hilfe der in Kapi-

teil 6.2 diskutierten Abhängigkeiten der Selektivitäten vom Umsatz abzuschätzen und so weitere Daten für die Diskussion zu gewinnen.

Wie bei der Aktivitätsentwicklung ist es auch hier möglich, die Veränderungen der Selektivitäten mit der Betriebszeit für verschiedene Katalysatortypen gemeinsam zu beschreiben und zu diskutieren.

Zu Beginn werden jedoch die Selektivitätsentwicklungen des ohne Anfahrphase direkt zur Synthese eingesetzten Katalysatortyps C(1) aus den ersten Betriebsstunden und des bei 4 bar reduzierten Kontaktes untersucht. In beiden Fällen treten Abweichungen vom sonst beobachteten Verhalten auf.

Selektivitätsverhalten bei kurzen Betriebszeiten ohne vorangegangene Anfahrphase

Drastische Veränderungen in der Produktverteilung in Abhängigkeit von der Synthesezeit treten trotz konstanter Aktivität bei den Kontakten auf, die keiner Anfahrphase unterworfen waren. Einige Ergebnisse hierzu sind in Tabelle 6.8 dargestellt.

Tabelle 6.8: Untersuchung des Olefin-/Paraffin-Verhältnisses und der Doppelbindungsisomerisierung zu Beginn der Synthesephase (Katalysatortyp C(1))

Vers.Nr.	t [h]	$C_2^= / C_2$	$C_3^= / C_3$	$C_4^= / C_4$	$1+i-/2-C_4^=$
29	1.5	0.10	0.33	0.43	0.50
	15.5	0.22	1.71	2.43	0.61
31	3.5	0.22	1.59	2.19	0.60
	6.0	0.27	2.09	2.73	0.67
	8.5	0.32	2.61	3.06	0.76
	11.0	0.36	2.91	3.29	0.84
	13.5	0.39	3.14	3.41	0.91
32	0.75	0.11	0.59	0.82	0.50
	1.5	0.16	0.93	1.33	0.51
	2.4	0.21	1.51	2.05	0.55

Unmittelbar nach Synthesebeginn ist der Anteil an hydrierten Produkten sehr hoch. Mit fortschreitender Betriebszeit geht die Paraffinselektivität zurück, während die Olefinwerte stark ansteigen. Diese Beobachtungen stimmen mit den Ergebnissen zur H_2 -Adsorption überein. Ausgehend vom reduzierten Kontakt sinkt das Adsorptionsvermögen für H_2 in den ersten Synthesestunden erheblich ab, so daß bereits nach einigen Stunden deutlich weniger adsorbierter Wasserstoff zur Hydrierung der Olefine oder des Oberflächenkomplexes zu Paraffinen verfügbar ist. Weiterhin ist zu beachten, daß metallisches Eisen als guter Hydrierkontakt bekannt ist. Nach Aussagen der Literatur /43-45, 46, 68-71/ nimmt die freie Eisenoberfläche unter Synthesebedingungen sehr schnell ab. Es bilden sich vor allem Oberflächen-carbide, die, ohne die Syntheseaktivität herabzusetzen, die Hydrieraktivität des Kontaktes vermindern.

Neben dem Olefin/Paraffin-Verhältnis wird auch die Isomerenverteilung bei den C_4 -Olefinen verändert. Mit fortschreitender Synthesedauer wird das 1-Olefin begünstigt (vergl. Tabelle 6.8). Die Doppelbindungsisomerisierung wird durch die Abnahme der freien Metalloberfläche ebenfalls behindert.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Sekundärreaktionen Hydrierung und Isomerisierung benachteiligt werden, wenn die Eisenoberfläche abnimmt und der Kontakt sich dem stationären Syntheseverhalten annähert.

Einfluß des H_2 -Druckes bei der Reduktion auf die Entwicklung der Produktverteilung

Bei dem bei 4 bar reduzierten Kontakt (Typ B) sind die Selektivitäten im Bereich der C_2 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffe während der Versuchsdauer konstant. Veränderungen der Eisenoberfläche, wie sie oben beschrieben wurden, spielen offensichtlich keine Rolle, der metallische Anteil der Oberfläche entspricht demnach einem stationären Zustand.

Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen des bei 2 bar reduzierten Standardkatalysators, bei dem dieser stationäre Zustand erst später erreicht wird. Eine mögliche Erklärung hierfür bildet die hohe Aktivität des bei 4 bar reduzierten Kontaktes.

Die hohe Syntheseaktivität muß nach den neueren mechanistischen Vorstellungen zur Fischer-Tropsch-Synthese (vergl. Literaturübersicht) mit einer hohen Aktivität für die CO-Dissoziation einhergehen, die auch wesentlich für die Ausbildung der Oberflächencarbide und -oxide ist, so daß zu vermuten ist, daß bereits am Ende der Anfahrphase dieses Katalysatortyps die stationäre Oberflächenzusammensetzung erreicht wird.

Die beobachtete Zunahme der Methanselektivität mit der Betriebszeit kann möglicherweise durch eine vermehrte Bildung von hydrierbaren Kohlenstoffspezies auf der Oberfläche erklärt werden /43 - 45, 72/.

Entwicklung der Produktverteilung mit der Betriebszeit (Standardkatalysator, Kontakte mit verkürzter und ohne Anfahrphase)

Im folgenden werden die erwähnten gemeinsamen Entwicklungen der Produktverteilungen, die an den genannten Katalysatortypen gemessen wurden, aufgezeigt und diskutiert.

In Abbildung 6.10 sind die vier in Kapitel 6.3.4.1 beschriebenen Phasen der Aktivitätsentwicklung (Bereich IV wurde nur bei Katalysatortyp C(1) realisiert) schematisch dargestellt. Die Abbildung enthält weiter die Veränderungen der Katalysatoreigenschaften und der Produktverteilung. Die Auswertung der Meßdaten ergibt, daß auch bei diesen Größen eine Einteilung in vier Bereiche, die zeitlich etwa den Abschnitten der Aktivitätsentwicklung entsprechen, sinnvoll ist.

Zur Entwicklung der Zentrenzahl/m² (Bereiche III und IV) und der BET-Oberfläche (Bereich IV) stehen aus meßtechnischen Gründen nicht in allen Bereichen Daten zur Verfügung (vergl. Abbildung 6.10). Auf eine Teilung der Ordinaten in Abbildung 6.10 wird verzichtet, da zwar die Tendenzen bei den verschiedenen Meßreihen im allgemeinen übereinstimmen, die Absolutwerte jedoch zum Teil voneinander abweichen.

Bereich I, abnehmende Aktivität: Der Katalysator ist im Bereich I gekennzeichnet durch mechanisch stabile Pellets, eine Abnahme der BET-Oberfläche und des Adsorptionsvermögens für Reaktanden und Produkte (bezogen auf eine Oberflächeneinheit).

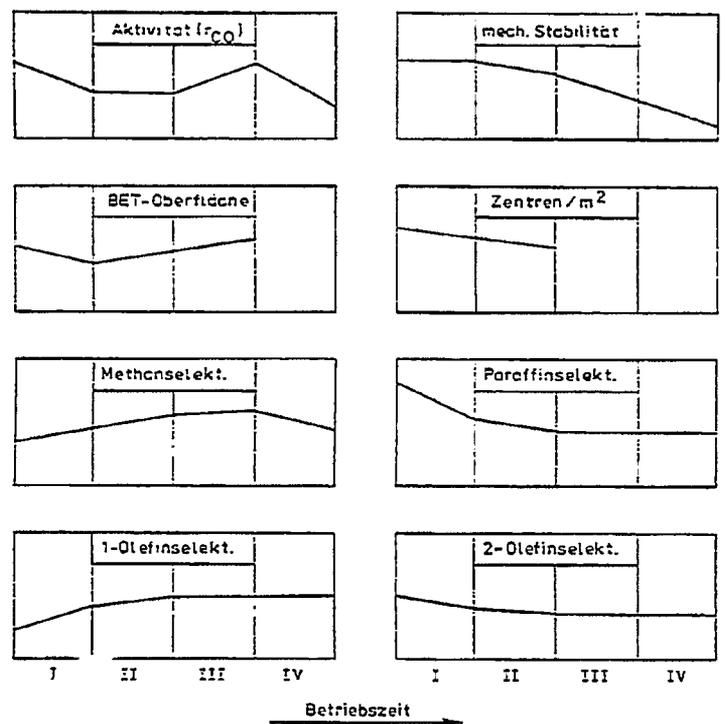


Abbildung 5.10: Entwicklung der Katalysatoreigenschaften und der Produktverteilung mit der Betriebszeit (Katalysatortypen A, C(1), C(2)) schematische Darstellung.

Die Methanselektivitäten steigen mit der Betriebszeit in Bereich I an. Eine Erklärung hierfür wurde bereits bei der Besprechung des Katalysatortyps B gegeben: mit wachsender Synthesedauer nimmt der Anteil an hydrierbaren Kohlenstoffspezies auf dem Kontakt zu /43-45, 72/.

Weiter ist zu beobachten, daß die Paraffinselektivitäten sinken, während die Werte für die 1-Olefine steigen. Hier setzt sich die für den Katalysatortyp C(1) in den ersten Synthese-

stunden beschriebene Entwicklung fort, wobei die Veränderung der Werte im Bereich I erheblich langsamer verläuft. Offenbar hat die chemische Zusammensetzung der Oberfläche (vor allem der Anteil an freiem Fe) noch keinen stationären Zustand erreicht, die Hydrieraktivität ist noch zeitabhängig. Der gleiche Einfluß zeigt sich bei den 2-Olefinen. Auch die Isomerisierungsaktivität geht zurück, der Anteil der 2-Olefine nimmt mit der Betriebszeit ab.

Bereich II, etwa gleichbleibende Aktivität (zum Teil starke Streuung der Werte): In diesem Bereich nimmt die Stabilität der Katalysatorpellets langsam ab, dies äußert sich unter anderem in einer Steigerung der BET-Oberfläche. Die Zahl der aktiven Zentren pro Oberflächeneinheit nimmt ab. Die Entwicklung der Produktverteilung entspricht der in Bereich I. Die Zunahme der 1-Olefine und die Abnahme der Paraffine und 2-Olefine verlangsamt sich jedoch, in einigen Fällen werden bereits etwa konstante Werte erreicht. Der Katalysator nähert sich weiter einer stationären Zusammensetzung der Oberfläche.

Bereich III, Ansteigen der Aktivität: In diesem Bereich tritt ein allmählicher Zerfall der Katalysatorpellets ein, durch den die zur Verfügung stehende Oberfläche vergrößert wird. Bezüglich der Zentrenzahl sind in Bereich III und IV keine Aussagen möglich, da die zerfallenen Katalysatoren nicht vermessen werden konnten. Da in diesem Bereich die Selektivitäten der C₂- bis C₄-Kohlenwasserstoffe abgesehen von umsatzbedingten Veränderungen weitgehend konstant bleiben, ist jedoch anzunehmen, daß in der Zusammensetzung der Katalysatoroberfläche ein stationärer Zustand erreicht ist. Die Methanselektivität nimmt auch in diesem Bereich zu, da vermutlich der Anteil an hydrierbaren Kohlenstoffspezies weiter ansteigt.

Bereich IV, Desaktivierung: In diesem Bereich ist der Katalysator weitgehend zerfallen. Weitere Daten zur Charakterisierung des Kontaktes stehen nicht zur Verfügung. Die C₂- bis C₄-Fraktion bleibt wie in Bereich III unverändert.

Auffallend ist, daß die Methanselektivität abnimmt. Eine Möglichkeit zur Erklärung bieten Untersuchungen, die zeigten, daß mit fortschreitender Zeit vermehrt graphitischer Kohlenstoff auftreten kann, der nur schwer zu hydrieren ist /43-45, 48/. Unter der Annahme, daß Methan entsprechend dem Reaktionsschema (Abbildung 2.3) teilweise über Oberflächenkohlenstoffspezies gebildet wird, sollte die Methanselektivität bei Zunahme des Anteils an graphitischem Kohlenstoff abnehmen. Ein Hinweis darauf ist auch die Abnahme der Aktivität, da der reaktionsträge graphitische Kohlenstoff die stationäre chemische Zusammensetzung der Oberfläche durch physikalisches Blockieren von Zentren verändert.

Für die Entwicklung des C_{5+} -Anteils und der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit läßt sich aus den Meßdaten keine signifikante Aussage treffen.

6.3.4.3 Vergleich der Katalysatortypen

Abschließend läßt sich der Einfluß der Bedingungen der Vorbehandlung auf Aktivität, Selektivität und Stabilität der Katalysatoren in den folgenden Punkten zusammenfassen:

- Die Reduktion bei erhöhtem Wasserstoffdruck führt zu einem Katalysator höherer Aktivität. Diese Aktivität bleibt über die Anfahrphase hinaus erhalten. Der Katalysator zeichnet sich weiter dadurch aus, daß er im Gegensatz zu den anderen Katalysatortypen unter Synthesebedingungen im untersuchten Bereich der Betriebsbedingungen nicht desaktiviert.
- Die Aktivität und die Aktivitätsentwicklung mit der Betriebszeit hängt nicht von der Aufheizrate während der Formierung oder der Durchführung der Formierung ab. Nur die Dauer der verschiedenen oben beschriebenen Phasen der Aktivitätsentwicklung wird durch die Bedingungen der Anfahrphase oder durch einen Verzicht auf die Formierung geändert. Diese Feststellung hängt mit dem nächsten Punkt zusammen.
- Die mechanische Festigkeit der Katalysatoren hängt wesentlich von der Durchführung der Anfahrphase ab. Ein Verzicht auf die Anfahrprozedur oder eine beschleunigte Aufheizrate führen zu einem vorzeitigen Zerfall der Katalysatoren verglichen mit dem Standardkontakt.

- Die Selektivitäten im Bereich der C_2 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffe laufen unter Synthesebedingungen (konstante Temperatur) bei allen benutzten giftfreien Katalysatortypen in stationäre Werte ein. Unterschiede in den einzelnen Selektivitäten sind ausschließlich auf abweichende Umsätze und Temperaturen zwischen den verschiedenen MeBreihen zurückzuführen.
- Bei dem bei 4 bar reduzierten Kontakt wird dieser stationäre Zustand bereits am Ende der Anfahrphase erreicht, während sich bei den übrigen Katalysatoren erst im Verlauf der Synthesephase stationäre Werte einstellen.

Abgesehen von den Vorbehandlungsbedingungen ist auch die Fahrweise des Katalysators in der Synthesephase von Bedeutung für seine Aktivität und Stabilität. Stark wechselnde Betriebsbedingungen führen beim Standardkatalysator zu einem frühzeitigen Zerfall der Katalysatorpellets, der mit einer Desaktivierung verbunden ist.

6.4 Synthese an vergifteten Katalysatoren

Durch einen Vergleich der Synthesergebnisse und der Katalysatoreigenschaften zwischen Standardkatalysator und vergiftetem Kontakt werden die Auswirkungen der Vergiftung mit Chlor auf diese Größen aufgezeigt und diskutiert.

Weiterhin wird die Abhängigkeit der Aktivität und Selektivität eines vergifteten Kontaktes von der Betriebszeit diskutiert.

Die beim Vergleich von giftfreien und vergifteten Kontakten (Katalysatoreigenschaften, Synthesergebnisse) und bei der Untersuchung der Entwicklung des Syntheseverhaltens mit der Betriebszeit erhaltenen Erkenntnisse werden genutzt, um die mögliche Wirkungsweise des Chlors als Katalysatorgift zu diskutieren.

6.4.1 Vergleich mit dem Standardkatalysator

In den Vergleich werden die Auswirkungen der Vergiftung auf die Reduktion und die sich dabei einstellenden Katalysatoreigenschaften auf die Entwicklung von Aktivität und Selektivität in der Anfahrphase und auf die unter Synthesebedingungen erhaltenen Produktverteilungen einbezogen.

6.4.1.1 Vergleich der Ergebnisse der Reduktion

Die Reduktionsgrade sowie die nach der Reaktion festgestellten physikalischen und die Adsorptionseigenschaften des Standardkatalysators und des mit Chloroform zu Beginn der Reduktion behandelten Kontaktes sind in Abbildung 6.11 gegenübergestellt.

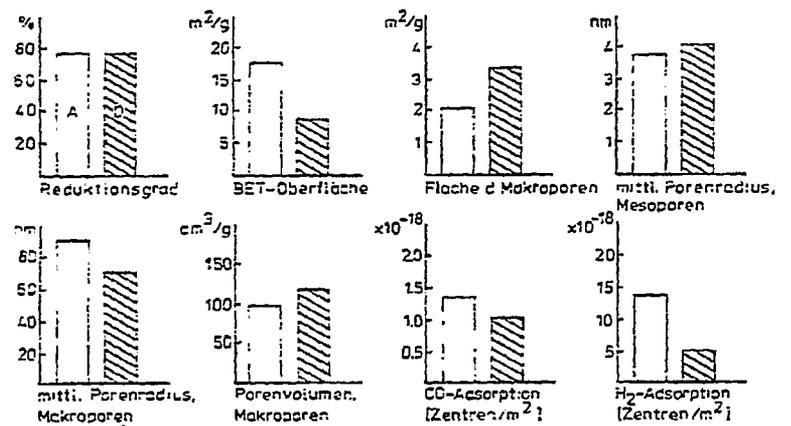


Abbildung 6.11: Eigenschaften giftfreier (Typ A) und vergifteter (Typ B) reduzierter Kontakte

Während die ermittelten Reduktionsgrade für beide Katalysatoren übereinstimmen, weisen die Katalysatoreigenschaften erhebliche Unterschiede auf.

Die BET-Oberfläche des vergifteten Kontaktes ist erheblich kleiner als die des Standardkatalysators, sie liegt nur wenig über der des reduzierten Kontaktes. Möglicherweise zeigt Chlor eine ähnliche Wirkung auf die Beschaffenheit der Oberfläche

wie sie für Sauerstoff beschrieben ist /49, 50/. Danach glättet eine Oxidschicht die Oberfläche und verschließt die engen Poren. Entsprechendes ist bei dem vergifteten Kontakt zu beobachten. Etwa 40 % der Oberfläche liegt im Bereich der Makroporen. Der mittlere Porenradius für den Mesoporenbereich ist beim vergifteten Katalysator höher als beim Standardkontakt, der Anteil der engen Poren wird durch die Vergiftung vermindert.

Die Vergiftung beeinflusst auch die Adsorption von CO und H₂. Die Zahl der Adsorptionszentren pro Flächeneinheit für CO wird gegenüber dem Standardkatalysator etwas verringert. Die Zahl der Zentren pro Flächeneinheit für die H₂-Adsorption wird um mehr als die Hälfte gesenkt. Die Adsorption des Äthylens wird durch die Vergiftung nicht wesentlich beeinflusst.

Sowohl die Verminderung der Oberfläche als auch die Herabsetzung des Adsorptionsvermögens für die Reaktanden können Beiträge zur Aktivitätsminderung liefern. Die Verschiebung des Verhältnisses der CO-Adsorptionsplätze zu den H₂-Adsorptionsplätzen ist ein Ansatzpunkt zur Erklärung der später dokumentierten Begünstigung der Olefinbildung bei vergifteten Kontakten. Die Oberflächenbelegung sagt jedoch nichts über die Stärke der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens aus, über die keine Meßergebnisse vorliegen.

6.4.1.2 Entwicklung von Aktivität und Selektivität in der Anfahrphase

Die Aktivitäts- und Selektivitätsentwicklung in der Anfahrphase der zu Beginn der Reduktion mit Chloroform behandelten Kontakte wird mit der Entwicklung beim Standardkatalysator verglichen.

Die vergifteten Katalysatoren weisen erheblich geringere Aktivität auf. Dies wird anhand der in Tabelle 6.9 dargestellten Daten näher erläutert.

Der vergiftete Kontakt springt erst bei erheblich höheren Temperaturen an. Wie die weiteren angegebenen Daten zeigen, ist die geringere Aktivität nicht nur auf die beim vergifteten Kontakt kleinere BET-Oberfläche (vergl. Tabelle 5.9) und die

Tabelle 6.9: Aktivitätsvergleich zwischen Standard- und vergiftetem Katalysator

	Standardkontakt (Versuch 21)	vergifteter Kontakt (Versuch 37)
Anspringtemperatur ($X_{CO} = 5\%$, $R_G = 500$ Nl/h)	225 - 230 °C	260 - 275 °C
turn-over-frequency 250 °C	0.010	0.007
(bezogen auf die 260 °C	0.022	0.009
Adsorptions- 271 °C	0.044	0.014
Zentren) 280 °C	0.053	0.023
E_a [kJ/mol] (Temperaturbereich 250 - 280 °C)	136.2	94.5

geringere Zahl der Adsorptionsplätze pro Oberflächeneinheit für CO und H_2 (vergl. Tabelle 5.10) zurückzuführen. Darüber hinaus sind auch die Umschlagszahlen (turn-over-frequencies) der einzelnen Zentren beim vergifteten Kontakt deutlich kleiner. Außerdem ist der Aktivitätsgewinn durch eine Temperatursteigerung beim Standardkatalysator wegen der größeren scheinbaren Aktivierungsenergie höher.

Die niedrigeren Umschlagszahlen und die niedrigere Aktivierungsenergie zeigen, daß die desaktivierende Wirkung des Chlors nicht nur auf einer physikalischen Blockierung aktiver Zentren beruhen kann, vor allem der deutliche Wechsel in der Aktivierungsenergie kann als Hinweis auf eine möglicherweise auftretende Veränderung im mechanistischen Ablauf der Synthese gewertet werden. Dieser Aspekt wird bei der abschließenden Diskussion der Wirkungsweise der Vergiftung (Kapitel 6.4.3) noch einmal aufgegriffen.

Zur Diskussion der Produktverteilung in der Anfahrphase werden nur Meßpunkte mit CO-Umsätzen größer 4 % berücksichtigt, da sonst der Einfluß des Meßfehlers zu groß wird.

Die Entwicklung der Produktverteilung eines vergifteten Kontaktes in der Anfahrphase ist exemplarisch in Abbildung 6.12 dargestellt. Ein Vergleich zu den Ergebnissen eines giftfreien Katalysators ist anhand der Abbildung 6.9 möglich. In Ab-

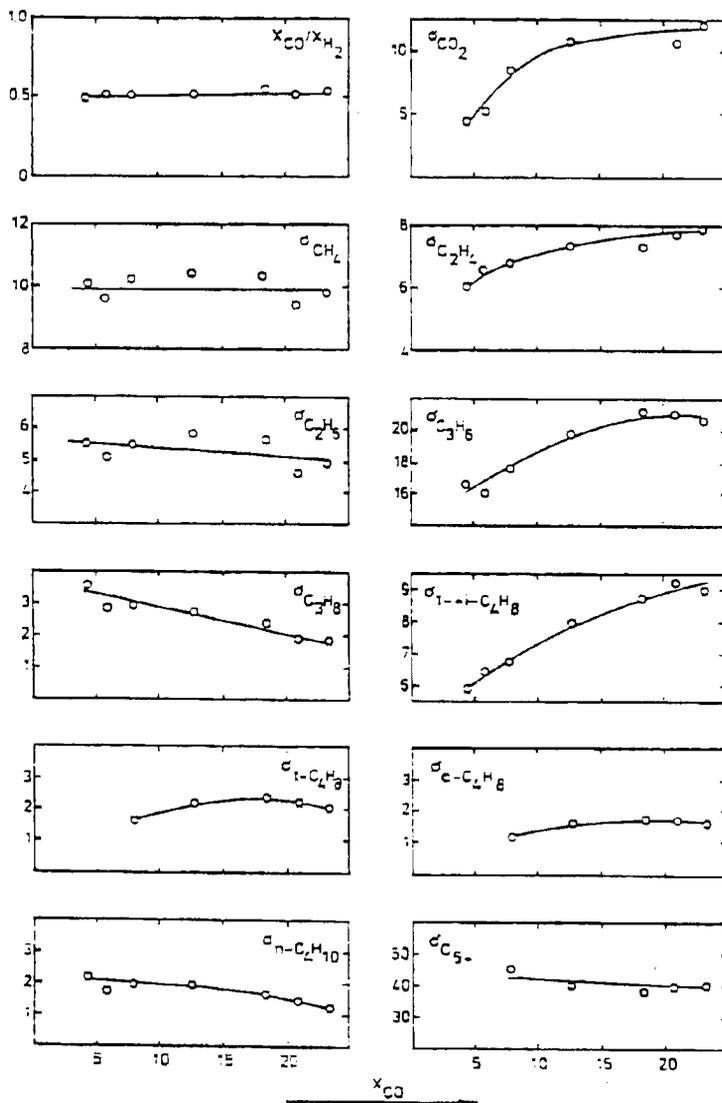


Abbildung 5.12: Entwicklung der Produktverteilung in der Anfangsphase vergifteter Kontakte (Versuch 14)

bildung 6.12 ist zu berücksichtigen, daß sich mit dem CO-Umsatz auch die Temperatur und die Betriebszeit ändern. Im folgenden werden die Entwicklungen der verschiedenen Selektivitäten beim Standardkatalysator und beim vergifteten Kontakt während der Formierung vergleichend diskutiert.

Die Werte für die CO₂-Selektivität steigen im Verlauf der Anfahrphase langsam an, sie bleiben aber erheblich niedriger als bei den giftfreien Katalysatoren. Das Verbrauchsverhältnis CO/H₂ liegt nahe bei 0.5, die Werte nehmen ebenfalls leicht zu. Beide Beobachtungen weisen auf eine weitgehende Unterdrückung der CO-Konvertierung hin, die beim Standardkatalysator am Ende der Anfahrphase bereits nahezu Gleichgewichtswerte erreicht.

Auch die Entwicklung der Werte für das Olefin/Paraffin-Verhältnis und die Isomerenverteilung weicht von entsprechenden Werten beim Standardkatalysator ab. Während dort der steigende Umsatz und die steigende Temperatur in der Formierungsphase den Ablauf der Folgereaktionen (Hydrierung, Isomerisierung) begünstigen und dadurch die Selektivitäten für die 1-Olefine abnehmen und die Werte für die Paraffine und die 2-Olefine ständig zunehmen, sind die Effekte beim vergifteten Katalysator während der Anfahrphase entgegengesetzt. Hier nehmen die Selektivitäten für die 1-Olefine ständig zu, die Paraffinbildung geht zurück und die Werte für die 2-Olefine werden nur geringfügig verändert.

Diese Entwicklung weist Parallelen zum Verhalten eines reduzierten Katalysators auf, der ohne Formierung zur Synthese eingesetzt wird. Auch dort wird (in den ersten 20 Stunden der Synthese, vgl. Tabelle 6.8) wie beim vergifteten Kontakt der Ablauf der Folgereaktionen mit fortschreitender Betriebszeit zurückgedrängt. Diese Beobachtung konnte dort mit der Abnahme der freien Eisenoberfläche korreliert werden. Die Parallelität der Effekte führt zur Vermutung, daß beim vergifteten Kontakt die Eisenoberfläche bis zum Ende der Anfahrphase noch stark abnimmt. Bei giftfreien Kontakten ist dieser Prozeß am Ende der Formierung weitgehend abgeschlossen, so daß die Temperatur und der Umsatz die Entwicklung der Produktverteilung bestimmen.

Die vermutete Abnahme der Eisenoberfläche wird durch die Chemisorptionsmessungen bestätigt. Die Zahl der Adsorptionszentren pro Flächeneinheit für CO, H₂ und C₂H₄ nimmt bei den vergifteten Kontakten über die gesamte Anfahrphase ab. Eine mögliche Erklärung hierfür kann die Unterdrückung der CO-Dissoziation durch die Vergiftung sein (85, 89, 105/). Es ist vorstellbar, daß die Eisenoberfläche in der Anfahrphase des vergifteten Kontaktes dadurch langsamer mit Kohlenstoff (carbidsch, graphitisch /43 - 45, 48, 6F - 71/) belegt wird als beim Standardkatalysator.

Ein weiterer Unterschied im Syntheseverhalten des Standardkatalysators und des mit Chloroform vergifteten Kontaktes ergibt sich bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Kettenlängenverteilung in der Anfahrphase.

Während beim Standardkatalysator die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit im Verlauf der Anfahrphase praktisch konstant bleibt und die C₅₊-Fraktion wegen der steigenden Methanwerte abnimmt, nimmt beim vergifteten Kontakt die Wachstumswahrscheinlichkeit langsam zu (vergl. Tabelle 6.10). Ein signifikanter Einfluß auf die C₅₊-Fraktion ist in diesem Bereich allerdings nicht feststellbar. Weiterhin ist zu beobachten, daß die Methanbildung nicht wie beim giftfreien Kontakt mit der Temperatur ansteigt, sondern etwa konstant bleibt.

Tabelle 6.10: Wachstumsparameter der Schulz-Flory-Verteilung (Anfahrphase, vergiftete Katalysatoren)

Vers.Nr.	T [°C]	X _{CO} [%]	A	W
14	281	7.86	0.918	0.421
	290	12.70	0.788	0.456
	300	18.30	0.606	0.460
	310	20.99	0.691	0.479
	315	23.29	0.735	0.467
37	260	4.94	0.734	0.444
	266	6.48	0.686	0.447
	270	7.36	0.567	0.472
	275	9.01	0.534	0.486
	281	11.64	0.519	0.493

Betrachtet man die Bildung des Methans als ein Maß für die Menge der nach Ponec et al. /40-42/ für den Kettenstart erforderlichen C_1 -Oberflächenspezies, so ergibt sich daraus, daß beim vergifteten Katalysator eine Steigerung der Temperatur den Kettenstart (Bildung der C_1 -Einheit) weniger stark fördert als das Kettenwachstum (W steigt). Dagegen sollte nach dieser Vorstellung beim Standardkontakt die C_1 -Spezies durch höhere Temperaturen begünstigt sein, da hier die Methanselektivität mit der Temperatur deutlich zunimmt.

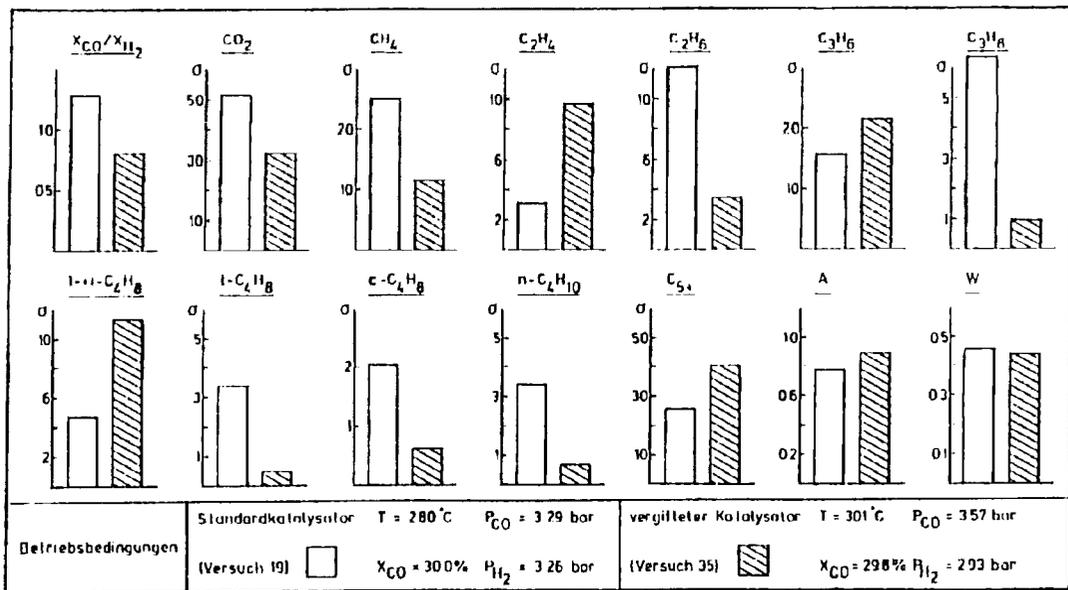
6.4.1.3 Vergleich der Syntheseergebnisse des Standardkatalysators und eines vergifteten Kontaktes in der Synthesephase

Die Auswirkungen der Vergiftung auf die Produktverteilung werden durch Vergleich jeweils eines ausgewählten Meßpunktes eines Standardkatalysators und eines vergifteten Kontaktes verdeutlicht. Es werden Punkte gleichen CO -Umsatzes benutzt. In Abbildung 6.13 sind die Betriebsbedingungen und die Syntheseergebnisse der ausgewählten Meßpunkte gegenübergestellt. Wie in der Anfahrphase ist festzustellen, daß die Konvertierung durch das Katalysatorgift behindert wird. Bei dem vergifteten Kontakt ist das Verbrauchsverhältnis CO/H_2 deutlich kleiner als 1, außerdem ist die CO_2 -Selektivität niedriger als beim Standardkatalysator.

Die Stöchiometrie der Synthese läßt eine maximale Selektivität von 50 % für die CO_2 -Bildung zu, die beim Standardkatalysator erreicht wird. Über die Stöchiometrie kann aus dem Verbrauch an CO und der Bildung von CO_2 die Menge an Reaktionswasser abgeschätzt werden:

$$\dot{n}_{H_2O} = \Delta \dot{n}_{CO} - 2 \dot{n}_{CO_2}$$

Für eine CO_2 -Selektivität von etwa 50 % folgt dann, daß die gebildete Wassermenge gleich null ist. Weiter ergibt sich damit, daß die Konvertierung dann nahe dem Gleichgewicht ist, da unter den Synthesebedingungen das Gleichgewicht weit auf der Seite des CO_2 liegt. Beim vergifteten Kontakt ist unter Verwendung der oben genannten Gleichung eine Abschätzung der Wassermenge möglich. In Tabelle 6.11 sind die Partialdrücke für CO ,



- 147 -

Abbildung 6.13 Einfluss der Vergiftung auf die Produktverteilung, Vergleich zwischen Standardkatalysator und einem vergifteten Katalysator. [Selektivitäten in C-Atom-%, bei Kohlenwasserstoffen bezogen auf den CO-Umsatz zu KW.]

H₂, CO₂ und H₂O sowie die Gleichgewichtsdaten der in Abbildung 6.13 dargestellten Meßpunkte zusammengestellt.

Tabelle 6.11: Daten zum Konvertierungsgleichgewicht (Partialdrücke in bar, Meßpunkte aus Abbildung 6.13)

	T [°C]	P _{CO}	P _{H₂}	P _{CO₂}	P _{H₂O}	K _p	$\frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}$
Standardkat.	280	3.29	3.26	0.724	0.013*	57	-
verg. Kat.	301	3.57	2.93	0.479	0.673**	42	0.57

* berechnet aus P_{CO}, P_{H₂}, P_{CO₂} und K_p

** berechnet nach $\dot{n}_{H_2O} = \Delta \dot{n}_{CO} - 2 \dot{n}_{CO_2}$

Es ergibt sich, daß beim vergifteten Kontakt die Konvertierung noch erheblich vom Gleichgewichtswert abweicht, beim Standardkatalysator folgt aus der hohen CO₂-Selektivität, daß der Gleichgewichtswert erreicht wird.

Die Methanbildung wird durch die Vergiftung erheblich beeinträchtigt. Wie schon erwähnt, kann der Grund hierfür in einer Unterdrückung der dissoziativen CO-Adsorption durch die Vergiftung zu suchen sein, durch die die C₁-Oberflächenspezies nach Ponc gebildet wird.

Die Selektivitäten der Paraffine sind beim vergifteten Kontakt erheblich kleiner als beim Standardkatalysator, die Bildung der 1-Olefine wird dagegen stark begünstigt. Nach dem Reaktionsschema (Abbildung 2.3), das durch die Untersuchung der Umsatzabhängigkeit der Produktverteilung bestätigt wurde, werden die Paraffine zumindest teilweise als Folgeprodukte aus den Olefinen durch Hydrierung gebildet. Die Hydrierung kann aus zwei Gründen am vergifteten Kontakt unterdrückt werden:

- Die Readsorption der Olefine wird erschwert, die Hydrierung an der Katalysatoroberfläche wird dann zurückgedrängt.
- Die Adsorption von H₂ wird erschwert, so daß die Hydrierung der Olefine behindert wird.

Die Adsorptionsmessungen deuten darauf hin, daß die verminderte H_2 -Adsorption der Grund ist. Bei der Adsorption des Äthylens zeigt sich kein Unterschied zwischen dem giftfreien und dem vergifteten Kontakt.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zwischen den Produktverteilungen ergibt sich bei der Isomerenverteilung der C_4 -Olefine. Die Ergebnisse aus Kapitel 6.2 zeigen, daß die 2-Butene teilweise durch Isomerisierung des 1-Butens entstehen. Obwohl beim vergifteten Kontakt höhere 1-Buten-Konzentrationen erreicht werden als beim Standardkatalysator, wird die Folgereaktion der Isomerisierung stark beeinträchtigt, so daß nur geringe Konzentrationen an c- und t-Buten auftreten. Weiter fällt auf, daß beim vergifteten Kontakt das c-Isomer begünstigt wird. In Tabelle 6.12 werden die gemessenen Verhältnisse von 1+i-/2-Buten und t-/c-Buten mit den Gleichgewichtswerten verglichen. Auch diese Daten zeigen deutlich, daß die Doppelbindungsverschiebung am vergifteten Kontakt erheblich behindert ist. Ausgehend vom c-Buten ist auch die Bildung des t-Butens durch Isomerisierung verringert. Beide Effekte zeigen, daß die Isomerisierungsaktivität des Kontaktes durch die Vergiftung herabgesetzt wird. Ein möglicher Grund hierfür könnte eine verringerte adsorptive Wechselwirkung der Olefine mit dem Katalysator sein /19/.

Tabelle 6.12: Gleichgewichtswerte und gemessene Daten für die C_4 -Olefin-Isomerenverteilung (Daten aus Abbildung 6.12)

	gemessen		Gleichgewicht	
	1+i-/2- $C_4^=$	t-/c- $C_4^=$	1+i-/2- $C_4^=$	t-/c- $C_4^=$
Standardkatalysator	0.9	1.6	1.74	1.71
vergifteter Katalysator	10.1	0.8	1.68	1.67

Bei den höhersiedenden Kohlenwasserstoffen ist festzustellen, daß trotz der höheren Temperatur beim vergifteten Kontakt die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit nicht wesentlich verändert wird, die C_5 -Fraktion weist sogar höhere Werte auf als beim Standardkatalysator. Die Ergebnisse werden durch die weiteren Meßreihen bestätigt (vergl. Tabellen A 2, A 3, A 10).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Folgereaktionen Konvertierung, Hydrierung, Isomerisierung durch eine Vergiftung des Katalysators beeinträchtigt werden, die Kettenverlängerung wird dagegen nicht benachteiligt, die Ergebnisse deuten sogar auf eine leichte Begünstigung der höhersiedenden Produkte hin. Die beobachteten Verschiebungen in der Produktverteilung können nicht auf die beim vergifteten Kontakt höhere Synthesetemperatur zurückgeführt werden. Sowohl die Erhöhung des Verhältnisses Olefin/Paraffin als auch die Unterdrückung der Isomerisierung und der Methanbildung bei den vergifteten Kontakten stehen im Gegensatz zu dem in Kapitel 6.2.5 diskutierten Einfluß der Temperatur auf die Produktverteilung. Diese Aussagen werden unter 6.4.3 genutzt, um die Wirkungsweise von Chlor als Katalysatorgift zu diskutieren.

6.4.2 Entwicklung der Aktivität und Selektivität vergifteter Kontakte nach abgeschlossener Formierung

Die Ergebnisse der vor der Reduktion und der während der Synthese mit Chloroform beaufschlagten Katalysatoren werden gemeinsam diskutiert, da die Entwicklung der Daten Obereinstimmungen aufweist.

Der Diskussion der Aktivitäts- und Selektivitätsentwicklung werden Daten, die bei konstanten Betriebsbedingungen (T, R_G) gewonnen wurden, zugrunde gelegt.

Entwicklung der Aktivität

Die Aktivität der vergifteten Kontakte nimmt mit der Betriebszeit zunächst zu. Dies ist vor allem bei höheren Temperaturen der Fall (T > 300 °C). Bei langen Betriebszeiten sind auch Desaktivierungserscheinungen zu beobachten.

Die Untersuchungsergebnisse der Katalysatoren bieten Ansatzmöglichkeiten zur Erklärung des Aktivitätsgewinnes.

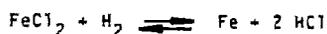
Die BET-Oberfläche nimmt mit steigender Betriebszeit deutlich zu. Die zusätzliche Oberfläche kann zum Aktivitätsgewinn beitragen. Die Vergrößerung der Oberfläche kann aus verschiedenen Prozessen resultieren:

- Die fortgesetzte Ausbildung carbidischer und oxidischer Phasen kann durch eine mechanische Belastung der Katalysatorpellets zur Ausbildung neuer Oberfläche beitragen.

- Die bereits diskutierte mögliche Glättung der Oberfläche durch die Belegung mit Chloriden (vergl. Kapitel 6.4.1.1) kann im Verlauf der Synthese an Wirkung verlieren, da ein Abbau des Chloridgehaltes des Katalysators mit der Betriebszeit wahrscheinlich ist. Die Betriebsbedingungen lassen sowohl eine Umsetzung der Chloride mit Wasserstoff zu HCl zu /93 - 96/ als auch einen Verlust an Chlorid durch Austragung und thermische Zersetzung von FeCl_3 /99/. Die bei längeren Versuchsdauern beobachtete Desaktivierung kann möglicherweise auf die Bildung graphitischen Kohlenstoffs zurückzuführen sein. Diese Vermutung kann durch die Untersuchungsergebnisse jedoch nicht belegt werden.

Das Adsorptionsvermögen für CO und vor allem für H_2 pro Oberflächeneinheit nimmt mit der Betriebszeit zu. Dieser Effekt kann auf den Abbau der Giftmenge mit fortschreitender Zeit zurückgeführt werden. Vorher mit Chlorid belegte Adsorptionszentren werden wieder für die Adsorption der Reaktanden verfügbar.

Die Aktivitätssteigerung wird durch hohe Temperaturen und hohe Wasserstoffpartialdrücke beschleunigt (siehe Versuch 35, Änderung des H_2 -Druckes). Die Abhängigkeit vom H_2 -Druck stimmt mit der von Davis /93 - 96/ beschriebenen Entfernung des Chlorides durch das Gleichgewicht



überein.

Entwicklung der Selektivität

Im folgenden wird untersucht, ob die Veränderungen der Produktverteilung mit steigender Betriebszeit auf den durch die wachsende Aktivität steigenden Umsatz oder einen Wandel im Selektivitätsverhalten des Kontaktes zurückzuführen sind. Hierzu stehen die Ergebnisse aus Kapitel 6.2 zum Einfluß des Umsatzes auf die Produktverteilung zur Verfügung. Außerdem wurde in einem Fall der Durchsatz gegen Ende des Versuches erhöht, um die Umsatzsteigerung, die aus dem Aktivitätsgewinn resultiert, auszugleichen, so daß Werte zur Produktverteilung bei gleichem Umsatz aus verschiedenen Zeiten der Synthesepha-

se zur Beurteilung der Entwicklung herangezogen werden können. In Tabelle 6.13 sind einige ausgewählte Werte dieser Messungen gegenübergestellt:

Tabelle 6.13: Entwicklung der Produktverteilung eines vergifteten Kontaktes mit der Betriebszeit (Versuch 14), $X_{CO} = 25.7\%$, $T = 316\text{ °C}$

t[h]:	$-r_{CO}^*$	CO_2^{**}	$C_2^{\bar{}}/C_2$	$C_3^{\bar{}}/C_3$	$C_4^{\bar{}}/C_4$	$1+i-/2-C_4^{\bar{}}$	$t-/c-C_4^{\bar{}}$
211	1.45×10^{-3}	15.66	2.5	20.0	17.4	5.3	1.0
238	3.05×10^{-3}	16.71	3.0	24.3	19.6	8.9	0.9

* mol/g_{Kat}-h

** Selektivität in C-Atom-%

Die beobachtete Steigerung der CO_2 -Selektivität und der Paraffinselektivitäten im Bereich der C_2 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffe (vergl. Tabelle A 10) können durch den Einfluß des steigenden Umsatzes erklärt werden. Es ist allerdings festzustellen, daß die Auswirkungen des Umsatzes weniger stark ausgeprägt sind als es nach den Aussagen in Kapitel 6.2 zu erwarten war.

Auch die Daten der Tabelle 6.13 zeigen, daß der Aktivitätsgewinn keine Auswirkungen auf die CO_2 -Selektivität sowie die Produktverteilung bei den C_2 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffen hat. Obwohl die Aktivität um etwa einen Faktor 2 gesteigert wurde (vergl. Werte für r_{CO}), sind bei gleichem Umsatz die Abweichungen der jeweiligen angegebenen Wertepaare nicht signifikant, sie liegen innerhalb des Meßfehlers.

Führt man den Aktivitätsgewinn auf den Verlust von Chlor als Katalysatorgift mit der Betriebszeit zurück, so kann aus diesen Beobachtungen erwartet werden, daß die Chlormenge weiter vermindert werden kann, ohne daß der Einfluß der Vergiftung auf die Selektivitäten der C_2 - bis C_4 -Kohlenwasserstoffe wesentlich verändert wird, um so einen Kontakt möglichst hoher Aktivität zu erhalten, der mit guter Selektivität Olefine erzeugt. Einen möglichen Ansatzpunkt für eine solche Optimierung der Giftmenge liefert die folgende Überlegung: Ein Vergleich

der angewandten Giftdosis (vergl. Tabelle 5.4) von ca. 6×10^{-4} bis 2×10^{-3} mol Cl/g_{Kat}, was einer Zahl von etwa 10^{20} bis 10^{21} Atomen Cl pro g_{Kat} entspricht, mit der Zahl der Adsorptionszentren für CO und C₂H₄ eines giftfreien Kontaktes (vergl. Tabelle 5.10), die bei etwa 10^{19} Zentren/g_{Kat} liegt, zeigt, daß die Zahl der Adsorptionszentren um etwa ein bis zwei Größenordnungen niedriger liegt als die Zahl der zur Vergiftung aufgegebenen Cl-Atome. Unter Umständen kann eine Senkung der Cl-Dosis auf einen Wert, der der Zentrenzahl entspricht, bereits einen Schritt in Richtung der Optimierung der Giftdosis bedeuten.

Während die Auswirkungen der Vergiftung auf das Olefin/Paraffin-Verhältnis und die Isomerenverteilung bei einer teilweisen Reaktivierung erhalten bleiben, werden die Methanselektivität und die Kettenlängenverteilung, die, wie schon gezeigt wurde, bei den gewählten Betriebsbedingungen umsatzunabhängig sein sollten, bei der Reaktivierung verändert. Die Selektivitäten für Methan nehmen zu, die C₅₊-Fraktion und die Wachstumswahrscheinlichkeit gehen mit der Betriebszeit zurück (vergl. Tabelle 6.14).

Tabelle 6.14: Abhängigkeit der Methanselektivität und der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit von der Betriebszeit, vergifteter Kontakt, Bereich zunehmender Aktivität (Versuch 35, T= 301 °C)

t [h]	$r_{CO} \times 10^3$ [$\frac{mol}{g_{Kat} \cdot h}$]	P _{CO} [bar]	P _{H₂} [bar]	A	W	C ₅₊ [%]	CH ₄ [%]
225.5	0.94	3.99	3.10	0.648	0.473	42.64	9.35
239.5	1.11	3.90	2.84	0.685	0.469	43.21	9.54
249.5	1.25	3.85	2.94	0.711	0.468	41.41	10.26
260.0	1.30	3.92	3.07	0.803	0.460	38.10	10.76
283.0	1.37	3.93	2.93	0.898	0.448	35.09	12.03
306.5	1.46	3.67	2.95	0.902	0.446	34.81	12.93
330.5	1.56	3.55	2.91	0.990	0.436	33.85	13.14
357.0	1.72	3.57	2.93	0.884	0.439	39.82	11.53

Diese Feststellungen bestätigen die unter 6.4.1.2 getroffenen Vermutungen, wonach eine Vergiftung die Bildung der für den Kettenstart wichtigen C_1 -Spezies behindert ohne daß das Kettenwachstum beeinträchtigt wird. In der Produktverteilung werden die längerkettigen Kohlenwasserstoffe sogar leicht begünstigt. Beim Nachlassen der vergiftenden Wirkung ist die vermehrte Methanbildung ein Hinweis auf eine steigende Konzentration der C_1 -Spezies, das Kettenwachstum wird dann wieder geringer, da eine größere Zahl der gleichzeitig wachsenden Ketten nach dem Mechanismus von Poncic /40-42/ beim Einbau von nicht dissoziiertem CO um das adsorbierte molekulare CO konkurrieren.

6.4.3 Wirkungsweise von Chlor als Katalysatorgift

Zunächst werden die Veränderungen, die sich für den Ablauf der Konvertierungsreaktion ergeben, untersucht. Die Konvertierung hat zwar keine direkten Auswirkungen auf die Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe, sie beeinflusst jedoch die Zusammensetzung des Reaktionsgases, da bei vergifteten Kontakten der Wasserpartialdruck erhöht wird und außerdem das Verhältnis von CO/H₂-Druck im Reaktor vergrößert wird. Daher wird in einem zweiten Abschnitt untersucht, ob die Veränderungen in der Gaszusammensetzung für die Desaktivierung und die Verschiebungen im Produktspektrum verantwortlich sein können. Abschließend werden Aussagen der Literatur zum Mechanismus der Vergiftung von Fischer-Tropsch-Katalysatoren, die im allgemeinen auf Untersuchungen an mit Schwefel vergifteten Kontakten beruhen, auf ihre Anwendbarkeit zur Erklärung der Wirkung von Chlor auf die Aktivität und Selektivität überprüft.

6.4.3.1 Beeinflussung der Konvertierung

Die Konvertierung von CO erfolgt nach Aussagen der Literatur über die Chemisorption von CO, gefolgt von einer Reaktion mit Oberflächen- oder Gittersauerstoff, bei der CO₂ gebildet wird. Die Oberfläche wird dann durch H₂O reoxidiert /134-137/. Geschwindigkeitsbestimmend kann die Chemisorption von CO oder die Reaktion mit dem Oberflächensauerstoff sein.

Die etwas geringere Zahl der Adsorptionszentren für CO bei den vergifteten Kontakten erscheint nicht ausreichend, um die starke Behinderung der Konvertierung zu erklären.

Die Belegung der Katalysatoroberfläche mit Chloriden kann die Verfügbarkeit von Oberflächensauerstoff verringern. Dies ist eine mögliche Erklärung für die Wirkung der Vergiftung auf die Konvertierung, da diese Reaktion die Möglichkeit eines Wechsels zwischen Oxidation und Reduktion der Katalysatoroberfläche voraussetzt.

Es wurde bereits gezeigt, daß die Austragung des Katalysatorgiftes durch die Umsetzung mit Wasserstoff (nach Davis) sehr langsam verläuft, die resultierenden Aktivitätsgewinne werden nur im Verlauf von Stunden bis Tagen deutlich. Daraus kann gefolgert werden, daß die Belegung der Eisenoberfläche mit Chlorid so stabil ist, daß nur wenig Oberflächenoxid gebildet wird und daher ein Wechsel zwischen Oxidation und Reduktion des Eisens nur in geringem Maße möglich ist.

6.4.3.2 Auswirkungen der veränderten Gaszusammensetzung auf Aktivität und Selektivität

Die Veränderung der Gaszusammensetzung im Reaktor an vergifteten Kontakten durch die Unterdrückung der Konvertierung ist durch einige typische Werte bereits in Tabelle 6.11 dokumentiert.

Wegen des meist kleinen Umsatzes bei den vergifteten Kontakten sind auch die Änderungen der Partialdrücke von CO und H₂ gegenüber dem Standardkatalysator nicht sehr groß. Ein deutlicherer Unterschied ergibt sich zwischen den beiden Werten für den Wasserpartialdruck, der beim vergifteten Kontakt erheblich höher ist.

Ein erhöhter Wasserpartialdruck kann durch Oxidation der Oberfläche oder eine konkurrierende Adsorption von H₂O mit den Reaktanden zu einer Desaktivierung beitragen /48, 87/.

Ein starker Einfluß der Oxidation der Oberfläche ist vermutlich auszuschließen, da, wie unter 6.4.3.1 bereits gezeigt wurde, die Belegung des Katalysators mit Chlorid die Oxidation der Oberfläche und so auch den Ablauf der Konvertierung einschränkt.

Ein Beitrag der konkurrierenden Adsorption von Wasser mit den Reaktanden zur Desaktivierung ist denkbar. Dies kann jedoch nicht der einzige Grund sein, da die Adsorptionsuntersuchungen zeigen, daß auch in wasserfreien Systemen die Adsorption von CO und vor allem von H₂ an vergifteten Katalysatoren beeinträchtigt ist. Außerdem ist nicht zu erwarten, daß ein einfaches physikalisches Blockieren von Zentren durch H₂O die beobachteten starken Veränderungen in der Produktverteilung bewirken kann.

Auch aus der Literatur sind keine gesicherten Aussagen zum Einfluß des H₂O-Partialdruckes auf die Produktverteilung erhältlich.

Das Verhältnis P_{CO}/P_{H_2} im Reaktor wird, ausgehend vom gleichen Synthesegas, bei Benutzung eines vergifteten Kontaktes gegenüber dem Betrieb unter Verwendung des Standardkatalysators nur wenig verschoben, da im allgemeinen bei niedrigen CO-Unsätzen ($X_{CO} < 30-40\%$) gearbeitet wurde. Von daher ist nicht zu erwarten, daß die außerordentlich starken Verschiebungen in der Produktverteilung auf die Absenkung des H₂-Partialdruckes bei der Synthese an vergifteten Katalysatoren gegenüber dem Standardkatalysator zurückzuführen sind. Dennoch wurde durch Veränderung der Synthesegaszusammensetzung überprüft, ob eine Erhöhung des H₂-Partialdruckes bei gleichzeitiger Senkung des CO-Druckes und damit des Verhältnisses P_{CO}/P_{H_2} , das an einem vergifteten Kontakt erhaltene Produktspektrum in²der Weise verschiebt, daß etwa die Ergebnisse eines giftfreien Katalysators erreicht werden.

Die Betriebsbedingungen der entsprechenden Untersuchungen und deren Ergebnisse sind in Abbildung 6.13 dargestellt.

Die Senkung der CO₂-Selektivität beim Übergang zum wasserstoffreichen Synthesegas ist auf die Erhöhung des H₂-Druckes und die entsprechende Senkung des CO-Druckes zurückzuführen. Wie Tabelle 6.15 zeigt, werden beim vergifteten Kontakt bei beiden Synthe-

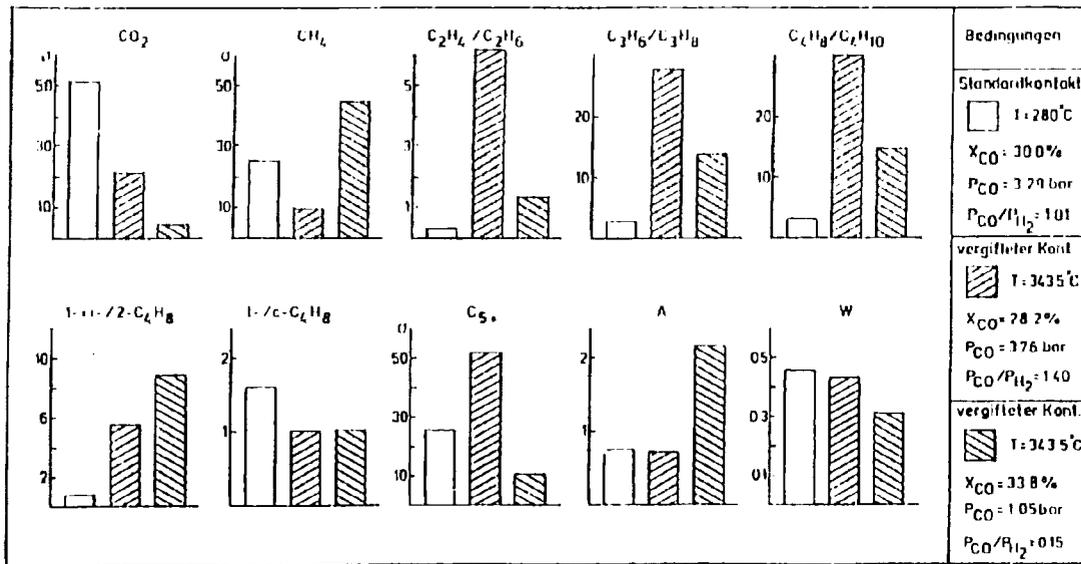


Abbildung 5.14. Einfluss des Partialdruckverhältnisses P_{CO}/P_{H_2} auf die Produktverteilung vergifteter Kontakte

segaszusammensetzung die Gleichgewichtswerte für H₂O und CO₂ bei weitem nicht erreicht.

Tabelle 6.15: Einfluß der Gaszusammensetzung auf die Konvertierung (Partialdrücke in bar, Versuch 35, T= 343.5 °C)

Katalysator	P _{CO}	P _{H₂}	P _{CO₂}	P _{H₂O}	K _p	$\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}$	
vergiftet	3.75	2.68	0.316	0.819*	22	0.27	
vergiftet	1.05	7.12	0.022	0.436*	22	0.34	

* berechnet nach $\dot{n}_{H_2O} = \Delta \dot{n}_{CO} - 2 \dot{n}_{CO_2}$

Bei der veränderten Synthesegaszusammensetzung wird durch den sehr niedrigen CO-Partialdruck und den hohen H₂-Druck die Kettenlängenverteilung wesentlich verändert. Dies geht in Abbildung 6.13 vor allem aus der sehr hohen Methanselektivität und der geringen Wachstumswahrscheinlichkeit hervor. Diese Ergebnisse werden daher nicht in der Diskussion der Wirkung von Chlor als Katalysatorgift einbezogen.

Wesentlicher ist die Betrachtung des Olefin/Paraffin-Verhältnisses und der Isomerenverteilung der C₄-Olefine.

Das Verhältnis Olefin/Paraffin wird durch den erhöhten Wasserstoffpartialdruck zugunsten der Paraffine verschoben. Die in Abbildung 6.14 dargestellten Ergebnisse zeigen aber, daß eine Senkung des Verhältnisses P_{CO}/P_{H₂} um etwa 90 % (von 1.4 auf 0.15) beim vergifteten Kontakt H₂ einen deutlich geringeren Einfluß auf die Quotienten Olefin/Paraffinselektivität hat, als eine Verschiebung des Partialdruckverhältnisses von 1.01 auf 1.4 beim Übergang von chlorfreien zu vergifteten Kontakten.

Auch die Daten zur Doppelbindungsverschiebung und zur cis-trans-Isomerisierung bei den C₄-Olefinen zeigen, daß im wesentlichen die direkte Wirkung der Vergiftung und nicht der sekundäre Effekt der Veränderung der Gaszusammensetzung die Produktverteilung bestimmt, da auch bei erhöhtem H₂-Druck die

Bildung der 1-Olefine stark begünstigt bleibt und das Verhältnis c-/t-Buten weiterhin zugunsten des c-Butens verschoben ist.

Die Unterdrückung der Folgereaktionen Hydrierung und Isomerisierung kann daher auf eine direkte Wirkung des Katalysatorgiftes zurückgeführt werden. Die Veränderung des Partialdruckverhältnisses CO/H_2 nimmt auf diese Reaktionen nur in untergeordnetem Maße Einfluß.

6.4.3.3 Zum Mechanismus der Vergiftung von Fischer-Tropsch-Kontakten

Die bekannt gewordenen Überlegungen zur Wirkungsweise der Vergiftung eines Fischer-Tropsch-Kontaktes sind zum Teil widersprüchlich (vgl. Kapitel 2.4). Unter Berücksichtigung der eigenen und der Literaturergebnisse wird im folgenden ein Erklärungsversuch über den Einfluß der Vergiftung auf Aktivität und Selektivität vorgetragen.

Barrault et al. /19/ sowie Hammer und Mitarbeiter /97/ führen die verstärkte Bildung der kurzkettigen Olefine auf eine Verringerung der Adsorptionsneigung des Katalysators für Olefine zurück. Die durchgeführten Adsorptionsmessungen mit Äthylen können diese Vermutung hinsichtlich der zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze nicht bestätigen; ihre Zahl pro Oberflächeneinheit stimmt bei giftfreien und mit CHCl_3 behandelten Kontakten nahezu überein. Möglich wäre jedoch, daß die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens durch die Chlorbeaufschlagung abnimmt, hierzu liefern die Ergebnisse der Syntheseversuche einige Hinweise.

- Die Steigerung des Olefinanteils der Produkte könnte zumindest teilweise auf eine Schwächung der adsorptiven Bindung der Olefine zurückzuführen sein, die zur Senkung der Hydrieraktivität führen könnte.
- Die Doppelbindungsisomerisierung und die cis-trans-Isomerisierung laufen bei vergifteten Kontakten nur in geringen Maße ab, so daß die C_4 -Olefinfraktion ganz überwiegend 1-Buten enthält. Die bereits dargestellten Untersuchungen zeigten, daß die 2-Olefine zumindest teilweise Folgeprodukte der 1-Olefine sind. Die Unterdrückung der Isomeri-

sierung kann dann als Folge der eingeschränkten Readsorption der Olefine interpretiert werden. Aus dem gleichen Grund wird die Bildung von ϵ -Buten beim vergifteten Kontakt gegenüber dem τ -Buten begünstigt.

Untersuchungen der CO-Adsorption an mit Schwefel vergiftete Eisenoberflächen von Kishi und Roberts /85/ sowie von Rhodin und Bruckner /105/ zeigten, daß die CO-Dissoziation behindert wird. Die Untersuchungen wurden bei Drücken von etwa 10^{-6} Torr durchgeführt. Die eigenen Adsorptionsmessungen weisen auf eine leichte Einschränkung der CO-Adsorption hin. Eine Unterscheidung zwischen molekularer und dissoziativer Adsorption ist dabei nicht möglich. Eine Auswertung der Synteseergebnisse ergibt einige Hinweise, die für eine Behinderung der CO-Dissoziation bei vergifteten Kontakten sprechen.

- Die Methanselektivität wird durch die Vergiftung gesenkt. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die CO-Dissoziation zurückgedrängt wird, da hierdurch die Ausbildung der C_1 -Säure (nach Ponec) eingeschränkt wird. Auch steigende Temperaturen, die die Spaltung von CO im allgemeinen begünstigen, haben bei den vergifteten Kontakten keine Wirkung auf die Selektivität von CH_4 .
- Die vergifteten Kontakte weisen trotz hoher Betriebstemperaturen (meist $T > 300$ °C) eine gute Langzeitstabilität. Da ein Zerfall der Kontakte meist auf Kohlenstoffabscheidung zurückzuführen ist, spricht auch dieses Ergebnis für eine Unterdrückung der kohlenstoffliefernden CO-Dissoziation.
- Der Einfluß der Vergiftung auf die Kettenlängenverteilung (Begünstigung der C_{5+} -Fraktion) kann auf der Grundlage von Ponec et al. /40-42/ beschriebenen Mechanismus' der Fischer-Tropsch-Synthese erklärt werden. Danach wird der Kettenstart durch Bildung eines Oberflächenkomplexes durch eine Vergiftung mit Schwefel behindert, da wegen der eingeschränkten CO-Dissoziation die Zahl der carbidischen Oberflächenkomplexe, von denen ausgehend der Kettenaufbau erfolgt, verringert ist. Dies führt zunächst zur Desaktivierung. Durch die geringere Zahl der wachsenden Ketten in:

zur Verfügung stehende Menge an nicht dissoziiertem CO, das durch Insertion die Kettenverlängerung bewirkt, pro Kette hoch, so daß der Kettenaufbau begünstigt wird. Dies stimmt mit dem Ergebnis der CO-Adsorptionsmessungen überein, wonach die Vergiftung nur eine leichte Verringerung der CO-Adsorption bewirkt.

Eine andere Gruppe von Autoren /89, 100, 101/ führt die Kettenverlängerung auf eine starke Behinderung der H₂-Adsorption durch ein physikalisches Blockieren von Zentren zurück. Sie beobachteten auch bei einer mit Schwefel vergifteten Eisenträgerkontakt eine Kohlenstoffabscheidung. Die Kettenverlängerung wird danach durch die eingeschränkte Hydrierung der Oberflächenkomplexe zu desorbierbaren Produkten erklärt. Die geringe Verfügbarkeit von Wasserstoff würde auch die begünstigte Bildung von Olefinen erklären. Diese Interpretation steht aber zumindest teilweise im Gegensatz zu den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnissen.

Zum einen sprechen eine Reihe von Beobachtungen für eine Unterdrückung der CO-Dissoziation. Zum anderen wäre bei einer einfachen physikalischen Blockierung von Zentren die beobachtete Verringerung der Aktivierungsenergie nicht zu erklären. Der Wechsel in der Aktivierungsenergie macht vielmehr eine Veränderung im Ablauf der Reaktion, wie sie durch eine Behinderung der CO-Dissoziation eintreten würde, wahrscheinlich.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die oben beschriebenen Ergebnisse es wahrscheinlich machen, daß die Desaktivierung durch Chlor wesentlich auf einer Behinderung der CO-Dissoziation beruht. Ein weiterer Effekt ist eine oberflächenverringende Wirkung des Chlors.

Die Wirkung der Vergiftung kann ebenfalls durch die verminderte CO-Dissoziation erklärt werden. Die Begünstigung der 1-Olefine gegenüber den Paraffinen und den 2-Isomeren kann auf eine verminderte Adsorptionsfähigkeit für die Olefine zurückzuführen sein, wobei ein Einfluß der verringerten H₂-Adsorption auf die Bildung der hydrierten Produkte nicht auszuschließen ist.

6.5 Schlußfolgerungen und Ausblick

Wie in der Einleitung erwähnt, ist ein Ziel einer modifizierten Fischer-Tropsch-Synthese die Herstellung kurzkettiger Olefine mit hoher Selektivität. Vor diesem Hintergrund befaßt sich die vorliegende Arbeit - bei einem vorgegebenen Katalysatorsystem auf der Basis Fe-V mit entsprechenden Eigenschaften - mit den folgenden Punkten:

- Einfluß der Vorbehandlung (Reduktion, Bedingungen der Formierung) auf Aktivität, Selektivität und Stabilität des Katalysators
- Langzeitverhalten des Katalysators
- Einfluß einer selektiven Vergiftung auf die Synthese, wobei auch Überlegungen zum Mechanismus der Vergiftung angestellt werden.

Einfluß der Vorbehandlung auf Aktivität, Selektivität und Stabilität des Katalysators

Das Selektivitätsverhalten des Kontaktes wird durch den Wasserstoffdruck bei der Reduktion und die Geschwindigkeit der Temperatursteigerung in der Anfahrphase nicht beeinflußt. Auch das Weglassen der Anfahrprozedur wirkt sich nicht auf die Selektivitäten aus.

Auch die Aktivität der verschiedenen Katalysatortypen stimmt in etwa überein. Eine Ausnahme bildet der Katalysator, der bei höherem H_2 -Druck reduziert wurde (4 bar, Katalysatortyp B), der eine höhere Aktivität aufweist.

Die für die Durchführung einer technischen Synthese sehr wichtige mechanische Stabilität des Kontaktes wird stark durch den Ablauf der Anfahrprozedur bestimmt. Eine Verkürzung der Anfahrphase durch ein beschleunigtes Temperaturprogramm oder das Weglassen der Anfahrprozedur führen zu einem vorzeitigen Zerfall der Katalysatorpellets.

Die Bedingungen der Vorbehandlung des Katalysators für eine technische Synthese müssen vor dem Hintergrund der oben genannten Ergebnisse in der Weise optimiert werden, daß ein Ka-

Katalysator hoher Aktivität und hoher mechanischer Stabilität erhalten wird. Ein Beitrag dazu kann die Erhöhung des Reduktionsgrades durch Steigerung des Reduktionsdruckes sein, sowie die Durchführung der Formierung mit einer geringen Aufheizrate, um durch eine allmähliche Veränderung der Katalysatorzusammensetzung eine mechanische Belastung der Pellets zu vermeiden.

Langzeitverhalten des Katalysators

Der Katalysator durchläuft zeitlich unter Synthesebedingungen unterschiedliche Aktivitätsniveaus, deren Auftreten zum Teil mit einem allmählichen Zerfall des Katalysators - vermutlich durch Kohlenstoffabscheidung - verbunden ist. Bezüglich der Entwicklung der Selektivität wurde festgestellt, daß im Laufe der Betriebszeit ein stationärer Zustand des Katalysators in Hinblick auf die Produktion von Olefinen und Paraffinen erreicht wird. In diesem Zustand ist die Hydrieraktivität des Kontaktes relativ gering. Vermutlich ist dieser Effekt auf die Einstellung einer etwa konstanten niedrigen Konzentration an metallischem Eisen in der Katalysatoroberfläche zurückzuführen.

Einfluß einer selektiven Vergiftung auf die Synthese

Die selektive Vergiftung von Fischer-Tropsch-Kontakten durch Chlor führt zu einer Beeinflussung des Produktspektrums zugunsten der 1-Olefine. Ein weiterer Effekt der Vergiftung ist, daß offensichtlich die Kohlenstoffabscheidung, die über die CO-Dissoziation erfolgt, zurückgedrängt wird. Bei einer technischen Synthese müßten allerdings höhere Betriebstemperaturen in Kauf genommen werden, um trotz der durch die Vergiftung bedingten niedrigen Aktivität des Kontaktes gleich hohe Raumzeit-Ausbeuten an Produkten wie bei giftfreien Kontakten zu erhalten.

Die Untersuchungen lassen erwarten, daß eine Optimierung der Giftmenge möglich ist. Eine teilweise Reaktivierung eines vergifteten Kontaktes hinsichtlich der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit blieb ohne Einfluß auf die Auswirkungen der Vergiftung auf die Produktverteilung. Die Synthese der 1-Olefine blieb weiterhin stark begünstigt. Steigender Umsatz wirkte sich in

der zu erwartenden Weise (siehe Kapitel 6.2) auf die Produktverteilung aus, der Effekt des Umsatzes war jedoch nicht so deutlich wie bei giftfreien Kontakten ausgeprägt. Bei einer Optimierung der Giftmenge sollte die Herstellung eines Kontaktes relativ hoher Aktivität bei einer Erhaltung der Wirkung auf die Produktverteilung möglich sein. Unter Umständen kann eine Senkung der Cl-Dosis auf einen Wert, der der Zentrenzahl für die CO- und C₂H₄-Adsorption entspricht, bereits einen Schritt in Richtung der Optimierung der Giftmenge bedeuten. Für einen technischen Prozeß wäre es weiterhin wichtig, einen stationären Zustand der Vergiftung zu erreichen, das heißt, die mit dem Produktstrom ausgetragene Giftmenge sollte durch eine entsprechende Konzentration an Chlor beziehungsweise an Chlorkohlenwasserstoff im Frischgas ersetzt werden.

Die Überlegungen zum Mechanismus der Vergiftung müßten durch weitere Untersuchungen ergänzt und gestützt werden. Hier scheint es vor allem erforderlich, durch Messungen der Adsorptionswärmen für Reaktanden und Produkte den Einfluß der Vergiftung auf das Adsorptionsverhalten zu untersuchen. Eine genaue Charakterisierung der Kontaktfläche durch oberflächenspezifische spektroskopische Verfahren kann ebenfalls einen Beitrag zum Verständnis des Mechanismus der Vergiftung leisten. Weiterhin erscheint es erforderlich, den Einfluß des Wasserpartialdruckes, der durch die Vergiftung erheblich gesteigert wird, auf die Produktverteilung zu untersuchen, da aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit und der Literatur hierzu keine gesicherten Aussagen möglich sind.

Literaturverzeichnis

1. F. Fischer, H. Tropsch, DRP, 484337, (1925)
2. F. Fischer, H. Tropsch, Brennst. Chem., 7, 97, (1926)
3. C.D. Frohning, M. Baerns, H. Kölbel u. a., "Stand und Entwicklungsmöglichkeiten der Fischer-Tropsch-Synthese zur Erzeugung von Chemiegrundstoffen und Chemierohstoffen", ZLDI, Dtsch. Forsch. Vers. Luft-Raumf., München, (1977)
4. J. Schulze, "Wirtschaftliche Möglichkeiten der Gewinnung von Chemierohstoffen aus Kohle", in J. Falbe (Hrsg.), "Chemierohstoffe aus Kohle", G. Thieme, Stuttgart, (1977)
5. J. Schulze, Chem.-Ing.-Techn., 46, 925, 976, (1974)
6. H. Schulz, J. H. Cronje, in "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie", Bd. 14, S. 329, 4. Auflage, Weinheim, (1977)
7. C. D. Frohning, H. Kölbel, M. Ralek, W. Rottig, F. Schnur, H. Schulz, "Fischer-Tropsch-Synthese", in J. Falbe (Hrsg.), "Chemierohstoffe aus Kohle", G. Thieme, Stuttgart, (1977)
8. M. J. Baird, R. R. Schehl, W. P. Haynes, J. T. Cobb, Ind.Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19, 175, (1980)
9. R. Kühn, M. Elstner, Erdöl und Kohle, Erdgas und Petrochemie, 30, 117, (1977)
10. R. B. Anderson, in P. H. Emmett (Ed.), "Catalysis", Bd. IV, Reinhold, New York, (1956)
11. R. B. Anderson, U.S. Bureau of Mines Bull., 614, (1964)
12. E. Christoffel, I. Surjo, M. Baerns, Chem. Zeitg., 102, 19, (1978)
13. B. Büssemeier, C. D. Frohning, B. Cornils, Hydrocarbon Processing, 55 (11), 105, (1976)
14. G. Bub, M. Baerns, B. Büssemeier, C. Frohning, Chem. Eng. Sci., 35, 348, (1980)
15. B. Büssemeier, C. D. Frohning, G. Horn, W. Klug, DOS, 2518964.4, (1975)
16. H. Kölbel, K. D. Tillmetz, DOS, 2507647, (1975)

17. H. Kölbl, M. Ralek, K. D. Tillmetz, 13th Intersoc., Energy Conv. Eng. Conf., (1978), 482
18. D. Kitzelmann, W. Vielstich, T. Dittrich, Chem.-Ing.-Techn., 49, 463, (1977)
19. J. Barrault, J. C. Menezo, R. Maurel, Bull. Soc. Chim. France, (1980), I-281
20. R. J. Madon, H. Shaw, Catal. Rev. Sci. Eng., 15, 69, (1977)
21. H. Pichler, H. Schulz, Chem.-Ing.-Techn., 42, 1162, (1970)
22. H. Schulz, Erdöl und Kohle, Erdgas und Petrochemie, 30, 123, (1977)
23. H. Schulz, A. Zein el Deen, Fuel. Proc. Techn., 1, 31, 45, (1977)
24. H. Pichler, H. Schulz, B. Rao, Justus Liebigs Ann. d. Chemie, 719, 61, (1968)
25. H. Schulz, B. Rao, M. Elstner, Erdöl und Kohle, Erdgas und Petrochemie, 23, 651, (1970)
26. H. H. Storch, N. Golubic, R. B. Anderson, "The Fischer-Tropsch and Related Synthesis", J. Wiley & Sons, New York, (1951)
27. R. B. Anderson, L. J. E. Hofer, H. H. Storch, Chem.-Ing.-Techn., 30, 560, (1958)
28. H. Kölbl, E. Ruschenburg, Brennst. Chem., 35, 161, (1954)
29. H. Kölbl, G. Patzschke, H. Hammer, Brennst. Chem., 47, 4, (1966)
30. H. Kölbl, K. D. Tillmetz, J. Catal., 34, 307, (1974)
31. H. Kölbl, H. Roberg, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 81, 634 (1977)
32. F. Fischer, H. Tropsch, Chem. Ber., 59, 832, 836, (1926)
33. S. R. Craxford, E. K. Rideal, J. Chem. Soc., (1939), 1604
34. J. G. McCarty, H. Wise, J. Catal., 57, 406, (1979)
35. P. R. Wentrcek, B. J. Wood, H. Wise, J. Catal., 43, 363, (1976)
36. H. Matsumoto, C. O. Bennett, J. Catal., 53, 331, (1978)
37. J. A. Rabo, A. P. Risch, M. L. Poutsma, J. Catal., 53, 295, (1978)
38. J. W. A. Sachtler, J. M. Kool, V. Ponec, J. Catal., 56, 284 (1979)
39. P. Biloen, J. N. Helle, W. M. R. Sachtler, J. Catal., 58, 95, (1979)

40. V. Ponec, *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 18, 151, (1978)
41. W. A. van Barneveld, V. Ponec, *J. Catal.*, 51, 426, (1978)
42. V. Ponec, W.A. van Barneveld, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 18, 268, (1979)
43. G. Broden, G. Gafner, H. P. Bonzel, *Surf.Sci.*, 84, 295, (1979)
44. H. J. Krebs, H. P. Bonzel, G. Gafner, *Surf.Sci.*, 88, 269, (1979)
45. H. P. Bonzel, H. J. Krebs, *Surf. Sci.*, 91, 499, (1980)
46. H. H. Nijs, P. A. Jacobs, *J. Catal.*, 66, 401, (1980)
47. W. K. Hall, R. J. Kokes, P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1027, (1960)
48. J. P. Raymond, P. Meriaudeau, B. Pommier, C. O. Bennett, *J. Catal.*, 64, 163, (1980)
49. W. K. Hall, W. H. Tarn, R. B. Anderson, *J. Phys. Chem.*, 56, 688, (1952)
50. K. C. Stein, G. P. Thompson, R. B. Anderson, *J. Phys. Chem.*, 61, 928, (1957)
51. V. M. Akimov, A. L. Klyachko-Gurbich, A. M. Rubinshtein, Yu.N.Simulin, A. A. Slinkin, R. T. Semina, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem.*, (1963), 2035
52. J. F. Shultz, M. Abelson, K. C. Stein, R. B. Anderson, *J. Phys. Chem.*, 63, 496, (1959)
53. A. Zein el Deen, J. Jacobs, M. Baerns, *ACS Symp. Ser.*, 65, 26, (1978)
54. L. J. E. Hofer, in P. H. Emmett (Ed.), "Catalysis", Bd. IV, 373, Reinhold, New York, (1956)
55. H. Kölbl, P. Ackermann, E. Ruschenburg, R. Langheim, F. Engelhardt, *Chem.-Ing.-Techn.*, 23, 183, (1951)
56. H. Kölbl, H. Giehring, *Brennst. Chem.*, 44, 369, (1963)
57. R. B. Anderson, L. J. E. Hofer, E. M. Cohn, B. Seligman, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 944, (1951)
58. J. F. Shultz, B. Seligman, L. Shaw, R. B. Anderson, *Ind.Eng. Chem.*, 44, 397, (1952)
59. J. F. Shultz, F. S. Karn, J. Bayer, R. B. Anderson, *J. Catal.*, 2, 200, (1963)
60. O.G. Malan, J. D. Louw, L.C. Ferreira, *Brennst. Chem.*, 42, 209, (1961)

61. Yu.S. Kagan, A. N. Bashkirov, Yu. B. Kryukov, S. M. Loktev, N.A. Orlova, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem., (1958), 1231
62. Yu. B. Kagan, A. Ya. Rozovskii, Yu. B. Kryukov, Kin. Catal., 2, 49, (1961)
63. K. M. Sancier, W. E. Isakson, H. Wise, Symp. Adv. Fischer-Tropsch-Chemistry, Div. Petr. Chem., ACS, Anaheim Meeting, (1978), 545
64. H.P. Bonzel, Surf. Sci., 68, 236, (1977)
65. J. A. Dumesie, H. Topsos, Adv. Catal., 26, 121, (1977)
66. G. M. Hercules, Anal. Chem., 50, 734 A, (1978)
67. P. B. Weisz, W. P. Karn, J. Phys. Chem., 65, 417, (1961)
68. J. A. Amelse, J. B. Butt, L. H. Schwartz, J. Phys. Chem., 82, 558, (1978)
69. E. E. Unmuth, L. H. Schwartz, J. B. Butt, J. Catal., 63, 404, (1980)
70. G. P. Raupp, W. N. Delgass, J. Catal., 58, 348, 361, (1979)
71. G. L. Ott, T. Fleisch, W. N. Delgass, J. Catal., 65, 253, (1980)
72. D. J. Dwyer, G. A. Somorjai, J. Catal., 52, 291, (1978)
73. G. Lohrengel, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, (1980)
74. H. Pichler, Adv. Catal., 4, 271, (1952)
75. F. Fischer, H. Pichler, Brennst. Chem., 20, 41, (1939)
76. E. F. G. Herington, L. A. Woodward, Trans. Faraday Soc., 35, 958, (1939)
77. C. C. Hall, S. L. Smith, J. Soc. Chem. Ind., (London), 65, 128, (1946)
78. C. C. Hall, S. L. Smith, J. Inst. Petroleum, 33, 439, (1947)
79. A. Zein el Deen, J. Jacobs, M. Baerns, Germ.Chem. Eng., 3, 139, (1979)
80. H. Pichler, H. Merkel, U.S. Bureau of Mines, Techn. Paper, 718, (1949)
81. M. E. Dry, T. Shingles, C. S. van H. Botha, J. Catal., 17, 341, (1970)
82. M. E. Dry, T. Shingles, L. J. Boshoff, C. S. van H. Botha, J. Catal., 17, 347, (1970)
83. M. E. Dry, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 15, 282, (1976)

84. M. E. Dry, Hydrocarbon Processing, 59 (2), 92, (1980)
85. K. Kisni, M. W. Roberts, J. Chem. Soc., Faraday Trans. (I), (1975), 1715
86. E. Miyazaki, J. Catal., 65, 84, (1980)
87. H. Kölbl, F. Engelhardt, Erdöl und Kohle, Erdgas und Petrochemie, 3, 529, (1950)
88. S. Schechter, H. Wise, J. Phys. Chem., 83, 2107, (1979)
89. C. H. Bartholomew, J. R. Katzer, in B. Delmon, G. F. Froment (Ed's), "Catalyst Deactivation", S. 375, Elsevier Scientific Publishing Company, (1980)
90. F. Fischer, H. Tropsch, Ges. Abh. Kenntn. Kohle, 10, 406, (1930)
91. L. J. E. Hofer, W. C. Peebles, W. E. Dieter, J. Am. Chem. Soc., 68, 1953, (1946)
92. L. J. E. Hofer, R. B. Anderson, W. C. Peebles, K. C. Stein, J. Phys., Colloid. Chem., 55, 1201, (1951)
93. H. G. Davis, T. P. Wilson, Brit. Pat., 684130 (1952)
94. H. G. Davis, T. P. Wilson, A. N. Kurtz, Brit. Pat. 727833, (1955)
95. H. G. Davis, T. P. Wilson, U.S. Pat., 2717259, (1955)
96. H. G. Davis, T. P. Wilson, A. N. Kurtz, U.S. Pat., 2717260, (1955)
97. H. Hammer, D. Bittner, Erdöl und Kohle, Erdgas und Petrochemie, 31, 369, (1978)
98. M.T.S. Ichikawa, S. Naito, K. Kawase, T. Kondo, K. Saganihara, Dr. Pat., 2149161, (1975)
99. E. Kikuchi, T. Ino, Y. Morita, J. Catal., 57, 27, (1979)
100. P. K. Agrawal, W. D. Fitzharris, J. R. Katzer, in B. Delmon, G. F. Froment (Ed's), "Catalyst Deactivation", S. 179, Elsevier Scientific Publishing Company, (1980)
101. D. C. Gardner, C. H. Bartholomew, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 20, 80, (1981)
102. E. Kh. Enikeev, A. V. Krylova, Kin. Catal., 3, 116, (1962)
103. M. E. Dry, G. J. Oosthuizen, J. Catal., 11, 18, (1968)
104. G. Blyholder, J. Phys. Chem., 68, 2772, (1964)
105. T. N. Rhodin, C. F. Bruckner, Solid State Commun., 23, 275, (1977)

106. S. J. Gregg, K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London - New York (1967)
107. R. Haul, G. Dümogen, Chem.-Ing.-Techn., 35, 586, (1963)
108. R. Kaiser, "Chromatographie in der Gasphase", Bd. 3, Teil 2, Bibliographisches Institut, Mannheim/Zürich, 2. Aufl., (1969)
109. E. Kreyszig, "Statistische Methoden und ihre Anwendungen", S. 333, 6. Aufl., Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen (1975)
110. J. M. Berty, Chem. Eng. Prog., 79, 78, (1974)
111. W. Bresser, Dissertation, Ruhr Universität Bochum, (1981)
112. P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc., 59, 1277, (1936)
113. G.V. Schulz, Z. Phys. Chem., B-43, 25, (1939)
114. G. Henrici-Olivé, S. Olivé, "Polymerisation", Verlag Chemie, (1969)
115. G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Angew. Chem., 88, 144, (1976)
116. R. B. Anderson, J. Catal., 55, 114, (1978)
117. U. Tanger, Diplomarbeit, Ruhr Universität Bochum, (1980)
118. K. D. Tilmetz, Chem.-Ing.-Techn., 48, 1065, (1976)
119. API 44 Tables, "Selected Values of Hydrocarbons and Related Compounds, Vol. VI, American Petroleum Institute
120. G. Wedler, D. Borgmann, J. Catal., 44, 139, (1976)
121. P. Fireman, E. G. Portner, J. Phys. Chem., 8, (1904), 503
122. d'Ans: Lax, "Taschenbuch für Chemiker und Physiker", 3. Aufl., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1967)
123. R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena", Wiley Int. Ed., (1960), 411-412
124. C. N. Satterfield, "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis" MIT-Press, Cambridge/Mass., (1970)
125. "Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik", 6. Aufl., Springer, Berlin, Bd. II, Teil 4 (1961), Teil 5a (1969), Teil 5 b (1968)
126. J. W. Buddenberg, C. R. Wilke, Ind. Eng. Chem., 41, 1345, (1949)
127. C. R. Wilke, J. Chem. Phys., 18, 517, (1950)
128. E. A. Mason, S. C. Saxena, The Physics of Fluids, 1, 361, (1958)
129. D. E. Meares, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop., 10, 541, (1971)

130. J. B. Anderson, Chem. Eng. Sci., 18, 147, (1963)
131. "Handbook of Chemistry and Physics", 55th Ed., CRC Press, (1975)
132. R. B. Anderson, L. J. E. Hofer, J. Chem. Eng. Data, 5, 511, (1960)
133. S. Peter, M. Weinert, Z. Phys. Chem., N.F. 3, 114, (1955)
134. H. Bohlbom, Acta Chem. Scand., 15, 502, (1961)
135. H. Bohlbom, J. Catal., 3, 257, (1964)
136. G.K. Borekov, T. M. Yurieva, A. S. Sergeeva, Kin. Catal., 11, 1230, (1970)
137. S. Oki, J. Happel, M. Hnatow, Y. Kaneko, Catalysis, Proc. 5th, Int. Congr. Catal., 173, (1972), Ed.: J. W. Hightower

Inhaltsverzeichnis, Anhang

A	Ergebnisse der Synthesversuche	173
B	Vorversuche	190
C	Abschätzungen zum Stoff- und Wärmetransport- einfluß auf die Reaktion	193
C	Ergänzende Unterlagen zur Gaschromatographie	202
E	Symbolverzeichnis	206
F	Verzeichnis der Tabellen	208
G	Verzeichnis der Abbildungen	209
H	Spezifikationsliste	211
I	Chemikalienliste	212

Anhang A: Ergebnisse der Synthesversuche

In den folgenden Tabellen A 1 bis A 10 sind die Ergebnisse der Synthesversuche zusammengestellt. Die folgenden Größen werden darin aufgeföhrt.

Betriebszeit	t [h]
Temperatur	T [°C]
Umsätze (CO, H ₂)	X _i [%]
Raumgeschwindigkeit	RG [Nl/lh]
Selektivitäten	
für CO ₂ : in C-Atom-% bezogen auf den Umsatz an CO	
für Kohlenwasserstoffe: in C-Atom-% bezogen auf den CO-Umsatz zu Kohlenwasserstoffen	
Partialdruck (CO, H ₂)	P _i [bar]
Reaktionsgeschwindigkeit(CO)	r _{CO} [mol/g _{Kat} -h]

Tabella A 1: Aufnahmeprobe, Standardkatalysatoren

Versuch 1: Raumgeschwindigkeit 1300 ml/h

t[h]	T[°C]	X _{CO} [%]	X _{H₂} [%]	X _{CO₂} [%]	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	1+1-C ₄ ⁿ	t-C ₄ ⁿ	i-C ₄ ⁿ	n-C ₅	1-C ₅	C ₅₊	P _{CO} [bar]	P _{CO₂} [10 ³]
93,5	252,0	10,10	17,24	53,29	6,67	6,27	2,07	12,05	1,18	5,95	-	-	0,99	-	64,74	1,73	1,04
95,5	257,5	14,50	4,24	20,66	7,04	6,39	2,70	12,50	1,30	5,97	-	-	1,11	-	62,96	1,36	1,50
97,5	260,5	15,44	10,18	44,01	7,47	6,59	2,83	13,66	1,41	6,61	0,59	-	1,16	-	59,64	1,30	1,59
100,5	264,0	19,76	12,96	44,91	7,44	6,27	3,33	13,71	1,31	6,56	0,86	0,68	1,25	-	58,46	1,19	2,04
102,5	266,5	22,64	17,56	45,95	5,21	6,17	4,17	14,09	1,60	6,50	1,05	0,75	1,34	-	56,09	1,16	2,34
103,5	268,0	25,74	17,01	44,11	11,67	5,98	4,71	13,65	1,64	6,22	1,11	0,82	1,34	-	55,93	1,11	2,66
121,0	269,0	28,57	23,43	47,97	10,61	5,73	5,11	15,04	2,04	6,64	1,42	1,11	1,60	-	50,74	1,00	2,95
123,0	274,5	34,86	31,20	48,91	10,16	5,46	6,56	15,78	2,49	6,81	1,80	1,41	1,82	-	47,72	2,96	3,60
124,5	279,0	45,07	32,69	51,87	11,25	4,82	7,71	15,60	2,80	6,34	2,04	1,61	2,04	-	41,17	2,55	4,65
129,5	280,0	44,75	37,20	50,81	11,17	4,65	8,03	16,49	3,35	6,40	2,46	1,79	2,28	-	42,91	2,64	4,62

Versuch 17: Raumgeschwindigkeit 507 ml/h

t[h]	T[°C]	X _{CO} [%]	X _{H₂} [%]	X _{CO₂} [%]	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	1+1-C ₄ ⁿ	t-C ₄ ⁿ	i-C ₄ ⁿ	n-C ₅	1-C ₅	C ₅₊	P _{CO} [bar]	P _{CO₂} [10 ³]
31,5	219,5	0,46	7,45	48,63	10,90	1,74	1,09	4,69	0,65	1,58	-	-	-	-	51,34	1,76	0,53
44,17	227,0	7,84	6,14	47,84	11,17	2,41	0,92	5,86	0,70	2,31	-	-	-	-	50,24	1,76	0,49
62,5	232,5	10,19	7,63	49,54	24,44	3,86	1,03	8,16	1,01	3,60	-	-	0,19	-	52,44	1,71	0,44
63,5	240,0	14,63	13,45	44,77	15,36	4,57	2,21	7,57	1,00	3,62	0,35	-	0,69	-	48,44	1,59	0,37
70,67	245,0	19,09	15,83	46,86	16,43	3,71	3,20	9,61	1,17	4,61	-	0,28	1,11	-	49,24	1,51	1,23
73,0	250,0	26,45	20,93	50,57	15,97	3,51	5,63	12,24	2,37	5,05	1,20	1,14	1,79	-	50,91	1,11	1,26
74,0	255,7	31,46	29,96	49,06	12,73	2,54	7,74	10,76	2,77	3,07	1,64	1,26	1,95	-	45,13	2,90	2,61
111,5	255,0	55,64	40,61	51,71	16,46	1,76	1,71	12,19	7,84	3,50	3,75	2,11	3,95	1,11	16,58	2,31	4,14
116,5	272,0	61,32	46,16	51,60	16,40	1,65	1,75	11,92	7,37	3,33	3,60	2,13	4,26	0,17	11,66	2,07	4,26
119,1	277,0	61,95	48,15	51,44	17,17	1,67	13,43	11,84	1,44	3,34	4,62	2,17	4,19	0,16	11,88	1,74	4,37
119,75	280,0	61,36	47,14	50,37	11,92	1,61	13,24	11,41	1,15	3,27	3,83	2,16	4,17	0,14	11,44	1,97	4,47
121,4	281,0	61,23	44,91	51,62	11,41	1,72	13,44	12,17	1,17	3,40	4,01	2,70	4,42	0,17	11,61	1,37	4,48

Vorbereitung Tabelle A 1

Versuch 20: Raumgeschwindigkeit 500 Nl/h

t [h]	T [°C]	x _{CO2} [%]	x _{H2} [%]	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	t-C ₄ H ₁₀	n-C ₅ H ₁₂	i-C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	P _{CO2} [bar] · τ _{CO2} × 10 ³		
14.5	216.0	4.77	0.44	45.15	16.23	1.16	1.38	2.99	-	-	-	-	-	-	-	60.78	3.95	0.73
31.0	225.0	6.79	0.11	41.33	22.62	1.06	1.47	4.10	0.91	-	-	-	-	-	-	69.45	3.99	0.76
41.0	224.0	4.97	0.25	31.07	19.48	5.11	2.05	2.76	1.30	2.33	-	-	-	-	-	64.03	3.93	0.74
65.0	223.0	6.76	1.03	41.64	20.00	4.25	2.66	10.31	1.25	5.58	-	-	-	-	-	77.65	3.91	0.74
83.5	204.0	4.67	10.67	37.21	14.91	4.24	4.54	11.91	2.45	4.73	0.31	-	1.95	-	-	55.11	4.00	0.73
111.5	196.0	12.07	20.54	42.05	11.80	1.71	6.10	11.67	2.69	5.16	1.44	1.32	2.16	-	-	73.47	3.63	1.10
121.5	186.0	10.60	22.90	30.22	11.01	1.03	6.93	14.64	1.34	6.09	1.42	1.54	2.64	-	-	59.17	3.67	1.17
121.0	186.0	15.74	11.61	42.21	12.04	2.45	9.75	11.05	5.61	4.01	1.19	1.34	3.20	0.03	0.03	44.59	2.95	2.01
172.16	171.0	13.41	14.67	43.38	16.63	2.13	11.40	11.70	7.37	4.93	1.46	2.07	3.63	0.12	0.12	54.23	2.60	2.11

Versuch 21: Raumgeschwindigkeit 500 Nl/h

t [h]	T [°C]	x _{CO2} [%]	x _{H2} [%]	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	t-C ₄ H ₁₀	n-C ₅ H ₁₂	i-C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	P _{CO2} [bar] · τ _{CO2} × 10 ³		
26.75	210.5	2.59	0.05	14.60	18.20	6.10	1.24	2.11	3.99	1.21	-	-	-	-	-	64.75	3.97	0.41
37.5	213.0	10.23	0.42	17.22	17.44	6.00	2.33	11.17	1.30	5.52	-	-	1.13	-	-	54.67	3.77	0.70
92.0	204.5	14.95	0.71	20.44	14.16	6.79	3.19	13.04	1.69	2.66	-	-	1.51	-	-	61.63	3.69	0.72
112.0	201.0	21.44	12.12	21.27	15.70	5.16	5.02	14.00	2.10	6.90	0.39	0.19	1.03	-	-	45.74	3.45	1.21
116.55	221.5	17.29	11.07	22.20	15.14	3.71	9.22	16.37	1.74	5.57	2.75	1.01	2.95	0.00	0.00	47.05	2.61	2.61
117.55	224.0	19.57	15.49	22.03	16.43	1.76	9.59	15.95	4.06	6.40	1.04	2.09	1.04	0.00	0.00	35.46	2.57	2.74
115.0	220.5	27.48	17.40	22.61	19.17	1.76	11.55	16.13	6.19	4.11	3.56	2.07	3.40	0.12	0.12	28.53	2.77	1.11

Versuch 23: Raumgeschwindigkeit 500 Nl/h

t [h]	T [°C]	x _{CO2} [%]	x _{H2} [%]	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	i-C ₄ H ₁₀	t-C ₄ H ₁₀	n-C ₅ H ₁₂	i-C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	P _{CO2} [bar] · τ _{CO2} × 10 ³		
10.55	191.0	2.02	3.07	21.44	1.84	-	-	0.47	-	-	-	-	-	-	-	55.64	3.73	0.11
16.1	204.0	1.49	2.52	28.56	6.42	2.04	-	3.24	-	-	-	-	-	-	-	49.76	3.94	0.08
51.5	210.5	2.54	2.47	24.06	1.54	2.14	-	1.07	-	-	-	-	-	-	-	32.45	3.94	0.14
53.75	212.5	1.93	2.61	22.17	3.15	2.22	-	1.65	-	-	-	-	-	-	-	40.70	4.16	0.17
63.4	222.5	1.27	3.40	22.05	1.50	2.57	-	2.93	-	-	-	-	-	-	-	41.53	4.79	0.13

Fortsetzung Tabelle A 1

Versuch 25: Raumgeschwindigkeit 502 Ml/h

t [h]	T [°C]	X _{CO} [·]	X _{H₂} [·]	X _{O₂}	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	t-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₂	P _{CO} [bar] · 10 ³		
16.0	194.0	2.30	3.27	20.01	20.23	1.04	1.71	2.17	1.20	-	-	-	-	75.44	3.92	0.13	
20.33	207.5	1.94	3.75	17.66	26.33	2.07	3.52	4.62	2.53	-	-	-	-	60.21	3.75	0.11	
30.75	217.0	2.04	3.15	18.94	16.31	1.04	1.33	5.31	0.86	-	-	-	-	72.65	5.24	0.16	
42.5	224.5	4.59	4.10	10.13	8.75	4.11	1.04	5.00	0.92	1.00	-	-	-	70.79	3.01	0.25	
69.74	231.5	6.10	4.06	15.10	17.17	4.67	1.24	0.66	1.15	3.34	-	-	-	65.76	4.13	0.35	
66.67	237.0	7.20	4.73	15.61	11.57	4.93	1.22	0.56	1.16	4.10	-	-	0.74	67.93	5.24	0.45	
84.5	250.5	20.13	10.32	16.10	9.82	4.29	3.41	11.60	1.64	5.50	0.57	0.49	1.43	60.73	3.54	1.30	
90.5	256.0	27.51	10.92	11.70	15.15	6.54	5.21	17.56	2.47	6.92	1.49	1.1	2.16	45.61	4.25	1.56	
132.5	262.0	41.82	31.15	15.10	12.00	4.21	3.95	17.33	3.61	9.45	2.12	1.72	2.52	0.01	61.53	7.07	2.60
132.5	266.0	27.10	15.16	12.05	14.31	3.61	3.31	17.70	4.72	5.52	2.92	2.27	3.01	0.02	65.70	2.04	2.16
132.5	270.0	27.10	15.16	12.05	15.63	3.74	3.12	15.52	5.33	5.24	3.16	3.39	3.1	0.12	47.13	2.11	2.60
132.5	280.0	59.20	44.53	7.16	13.10	3.21	11.11	16.51	6.04	4.34	3.64	2.76	2.41	0.10	10.40	2.16	3.20

Versuch 26: Raumgeschwindigkeit 100 Ml/h

t [h]	T [°C]	X _{CO} [·]	X _{H₂} [·]	X _{O₂}	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	t-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₂	P _{CO} [bar] · 10 ³		
21.25	200.0	1.55	2.40	13.04	11.67	2.94	-	7.39	-	-	-	-	-	10.62	4.01	0.21	
16.25	210.0	1.30	2.72	10.22	13.16	5.59	1.14	9.70	0.52	1.60	-	-	-	31.02	3.90	0.26	
23.25	220.0	2.79	1.93	10.25	12.97	6.53	1.52	10.85	1.16	3.10	-	-	-	63.02	3.71	0.34	
50.25	232.0	4.21	6.82	4.16	10.10	5.43	1.92	10.29	1.41	4.16	-	-	-	76.64	2.16	0.66	
77.5	235.0	6.05	4.17	11.12	5.31	5.10	1.10	8.55	1.21	3.94	-	-	-	77.02	4.06	0.33	
70.0	240.0	11.09	10.51	15.52	10.17	9.56	4.17	11.94	1.84	5.40	-	-	1.70	69.41	4.20	1.21	
62.0	249.0	14.60	12.55	10.89	16.70	4.61	4.59	11.76	2.16	5.32	0.68	0.47	2.00	-	1.26	4.69	2.00
91.5	255.0	24.93	16.80	17.26	18.53	4.09	2.63	13.24	2.13	5.35	1.27	0.96	2.11	-	41.33	4.62	2.04
71.5	261.0	27.24	20.27	10.76	18.92	3.64	0.16	15.22	3.62	5.58	2.04	1.54	2.71	-	10.14	3.22	4.74
101.0	264.0	29.55	21.33	12.14	13.10	3.23	2.69	16.14	4.45	7.25	2.51	1.12	3.44	-	11.22	3.10	6.05
114.75	268.0	40.71	24.74	19.26	14.72	2.76	10.21	14.35	4.52	4.03	2.33	1.35	1.00	-	42.16	2.33	6.61
117.5	280.0	49.18	34.92	20.33	16.14	2.75	11.01	14.45	6.01	0.49	1.70	2.06	1.46	0.10	15.95	2.17	6.01

Tabella 1.2: Synthese bei konstanter Temperatur, Standardkatalysatoren

Versuch 21: Temperatur 200 °C

t [h]	PG	γ_{CO}	X_{CO}	X_{H_2}	X_{CO_2}	CO_n	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	$1+1-C_1^*$	$1-C_1^*$	$1-C_2^*$	$n-C_2$	$1-C_1^* C_2^*$	$1-C_1^* C_2^*$	$1-C_1^* C_2^*$
120,0	500	59,22	45,43	51,49	10,09	2,97	11,54	15,25	6,25	0,50	3,42	2,16	1,20	0,12	10,34	2,16	2,33
125,0	500	55,29	38,35	52,70	21,07	3,43	11,09	16,48	5,03	0,21	3,56	2,39	1,03	0,11	27,47	2,27	3,09
130,0	500	51,19	36,34	52,20	20,17	3,74	10,25	16,62	5,34	0,60	3,50	2,74	1,26	0,09	29,62	2,11	2,90
135,0	500	52,22	35,64	52,11	19,01	3,06	9,54	16,12	6,52	0,20	3,01	2,15	1,04	0,08	31,53	2,11	2,95
141,1	500	51,68	35,53	51,83	18,44	3,97	8,92	16,40	4,80	0,03	2,82	2,93	2,97	0,06	25,62	2,46	2,92
146,0	500	50,82	35,52	52,01	19,55	4,15	8,75	16,55	4,02	0,23	2,75	2,02	2,20	-	33,11	2,07	2,77
151,0	500	49,16	35,16	52,61	17,13	4,33	8,62	16,99	4,01	0,52	2,74	2,63	2,91	0,06	34,52	2,50	2,75
156,0	500	50,12	35,28	51,53	17,59	4,25	8,03	16,26	3,61	0,50	2,49	1,86	2,20	-	16,74	2,52	2,74
160,5	410	51,62	32,43	51,56	19,54	4,12	8,93	19,04	4,71	2,20	2,91	2,19	1,26	0,07	26,79	2,19	2,46
166,5	410	51,02	16,82	51,44	19,40	3,95	8,30	16,33	3,93	0,36	2,63	1,32	2,16	0,06	30,39	2,11	2,41

Fortsetzung Tabelle A 2

Versuch 9: Temperatur 280 °C

t [h]	kg	X _{CO} [%]	X _{H₂} [%]	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₃ H ₄	1+1-C ₄	t-C ₄	i-C ₄	n-C ₅	i-C ₅	C ₅	t _{CO} [bar]	r _{CO} × 10 ³
129,5	1000	44,60	37,40	49,43	10,52	4,32	7,50	15,43	3,12	5,02	2,39	1,61	2,17	-	46,05	2,76	4,62	
137,0	1000	44,99	36,37	50,42	10,79	4,44	7,62	15,03	2,73	6,07	2,22	1,67	2,10	-	46,99	2,75	4,65	
151,5	1000	43,28	28,11	50,42	10,75	4,24	6,76	15,19	2,60	6,43	1,70	1,47	1,90	-	47,94	2,76	4,47	
161,5	1000	37,62	23,77	40,28	11,08	5,33	6,28	15,22	2,42	6,96	1,00	1,35	1,66	-	47,04	2,97	4,49	
227,5	1000	36,05	31,63	43,75	11,65	5,67	5,51	15,34	2,04	7,54	1,20	1,03	1,62	-	49,57	2,97	4,41	
240,0	1000	39,79	36,29	42,00	11,12	4,97	5,64	14,52	2,05	6,93	1,22	1,07	1,66	-	50,70	2,94	4,46	
250,5	1000	37,70	31,02	43,27	12,00	4,97	6,20	15,37	2,45	7,24	1,50	1,18	2,01	-	46,45	3,09	4,15	
315,0	1000	36,19	32,16	42,16	11,09	4,04	6,10	12,62	2,80	6,03	1,15	0,88	2,51	-	52,65	3,14	4,37	
337,5	1000	40,37	35,03	41,63	11,77	3,68	6,61	13,40	3,17	6,41	1,49	1,10	2,91	-	49,39	3,02	4,44	
353,5	1000	41,71	35,71	40,91	11,44	4,25	5,68	12,66	2,44	6,39	1,05	0,76	2,24	-	51,09	2,97	4,52	
375,0	1000	31,50	24,97	44,20	11,01	4,41	5,63	15,11	2,94	8,08	1,10	1,06	2,45	-	46,54	3,72	4,49	
402,0	1000	26,02	21,16	43,22	11,29	5,11	4,79	14,27	2,40	8,10	1,04	0,85	2,50	-	49,59	3,73	2,85	
393,5	1000	39,35	29,75	43,96	11,88	4,02	5,23	13,29	2,05	6,92	0,82	0,69	1,10	-	52,50	3,13	4,32	
398,5	1000	49,55	35,73	44,34	12,56	4,10	6,07	13,60	2,34	6,70	0,97	0,81	1,99	-	50,56	2,74	5,44	
408,52	1000	53,15	41,03	44,00	12,77	3,52	6,71	13,46	2,20	6,31	1,36	1,02	2,29	0,05	47,57	2,53	5,53	
411,07	1299	54,34	39,97	46,05	13,53	3,65	7,15	15,16	3,24	7,21	1,61	1,19	2,69	-	44,56	2,57	7,11	
424,0	1299	48,57	38,66	43,97	12,46	3,71	6,20	13,51	2,86	6,73	1,57	1,20	2,53	-	49,12	2,67	6,72	
446,0	1297	51,26	36,65	45,95	13,65	3,07	6,92	14,76	3,05	7,05	1,61	1,32	2,63	-	45,03	2,42	7,40	
446,0	1396	49,92	38,59	46,02	13,45	3,85	6,61	14,95	3,00	7,22	1,69	1,19	2,54	-	45,23	2,63	7,74	
463,0	1396	47,03	39,66	46,35	13,30	4,04	6,34	15,25	2,60	7,41	1,79	1,37	2,49	-	45,03	2,73	7,46	
485,0	1396	46,34	37,28	46,02	13,66	4,23	6,46	16,16	3,00	8,07	1,92	1,50	2,60	-	42,41	2,76	7,22	
520,0	1396	48,64	39,50	47,32	13,46	3,89	6,44	15,76	3,06	7,50	1,91	1,52	2,47	-	43,91	2,66	7,51	
541,5	1396	50,79	42,06	46,95	13,51	3,66	6,16	15,31	3,17	7,07	1,94	1,49	2,45	-	44,75	2,57	7,77	
603,0	1396	47,26	39,71	48,18	13,70	3,67	6,72	16,11	3,51	7,49	2,32	1,74	2,74	-	41,78	2,66	7,37	
619,5	1396	54,00	47,64	46,88	14,31	3,03	7,72	16,43	4,43	6,11	2,44	1,84	2,34	0,11	43,71	2,08	11,47	
676,0	1396	59,12	46,43	46,13	14,29	2,45	7,59	15,11	5,70	6,41	3,17	2,21	3,77	0,11	44,31	2,25	11,44	

Fortsetzung Tabelle A 4

Vers.Nr.	t[h]	T[°C]	RO	X _{CO} [%]	X _{H₂} [%]	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	1-i-C ₄	i-C ₄	n-C ₅	1-C ₅	C ₆	P _{CO} [bar]	r _{CO} × 10 ⁴	Bemerk.	
26	124.50	279,0	1000	47,72	34,29	50,41	16,24	2,35	10,74	14,35	5,70	4,53	2,75	1,74	3,31	0,01	17,52	2,53	6,51	Aktivitätsphase Komponente
	126.25	279,0	2522	34,55	24,01	49,97	17,10	4,12	1,20	15,66	4,33	5,69	2,41	1,61	2,65	-	17,22	1,06	12,01	
	127.25	279,0	1915	21,63	17,50	48,67	14,79	5,09	2,17	15,46	2,40	6,70	1,40	1,77	2,10	-	13,05	3,50	11,67	
	135.25	279,0	1200	44,52	17,15	51,44	16,42	1,13	10,52	15,62	4,40	7,75	2,74	1,94	3,14	0,03	16,20	2,65	6,19	
	151.50	280,0	1000	52,58	17,71	51,70	11,47	2,12	11,65	17,08	2,14	5,69	1,54	2,41	4,57	0,15	25,56	2,14	7,25	
	141.60	260,0	1000	12,45	11,01	50,12	30,83	5,19	6,80	14,70	2,35	2,64	1,00	-	2,51	-	20,73	1,60	1,72	
	144.33	260,0	2174	11,09	9,10	49,47	12,52	4,50	4,47	12,60	1,41	6,13	-	-	1,47	-	15,67	1,73	3,52	
	148.00	250,0	1000	11,63	9,32	45,94	12,20	4,31	4,75	12,14	2,16	1,13	-	-	1,79	-	55,74	1,78	1,61	Wechselphase Aktivität
	148.75	247,0	1000	11,96	9,43	45,31	12,15	4,30	4,90	12,22	2,20	1,24	-	-	1,76	-	5,09	1,77	1,65	
	152.00	249,0	2174	15,14	12,16	42,64	14,94	1,52	2,73	10,04	2,34	4,25	0,54	-	1,12	-	55,69	1,63	4,25	
	164.20	293,0	1000	65,40	41,32	50,59	21,16	2,07	11,34	11,00	4,40	4,12	3,46	2,12	4,19	0,14	26,56	1,93	9,02	
	165.50	293,0	1000	48,06	46,52	54,64	21,91	1,77	13,87	14,95	1,71	6,57	4,59	2,80	4,13	0,15	1,83	2,60	6,61	
	167.00	293,0	1300	43,05	42,40	51,31	22,44	1,78	13,11	16,52	6,73	5,53	3,18	1,91	1,16	0,10	23,79	2,79	5,74	
	169.50	280,5	1000	44,47	32,02	50,47	16,84	1,43	1,73	14,82	4,03	5,45	2,58	1,74	1,23	0,06	12,24	2,69	6,11	
171.50	280,5	1000	49,72	35,01	50,47	17,69	1,11	1,97	14,54	4,24	5,51	2,52	1,72	3,23	0,06	46,60	2,56	6,72		
174.25	280,5	1000	53,56	41,69	47,94	11,02	3,14	1,95	12,46	4,29	4,66	2,19	1,59	2,91	0,06	40,72	2,39	7,31		

Tabelle A 4: Anfahrphase, Katalysortyp 3

Versuch 10: Hausgeschwindigkeit 500 Ni/h

t[h]	T[°C]	X _{CO} [%]	X _{H₂} [%]	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	1-i-C ₄	i-C ₄	n-C ₅	1-C ₅	C ₆	P _{CO} [bar]	r _{CO} × 10 ⁴	
17,5	214,0	7,30	17,24	24,78	1,47	2,19	1,40	2,15	1,12	3,68	-	-	0,74	-	74,44	3,54	0,17
20,5	213,0	8,62	10,47	21,09	3,44	1,76	1,06	6,46	1,19	1,40	-	-	0,33	-	79,60	1,52	0,46
25,67	219,0	10,24	12,40	17,41	4,35	4,74	1,17	7,85	1,40	4,00	-	-	0,96	-	75,27	1,65	0,54
27,13	224,0	14,16	17,82	14,29	3,49	3,75	1,11	6,70	1,18	3,71	-	-	0,87	-	74,17	1,41	0,75
32,5	232,0	23,20	22,27	11,46	4,10	4,17	2,49	2,91	1,60	5,57	-	-	1,46	-	69,64	1,34	1,07
40,11	247,0	22,55	17,25	15,53	6,74	5,46	1,51	11,56	1,12	6,42	-	-	1,71	-	63,50	1,41	1,11
52,0	242,0	25,92	14,14	16,71	1,51	2,15	4,90	11,49	1,16	6,27	-	-	1,69	-	62,62	1,13	1,12
63,4	246,0	11,17	11,15	40,42	2,41	4,51	5,21	13,07	2,14	6,32	0,54	0,57	2,10	0,04	57,43	1,15	1,17
74,0	245,0	11,60	19,66	11,79	2,41	1,56	5,63	14,24	2,52	6,73	0,57	0,51	2,22	-	55,64	1,14	1,67
75,0	244,0	17,56	11,69	16,14	1,12	1,01	7,44	12,74	3,47	6,24	0,43	0,34	2,10	0,11	55,74	2,15	2,24
112,0	241,0	21,14	11,69	19,44	1,17	1,43	11,62	11,32	2,02	1,66	2,11	1,12	1,12	1,16	42,14	1,16	1,10
172,0	271,0	11,26	14,14	16,25	1,11	1,11	12,71	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11
174,5	276,0	16,47	14,14	16,25	1,11	1,11	12,71	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11

Tabelle A 6: Katalytische Analyse mit γ - Al_2O_3

Versuch mit Raumgeschwindigkeit 1000 ml/h

t [h]	T [°C]	X _{CO} [%]	X _{H₂} [%]	X _{H₂O} [%]	X _{CO₂} [%]	C ₁	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	1-i-C ₄	n-C ₄	n-C ₅	1-C ₅	C ₆	P _{CO} [bar] · 10 ³	
1,5	202,0	2,16	1,77	52,06	7,61	2,76	-	6,77	-	-	-	-	-	-	-	-	4,97	2,71
7,0	204,0	2,16	1,77	49,77	7,44	5,19	-	11,52	2,76	4,51	-	-	-	-	-	-	60,04	2,44
27,0	203,0	2,16	1,77	52,29	7,39	5,16	-	11,01	1,70	4,64	-	-	-	-	-	-	72,67	2,07
41,0	206,5	2,59	2,24	49,09	10,19	7,29	2,37	16,16	1,60	6,37	-	-	1,56	-	-	-	11,11	1,71
43,5	202,0	11,27	9,25	11,44	3,32	6,59	1,00	9,45	2,63	7,71	-	-	1,71	-	-	-	95,09	1,71
49,0	204,0	17,89	14,42	10,16	10,16	6,05	0,77	16,01	2,43	7,43	-	-	2,74	-	-	-	62,00	1,76
50,45	176,0	20,11	21,44	11,02	11,02	4,11	6,77	16,04	2,04	6,77	1,77	0,86	1,99	-	-	-	60,71	1,77
53,0	204,5	16,20	16,19	15,01	15,01	1,55	9,43	16,16	1,70	6,15	2,15	1,77	1,10	0,69	-	-	11,11	1,79
55,0	203,5	11,20	11,17	11,69	15,77	2,07	12,47	14,74	2,11	4,47	4,07	2,10	1,14	0,74	10,45	-	1,71	1,96
57,5	209,0	16,09	16,07	16,67	16,64	2,01	12,37	14,70	2,11	4,17	4,66	2,11	1,10	0,74	11,05	-	1,98	2,10

Tabelle A 7: Synthese bei konstanter Temperatur, Katalysator Typ C(2)

Versuch bei Temperatur 200 °C, Raumgeschwindigkeit 1000 ml/h

t [h]	X _{CO} [%]	X _{H₂} [%]	X _{H₂O} [%]	C ₁	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	1-i-C ₄	n-C ₄	n-C ₅	1-C ₅	C ₆	P _{CO} [bar] · 10 ³	
1,0	61,29	57,83	12,22	15,43	7,03	12,15	13,52	7,47	1,97	1,00	2,10	4,25	0,10	15,55	2,16	1,94
15,0	64,59	55,50	10,46	16,54	1,98	11,93	12,74	7,09	1,04	1,07	2,10	4,76	0,16	16,46	2,09	1,96
25,5	65,76	55,95	10,30	16,24	2,67	10,44	14,02	6,40	0,94	1,16	2,12	4,09	0,12	16,11	2,15	1,15
35,5	66,13	54,47	10,15	15,97	2,69	10,27	14,49	6,04	1,01	1,14	1,12	4,72	0,10	16,03	2,16	1,94
45,5	69,04	45,15	12,03	16,16	2,79	10,07	14,93	5,19	0,98	1,27	1,00	3,61	0,08	16,74	1,24	1,67
105,5	60,90	58,44	10,59	15,50	2,77	9,05	14,45	4,45	0,99	1,01	1,01	4,16	0,10	16,77	1,84	1,08
115,5	61,41	42,72	10,76	16,14	1,92	9,02	14,04	4,45	0,96	1,00	1,27	4,14	0,08	16,53	1,95	1,05
125,0	62,10	44,42	11,07	16,14	1,02	9,16	15,05	4,64	0,92	1,04	1,09	3,44	0,09	17,04	2,16	1,53
150,5	62,27	54,57	10,81	15,25	2,97	7,86	14,57	4,72	0,95	1,14	1,06	3,76	0,06	16,71	2,13	1,40
160,5	64,02	43,61	10,40	17,17	2,08	9,76	14,22	5,19	0,97	1,00	1,01	4,47	0,10	16,17	1,24	1,75
169,0	64,13	44,72	10,29	17,16	2,76	9,59	15,61	5,20	0,92	1,01	2,11	4,65	0,10	16,09	1,91	1,51
175,0	64,73	46,91	10,40	16,15	2,63	1,65	15,17	5,11	0,95	1,21	1,29	4,11	0,04	16,67	1,01	1,50
181,0	64,96	40,49	10,54	17,70	2,46	2,47	15,51	5,42	0,95	1,17	1,04	4,50	0,10	16,05	1,03	1,11
191,5	67,47	40,26	10,19	14,17	2,65	9,16	11,71	4,16	0,77	1,14	2,06	4,49	0,10	17,15	1,77	1,66
191,5	65,66	55,94	10,13	17,17	2,64	10,05	14,04	5,09	0,96	1,02	1,01	4,50	0,10	16,57	1,06	1,11
201,5	72,17	47,61	11,16	21,76	2,09	11,16	11,41	5,55	0,94	1,11	1,05	4,67	0,11	16,76	1,10	1,04
202,0	70,61	43,52	11,14	21,54	1,53	9,02	11,33	4,11	0,97	1,12	1,16	4,13	0,11	16,74	1,16	1,11

Versuch 12) Temperatur 205 °C (für t = 0,25 h t = 200 °C), Raumgeschwindigkeit 500 l/l/h

t [h]	X _{CO2} [mol/l]	X _{H2} [mol/l]	X _{CO}	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	1-1-C ₄	ε-C ₄	o-C ₄	n-C ₅	1-C ₆	C ₇	P _{CO} [bar] r _{CO} * 10 ⁴	
0,25	0,43	39,61	0,56	7,55	0,91	0,23	3,62	6,17	1,01	1,35	0,07	3,09	0,20	0,04	1,00	3,35
0,5	0,47	44,90	0,54	8,11	1,00	2,59	7,23	7,81	2,00	2,55	0,15	0,27	0,10	0,04	1,00	3,34
1,0	0,50	49,26	0,52	8,69	1,03	2,31	8,29	8,74	2,72	3,34	0,20	0,20	0,13	0,04	1,00	3,32

Versuch 13) Temperatur 222 °C bis 16 h, danach 201 °C, Raumgeschwindigkeit 500 l/l/h

t [h]	X _{CO2} [mol/l]	X _{H2} [mol/l]	X _{CO}	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	1-1-C ₄	ε-C ₄	o-C ₄	n-C ₅	1-C ₆	C ₇	P _{CO} [bar] r _{CO} * 10 ⁴	
1,5	0,40	37,63	0,52	10,90	2,26	10,49	11,17	7,02	3,22	4,43	1,93	3,76	0,16	0,05	2,40	3,37
6,0	0,47	36,20	0,56	11,22	2,99	10,25	12,90	6,21	4,01	3,67	2,10	3,45	0,12	0,05	2,60	3,36
9,0	0,50	36,94	0,57	11,22	3,17	9,79	14,25	5,46	4,31	3,45	2,21	3,13	0,12	0,01	2,50	3,36
11,0	0,43	39,03	0,57	11,57	3,40	9,67	15,07	5,50	5,06	3,61	2,43	3,34	0,17	0,01	2,40	3,37
13,0	0,40	35,15	0,53	11,23	3,40	9,93	13,48	4,26	4,52	2,83	1,93	2,58	0,08	0,01	2,50	3,32
16,0	0,36	40,81	0,51	7,16	2,33	6,93	9,56	2,90	3,14	1,96	1,35	1,77	0,05	0,01	2,45	3,33
17,0	0,42	38,70	0,55	12,03	3,00	9,47	10,32	4,69	4,61	3,06	2,03	2,76	0,10	0,01	2,65	3,37
20,0	0,46	39,24	0,50	12,62	3,59	9,48	10,61	4,21	4,03	3,19	2,03	2,11	0,10	0,01	2,66	3,34
23,0	0,41	33,50	0,50	12,84	3,68	9,10	14,73	4,52	4,90	3,10	2,00	2,72	0,08	0,01	2,60	3,30

Versuch 14) Temperatur 200 °C, Raumgeschwindigkeit 500 l/l/h

t [h]	X _{CO2} [mol/l]	X _{H2} [mol/l]	X _{CO}	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	1-1-C ₄	ε-C ₄	o-C ₄	n-C ₅	1-C ₆	C ₇	P _{CO} [bar] r _{CO} * 10 ⁴	
1,5	0,50	47,73	0,53	7,49	0,73	2,46	2,36	0,63	0,76	1,04	0,03	4,32	0,19	0,01	2,03	3,30
3,0	0,47	42,11	0,52	10,49	2,11	9,81	7,16	4,43	2,13	2,13	1,13	3,26	0,07	0,01	2,09	3,32
5,0	0,42	45,07	0,50	11,21	2,26	12,01	11,16	10,19	1,60	3,75	2,10	0,29	0,20	0,01	1,95	3,36
7,0	0,40	46,69	0,49	10,49	2,16	11,03	7,02	3,73	2,92	1,43	1,03	1,76	0,05	0,01	2,20	3,31
9,0	0,37	41,16	0,51	11,07	3,11	10,13	14,26	5,16	4,35	3,29	2,11	2,95	0,10	0,01	2,32	3,34
11,0	0,36	42,59	0,46	11,71	3,41	10,11	15,22	6,77	4,96	3,40	2,25	3,25	0,10	0,01	2,35	3,35
13,0	0,43	43,60	0,51	11,49	3,03	9,79	13,36	3,33	4,41	2,25	1,57	1,10	0,06	0,01	2,50	3,21
16,0	0,43	43,29	0,51	13,10	4,11	9,13	15,52	3,62	5,02	2,67	1,09	2,36	0,06	0,01	2,62	3,29
19,0	0,44	43,21	0,47	13,41	4,09	7,01	14,02	3,40	4,95	2,11	1,29	2,32	0,06	0,01	2,53	3,31
22,0	0,40	42,11	0,41	13,52	4,00	7,06	15,31	3,43	6,33	2,16	1,12	2,11	0,06	0,01	2,41	3,30
25,0	0,41	44,11	0,41	13,07	4,11	7,11	13,21	3,76	5,13	2,03	1,01	1,11	0,06	0,01	2,55	3,31
28,0	0,40	45,29	0,46	13,74	4,01	6,77	14,21	2,90	4,60	1,10	1,67	2,02	0,06	0,01	2,60	3,30
31,0	0,36	43,11	0,43	13,41	4,01	7,11	15,11	3,01	6,27	2,11	1,03	2,23	0,06	0,01	2,51	3,31

Tabelle 4: Anfahrtrinne, partiell vorkatalysierte Entlastung

Versuch 34: Raumgeschwindigkeit 500 m/h

t [h]	T [°C]	X _{CO} [·%]	X _{H₂} [·%]	CO ₂	OH _n	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	1+1-C ₄ ⁿ	t-C ₄ ⁿ	n-C ₄ ⁿ	i-C ₄	C ₅	V _{CO} [bar] · r _{CO} × 10 ³	
11.0	200.0	0.43	2.70	3.09	11.80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	31.20	3.86	0.32
19.0	207.0	0.76	2.16	1.69	4.78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25.26	3.95	0.04
39.0	213.0	0.97	1.60	3.73	14.36	3.11	1.22	10.49	1.47	-	-	-	-	-	69.16	3.95	0.05
42.5	221.0	0.43	-	4.42	17.57	4.09	-	13.98	-	-	-	-	-	-	64.18	3.03	0.02
56.0	231.0	0.96	1.91	2.71	7.66	3.74	3.23	10.68	3.29	-	-	-	-	-	71.41	3.97	0.05
66.25	235.0	0.75	-	3.97	12.57	5.00	2.82	14.96	3.72	-	-	-	-	-	60.93	3.34	0.04
68.0	241.0	1.24	1.62	2.71	10.32	4.00	3.98	13.54	3.50	-	-	-	-	-	63.26	3.40	0.07
95.5	260.0	2.52	5.73	3.32	9.60	5.68	4.90	15.41	3.30	3.75	-	-	1.15	-	56.12	3.48	0.14
105.5	259.0	2.61	5.55	3.61	22.59	6.12	5.39	18.52	4.12	6.00	-	-	2.04	-	34.14	4.11	0.15
114.33	265.0	3.97	7.64	3.48	9.57	5.38	4.83	14.98	3.15	4.78	-	-	1.77	-	55.35	3.63	0.22
116.33	271.0	4.34	9.00	4.37	10.09	6.08	5.58	16.77	3.51	5.90	-	-	2.12	-	49.91	3.60	0.24
119.5	276.0	5.79	11.46	5.11	9.58	6.59	5.04	16.12	2.80	6.44	-	-	1.69	-	51.74	3.25	0.32
140.8	281.0	7.86	15.53	8.39	10.23	6.04	5.48	17.69	2.91	6.77	1.64	1.18	1.98	-	45.30	3.69	0.44
158.0	290.0	12.70	24.97	10.64	10.44	7.38	5.87	19.78	2.93	7.96	2.22	1.60	1.92	-	40.72	3.95	0.71
164.0	300.0	18.30	33.73	13.74	10.35	7.31	5.65	21.24	2.38	8.71	2.36	1.76	1.67	-	38.61	3.95	1.02
166.5	310.0	20.99	41.33	10.47	9.46	7.82	4.60	21.00	1.80	9.25	2.25	1.70	1.44	-	40.60	3.91	1.18
171.5	315.0	23.29	44.06	12.16	9.85	7.92	4.93	20.73	1.00	9.02	2.10	1.67	1.25	-	40.72	3.07	1.30

Versuch 35: Raumgeschwindigkeit 500 m/h

t [h]	T [°C]	X _{CO} [·%]	X _{H₂} [·%]	CO ₂	OH _n	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	1+1-C ₄ ⁿ	t-C ₄ ⁿ	n-C ₄ ⁿ	i-C ₄	C ₅	V _{CO} [bar] · r _{CO} × 10 ³	
15.5	199.5	1.82	1.63	13.44	4.13	-	-	2.25	-	-	-	-	-	-	93.62	3.72	0.10
19.0	204.0	2.06	0.05	14.54	6.81	2.40	2.67	14.23	4.15	-	-	-	-	-	69.73	3.81	0.12
22.0	209.0	2.03	1.45	16.72	3.39	-	-	3.51	-	-	-	-	-	-	73.11	3.71	0.12
32.0	215.0	2.03	2.48	23.29	4.94	2.71	0.74	6.37	-	-	-	-	-	-	95.25	3.00	0.12
42.5	221.5	3.34	0.36	28.04	4.99	3.45	2.39	9.57	1.73	2.20	-	-	-	-	75.63	3.80	0.19
44.45	227.3	1.01	1.09	30.59	5.78	4.45	2.71	12.46	2.72	3.82	-	-	-	-	68.56	3.94	0.17
61.5	232.5	4.26	3.19	30.06	11.76	4.94	4.02	13.62	2.20	4.41	-	-	1.43	-	54.65	3.99	0.24
67.75	237.5	4.63	5.08	28.13	7.01	5.02	3.90	13.97	2.18	4.59	0.58	-	1.32	-	61.42	3.88	0.27
69.75	241.5	5.40	6.34	30.69	8.65	5.49	4.54	11.14	2.28	5.19	0.43	-	1.43	-	60.06	3.87	0.31
71.5	245.0	6.90	8.07	32.35	8.48	5.51	4.83	15.23	2.25	5.84	1.08	-	1.60	-	55.18	3.89	0.40
85.0	244.5	7.02	8.00	30.71	8.46	5.39	4.85	13.98	2.11	5.11	0.70	-	1.40	-	51.05	3.61	0.40
111.5	253.0	10.00	10.76	30.77	10.82	6.44	6.85	19.97	3.06	7.82	2.23	1.66	2.31	-	30.79	3.97	0.57
111.5	258.0	11.94	13.59	39.12	10.16	5.74	6.70	16.94	2.62	6.44	2.03	1.53	1.33	-	45.80	3.79	0.80
114.75	267.5	23.16	20.31	42.32	10.52	5.04	7.44	16.74	2.98	6.86	2.44	1.59	1.79	-	45.42	3.45	1.21
114.0	276.0	14.66	16.67	36.76	11.76	3.55	7.19	15.76	4.61	4.77	1.26	2.91	2.31	0.03	43.34	3.10	1.39
133.5	270.0	14.96	41.31	50.16	13.03	3.93	11.76	19.69	6.39	5.94	4.03	2.53	3.26	0.14	24.25	2.37	3.76

Fortsetzung Tabelle A 9

Versuch 37: Raumgeschwindigkeit 500 ml/lh

t [h]	T [°C]	X _{CO} [%]	X _{H₂} [%]	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	1-i-C ₄ ⁿ	i-C ₄ ⁿ	n-C ₄ ⁿ	n-C ₄	1-C ₅	P _{CO} [bar] · 10 ³		
13.0	192.0	1.42	6.55	3.01	2.74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	97.16	3.70	0.01
18.67	207.0	1.23	2.31	3.02	2.05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	97.95	3.86	0.07
20.5	210.0	1.92	2.34	2.26	10.61	-	-	-	-	-	-	-	-	-	97.52	3.86	0.11
28.0	215.0	2.50	3.65	2.11	2.72	-	-	1.72	-	-	-	-	-	-	95.56	3.93	0.11
33.0	216.0	1.31	1.36	2.47	5.05	1.61	-	0.24	1.04	-	-	-	-	-	97.76	3.88	0.08
42.75	219.0	1.81	3.17	1.69	0.72	1.59	0.73	3.91	1.06	-	-	-	-	-	91.99	3.91	0.10
66.0	228.5	1.89	3.90	2.99	18.76	3.31	2.05	0.88	1.85	0.25	-	-	-	-	69.10	3.92	0.11

Versuch 37: Raumgeschwindigkeit 500 ml/lh

t [h]	T [°C]	X _{CO} [%]	X _{H₂} [%]	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	1-i-C ₄ ⁿ	i-C ₄ ⁿ	n-C ₄ ⁿ	n-C ₄	1-C ₅	P _{CO} [bar] · 10 ³		
15.5	192.0	1.35	5.66	8.10	3.47	-	-	0.74	-	-	-	-	-	-	95.79	3.59	0.03
19.5	205.0	1.61	1.70	3.65	3.56	0.88	-	1.91	-	-	-	-	-	-	93.69	3.74	0.03
21.25	210.0	1.93	3.70	3.95	3.14	1.07	-	2.56	-	-	-	-	-	-	93.22	3.67	0.11
40.5	213.0	1.84	1.33	2.21	7.24	1.06	-	3.37	0.39	-	-	-	-	-	88.63	3.72	0.11
47.5	218.5	2.03	3.79	1.62	4.53	1.79	1.23	4.76	1.09	-	-	-	-	-	86.60	3.73	0.12
61.5	229.0	1.95	3.50	2.07	9.24	3.63	2.19	9.67	1.65	0.91	-	-	-	-	72.71	3.74	0.11
68.5	235.0	3.09	8.56	1.09	11.94	2.02	1.43	7.16	1.19	1.68	-	-	-	-	73.68	3.80	0.10
86.0	243.0	3.64	11.26	1.21	3.97	3.89	2.15	10.38	1.49	2.99	-	-	0.93	-	74.73	3.93	0.21
91.25	250.0	3.44	9.80	1.54	0.36	6.22	3.16	15.93	2.12	4.98	-	-	1.17	-	59.07	3.94	0.20
93.5	254.0	4.08	10.09	1.08	7.69	6.71	3.35	17.11	2.14	5.07	1.42	-	1.26	-	53.44	3.95	0.23
110.5	260.0	4.94	12.38	1.00	8.19	7.18	3.26	17.40	1.99	7.74	1.39	1.13	1.23	-	50.53	3.92	0.20
114.5	266.0	6.40	15.49	2.02	7.93	7.21	2.80	16.80	1.60	7.71	1.08	1.15	1.09	-	52.55	4.00	0.17
116.5	270.0	7.16	17.15	2.13	7.20	7.00	2.70	16.56	1.43	7.00	1.29	1.14	1.11	-	51.71	3.98	0.17
114.5	275.0	9.01	20.38	2.62	7.42	7.58	2.46	17.11	1.42	6.44	1.38	1.12	0.96	-	52.17	3.97	0.20
147.75	281.0	11.64	24.63	3.73	7.60	7.92	2.27	17.13	1.17	6.90	1.17	1.14	0.93	-	41.33	4.03	0.17

Tabelle A 10: Synthesuntersuchungen, partiell vergiftete Katalysatoren

Versuch 14: Temperatur 346 °C

t [h]	IM	λ_{CO} [Å]	X_{H_2} [%]	X_{CO_2} [%]	O_{H_2}	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	$i-C_4H_{10}$	$n-C_4H_{10}$	$i-C_5H_{12}$	C_5H_{12}	F_{CO} [bar]	r_{CO} $\times 10^{-3}$	
169.0	500	22.03	43.62	11.34	9.94	8.03	4.17	20.71	1.79	1.03	2.10	1.62	1.20	40.66	3.13	1.28
171.5	500	23.75	44.49	13.56	10.33	8.27	5.26	22.02	1.72	9.50	2.22	1.83	1.37	37.29	3.32	1.33
176.5	500	24.47	44.30	14.66	10.48	8.72	4.61	20.41	1.24	1.40	1.78	1.46	1.07	40.52	3.52	1.37
181.5	500	24.17	47.13	20.26	10.07	4.79	4.80	22.94	1.67	12.52	1.83	1.49	1.20	35.09	4.37	1.54
192.0	500	20.45	40.13	17.08	9.84	10.40	3.37	26.51	1.04	15.19	2.52	2.13	0.37	39.02	2.93	1.15
197.0	500	18.16	40.13	4.77	9.70	10.03	2.23	21.48	0.39	11.21	1.17	1.07	0.65	40.54	3.68	0.44
202.0	500	19.62	40.13	5.47	10.39	10.17	4.03	21.65	1.07	11.10	0.93	2.93	0.74	41.74	3.10	1.10
209.5	500	23.22	51.76	12.55	10.17	3.15	4.59	22.24	1.11	11.30	1.05	0.94	0.74	49.23	3.78	1.04
219.75	500	25.11	54.15	15.66	12.26	10.74	4.18	26.57	1.33	13.29	1.26	1.26	0.31	37.08	3.75	1.15
215.75	500	10.72	57.14	21.14	12.16	10.24	4.54	26.00	1.16	13.00	1.22	1.20	0.34	29.29	3.59	1.72
270.75	500	34.33	58.23	26.04	12.53	9.92	5.07	27.16	1.2	13.61	1.35	1.36	1.09	26.39	3.54	1.32
225.75	500	39.63	60.71	30.54	12.32	9.39	4.15	26.69	1.44	13.07	1.35	1.31	1.02	23.15	3.33	2.22
230.75	500	43.23	62.18	32.03	11.30	9.09	5.19	25.78	1.53	12.49	1.27	1.29	1.06	40.00	3.19	2.32
233.75	500	41.00	64.04	27.19	11.20	8.39	3.66	23.56	1.21	12.17	1.17	1.19	0.92	43.44	3.59	2.34
235.5	500	37.04	62.59	21.00	9.23	4.77	4.19	23.65	1.11	12.91	1.09	1.40	0.84	37.91	3.70	2.07
236.0	500	37.66	64.74	19.61	9.16	4.18	4.28	21.79	0.76	12.04	0.93	1.02	0.75	41.49	3.74	2.11
238.0	1064	25.23	43.72	16.71	12.07	10.72	5.57	24.76	1.02	13.95	0.79	0.82	0.79	31.61	4.81	1.05
238.0	1064	22.14	47.31	16.71	11.96	10.15	3.45	24.30	0.96	14.23	0.65	0.76	0.74	32.40	4.80	1.00

Versuch 151

t [s]	hg	T [°C]	x _{CO} [%]	x _{H₂} [%]	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	1-1-C ₄	1-C ₄	2-C ₄	n-C ₄	i-C ₄	C ₅	P _{CO} [bar]	P _{H₂} [bar]	x _{CO} × 10 ³	Bemerkungen
131,5	500	200,0	54,96	41,31	51,48	18,70	9,07	12,25	20,77	6,64	6,19	4,17	2,69	3,19	0,18	21,25		2,32	2,00	3,16	nicht vergifteter Katalysator
162,5	500	200,0	53,24	37,08	47,52	15,07	5,03	10,51	17,93	4,71	5,79	3,24	2,21	2,59	0,08	33,25		2,07	2,04	3,06	
165,0	500	200,0	6,31	8,46	49,67	17,04	15,16	5,99	23,45	2,38	13,07	2,01	0,93	1,35	-	11,60		3,03	3,55	0,36	erste Giftlaufprobe
170,0	500	200,0	6,40	14,12	27,65	11,96	10,75	3,59	22,14	1,95	9,79	1,71	-	0,36	-	37,46		3,08	3,40	0,37	erfolgt
175,0	500	200,0	4,99	11,75	20,70	12,65	11,05	3,23	21,03	1,59	10,48	1,03	1,01	0,59	-	35,58		3,93	3,47	0,29	
181,0	500	200,0	5,91	7,07	18,89	15,02	12,76	3,11	25,54	1,54	10,67	-	-	0,45	-	31,92		3,82	3,69	0,27	
187,07	500	200,0	4,60	8,03	10,07	12,18	11,11	2,61	23,74	1,59	10,16	0,57	-	-	-	39,16		3,09	3,65	0,27	
188,5	500	200,0	5,76	9,40	6,52	11,52	11,13	2,47	20,76	1,11	9,90	0,73	-	0,45	-	41,04		3,26	3,23	0,33	
189,25	500	200,0	5,67	11,90	6,31	12,04	11,87	2,71	23,24	1,20	11,15	1,06	0,67	0,29	-	35,14		3,23	3,50	0,31	
203,43	500	200,0	10,70	21,38	7,17	9,80	10,57	2,15	21,50	0,90	11,56	0,70	0,79	0,71	-	41,24		4,01	3,32	0,62	
212,0	500	202,0	11,36	20,74	8,64	10,12	10,47	2,15	20,18	0,80	10,99	0,91	0,58	0,50	-	42,93		4,03	3,35	0,66	
215,5	500	200,0	14,23	25,61	10,69	9,18	10,12	1,88	20,82	0,79	11,41	0,75	0,67	0,57	-	45,70		3,94	3,11	0,67	
225,5	500	201,0	16,35	29,36	12,26	9,35	10,34	2,02	19,97	0,72	11,32	0,54	0,63	0,54	-	44,64		3,99	3,10	0,94	
239,5	500	201,0	19,21	36,46	16,59	9,54	10,30	2,10	20,62	0,73	11,64	0,61	0,65	0,52	-	43,21		3,90	2,84	1,11	
249,5	500	200,0	21,59	35,32	20,31	10,76	10,29	2,40	21,16	0,78	13,06	0,56	0,55	0,53	-	41,41		3,05	2,74	1,25	
260,0	500	201,0	22,50	35,15	24,00	10,76	10,52	2,60	22,66	0,95	12,55	0,58	0,60	0,62	-	38,10		3,92	3,07	1,10	
264,0	500	201,0	23,67	39,32	27,36	12,03	10,75	3,13	23,43	0,96	12,73	0,55	0,67	0,65	-	35,63		3,93	2,93	1,37	
266,5	500	201,0	25,34	39,62	29,76	12,93	10,52	3,13	23,13	0,95	12,46	0,53	0,67	0,67	-	34,01		3,66	2,76	1,46	
270,5	500	201,0	27,37	35,33	32,35	13,14	10,44	3,09	24,70	1,01	12,48	0,47	0,60	0,75	-	33,85		3,55	2,91	1,58	
272,0	500	201,0	29,78	36,56	32,07	11,53	9,64	3,40	21,52	0,94	11,34	0,50	0,62	0,69	-	39,02		3,57	2,93	1,72	
289,5	500	201,0	8,13	15,15	5,78	8,76	9,55	1,57	19,24	0,64	14,23	-	0,67	0,54	-	44,78		4,02	3,37	0,45	zweite Giftlaufprobe
278,5	500	201,0	5,64	17,09	4,63	12,01	12,14	1,69	21,15	0,83	11,22	0,30	-	-	-	40,27		4,01	3,42	0,33	erfolgt
292,0	500	201,0	6,61	15,07	6,64	14,02	13,45	2,13	21,92	0,73	11,14	-	-	0,39	-	36,21		4,01	3,30	0,39	
299,5	500	201,0	8,22	16,86	7,49	12,31	11,32	2,22	20,88	0,77	10,90	-	0,23	0,34	-	40,44		4,06	3,32	0,47	
305,0	500	201,0	12,24	10,97	11,71	10,46	10,75	1,79	19,74	0,64	10,08	0,70	0,63	0,41	-	44,71		3,97	3,02	1,01	
307,5	500	201,0	28,24	41,72	24,24	9,65	9,65	1,55	17,69	0,62	8,16	0,76	0,77	0,33	-	31,21		3,76	2,61	1,63	
313,4	1274	163,5	29,49	34,15	3,00	14,35	10,94	6,67	17,41	1,09	11,40	0,65	0,42	0,51	-	9,57		1,10	2,09	1,52	
317,0	1274	163,5	33,79	15,19	4,06	14,97	10,01	7,60	17,56	1,33	6,60	0,38	0,16	0,51	-	10,46		1,05	2,12	1,73	
318,0	500	163,5	40,16	43,21	24,71	11,92	9,10	7,36	13,94	0,64	4,62	0,33	0,21	0,29	-	16,58		3,16	2,72	1,17	

* Gasanalyse durch Gaschromatographie

Anhang B: Vorversuche

Vor Beginn der Synthesversuche wurde das Verweilzeitverhalten sowie die katalytische Eigenaktivität des Reaktionssystems überprüft.

1. Verweilzeitverhalten

Durch Impulsmessungen wurde die äußere Altersverteilung des Reaktionssystems bestimmt (vergl. Abbildung B 1). Die Messungen erfolgten bei $P = 2$ bar und Raumtemperatur. Durch den Kreislaufreaktor wurde mit bekannter Geschwindigkeit ein H_2 -Strom geleitet. Am Reaktoreingang wurde als Markierungssubstanz Argon (jeweils 10 ml) mit einer Gasspritze über ein Septum injiziert. Das Argon-Antwortsignal wurde am Reaktorausgang mit einer Wärmeleitfähigkeitszelle gemessen und mit einem Schreiber aufgezeichnet. Um die starken Störungen des Signals (bedingt durch die von der Pumpe erzeugten Druckstöße) abzuschwächen, wurde parallel zum Schreibereingang ein Kondensator geschaltet, so daß eine auswertbare Antwortfunktion erhalten wurde.

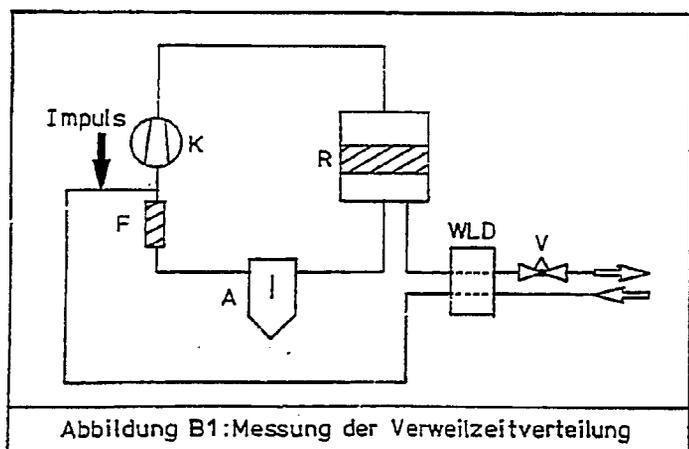


Abbildung B1: Messung der Verweilzeitverteilung

In Tabelle B 1 sind die Meßbedingungen und die Ergebnisse, die unter Verwendung des Kaskadenmodells erhalten wurden, zusammengestellt. Abbildung B 2 zeigt die geglätteten Verweilzeitkurven, die Werte für $t = 0$ min wurden extrapoliert.

Tabelle B 1: Bedingungen und Ergebnisse der Verweilzeitmessungen ($T = 20$ °C, $P = 2$ bar, Markierung: 10 ml Ar)

Messung Nr.	V_{H_2} [Nl/h]	Kreislaufverhältnis	\bar{t} [min]	S_t^2 [min ²]	β^*
1	10.7	106	2.2	4.5	1.1
2	10.7	106	1.8	2.8	1.2
3	31.7	36	0.8	0.9	0.7
4	31.7	36	0.8	0.7	0.9

* Kesselzahl nach dem Kaskadenmodell

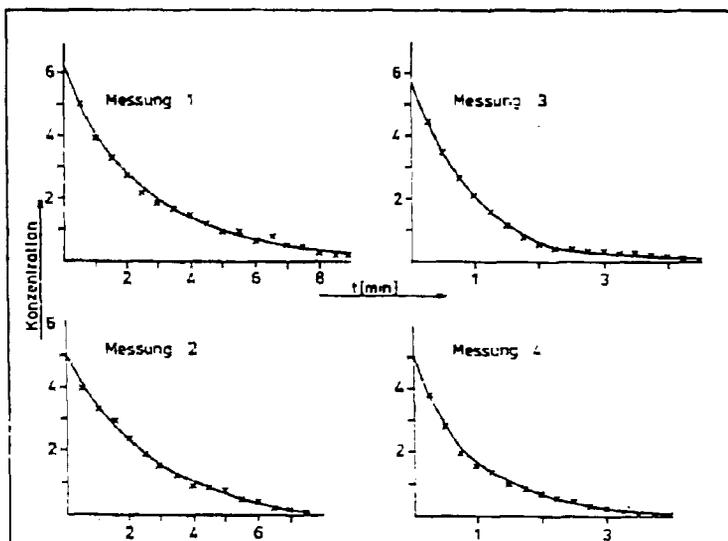


Abbildung B2: Verweilzeitverteilung im Reaktionssystem

Die Messungen erfolgten bei zwei unterschiedlichen Durchsätzen. Die Förderleistung der Pumpe durch das Reaktionssystem wurde zu 9.5 l/min ermittelt. Der Quotient aus Fördermenge und dem auf Betriebsbedingungen korrigierten Durchsatz ergibt das Kreislaufverhältnis. Die so berechneten Werte (siehe Tabelle B 1) liegen deutlich über dem von Berty [111] angegebenen Grenzwert von 20, so daß für das System Rührkesselverhalten zu erwarten ist. Unter Synthesebedingungen, das heißt bei höheren Drücken, ist eine weitere Verbesserung des Kreislaufverhältnisses zu erwarten, da der Volumendurchsatz durch den Reaktor geringer wird.

Die Auswertung der Verweilzeitmessungen nach dem Kaskadenmodell liefert für die Kesselzahl j Werte, die nahe bei 1 liegen. Die Streuung der Werte muß auf Fehler bei der Aufgabe der Markierung und auf die Störungen des Antwortsignals zurückgeführt werden. Neben dem Kreislaufverhältnis bestätigt auch das Ergebnis dieser Messungen, daß das Reaktionssystem mit guter Näherung als ideal durchmischter Rührkessel betrachtet werden kann.

2. Leerraumversuch

Um sicher festzustellen, daß unter Synthesebedingungen eine Wandreaktion im Reaktor keinen Beitrag zur Umsetzung liefert, wurde ein Leerraumversuch durchgeführt. Die Betriebsbedingungen und die Ergebnisse des Versuches faßt die Tabelle B 2 zusammen.

Tabelle B 2: Leerraumversuch, Bedingungen und Ergebnisse

Synthesegas	CO : H ₂ : Ar = 40.7 : 38.8 : 20.5		
Druck	10 bar		
Temperatur	205.5 °C (2 h) bis 298 °C (nach 6 h)		
Volumenstrom	13.5 Nl/h		
Versuchsdauer	10 h		
t [h]	5	8	10
X _{CO} [%]	2.9	3.1	0.6
X _{H₂} [%]	-0.9	-0.2	-2.6

Die Bildung von Syntheseprodukten (Kohlenwasserstoffe, CO_2) wurde nicht festgestellt; die um den Wert null schwankenden Umsätze liegen in der Größenordnung der zu erwartenden Meßfehler.

Ein Beitrag zur Umsetzung durch Wandreaktion ist zu vernachlässigen.

Anhang C: Abschätzungen zum Stoff- und Wärmetransporteinfluß auf die Reaktion

Zum Einfluß von Stoff- und Wärmetransport auf die Meßergebnisse wurden die nachstehend beschriebenen Abschätzungen durchgeführt. Im einzelnen wurde auf den Einfluß

- des Wärmeübergangs durch den Gasfilm um das Pellet
- des Stofftransports im Film
- eines Temperaturgradienten im Pellet
- der Porendiffusion

geprüft.

Hierzu wurden aus den Untersuchungen an den verschiedenen Katalysatortypen Meßpunkte mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten ausgewählt, da hier Transporteffekte am stärksten ausgeprägt sein würden.

Die in Tabelle C 1 enthaltenen Meßpunkte wurden ausgewertet.

In Tabelle C 1 sind unter anderem auch die Partialdrücke der fünf wichtigsten Komponenten im Reaktionsgemisch aufgeführt. Hierbei wurden in den Wert für Argon die übrigen nicht einzeln erfaßten Komponenten einbezogen, so daß die Addition der fünf angegebenen Partialdrücke den Gesamtdruck von 10 bar ergibt.

Dieses Verfahren wurde gewählt, um eine überschlägige Ermittlung von Stoffgrößen, die für die verschiedenen Abschätzungen erforderlich sind, zu vereinfachen.

Tabelle C 2 enthält einige für die Berechnungen benötigte Größen des Reaktionssystems und des Katalysators.

Tabelle C 1: Meßpunkte zur Prüfung auf Transportlimitierung

Kat.typ	A		B	C(1)		D
Vers.Nr.	19	19	11	29	4	14
τ [h]	174	144.25	123.5	20.0	184.37	230.75
T [°C]	245	280	279	280	298	316
P _{CO} [bar]	3.85	3.29	1.11	1.95	1.36	3.19
P _{H₂} [bar]	3.62	3.26	2.22	2.76	2.44	2.08
P _{Ar} [bar]	0.20	0.72	2.49	1.70	2.18	0.81
P _{CO₂} [bar]	0.02	0.17	0.35	0.23	0.38	0.21
P _{CH₄} [bar]	2.31	2.56	3.82	3.37	3.65	3.71
$-r_{CO} \times 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h}}$	1.11	9.05	4.44	3.46	4.53	2.42

Tabelle C 2: Größen zur Beschreibung des Katalysators und des Reaktionssystems

Pelletdurchmesser (volumengleiche Kugel)	d_p	0.46 cm
Pelletdichte	ρ_p	2.83 g/cm ³
relatives Zwischenkornvolumen *	ϵ	0.39
Schüttdichte	ρ_s	1.75 g/cm ³
Porosität des Katalysators **	θ	0.06
spezifische Oberfläche	σ_s	5.68 cm ² /g
" "	a	9.94 cm ² /cm ³
Labyrinthfaktor ***	τ	3
Porenfläche	σ_p	12 m ² /g
mittlerer Porenradius	r_p	3.5 nm
Gasumlaufgeschwindigkeit	\dot{V}_U	9 l/min
Querschnittsfläche der Katalysatorzelle	F	9.62 cm ²

* Ermittelt aus Schüttdichte und Pelletdichte

** Abgeschätzt aus Katalysatordaten (Tabelle 5.9) nach /124/

*** Angenommener Wert nach Daten aus /124/

Für den mittleren Porenradius wurde als typischer Wert für den Mesoporenbereich 3,5 nm eingesetzt (vergl. Tabelle 5.9). Der hier benutzte Wert für die Po-enfläche ergibt sich durch eine Subtraktion der Makroporenfläche von der BET-Oberfläche als typischer Wert.

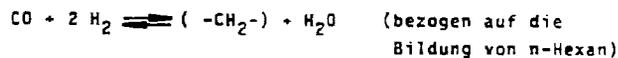
Wärmetransport durch den Gasfilm

Nach zwei Methoden wird überprüft, ob ein Temperaturgradient im Gasfilm um das Pellet die Ergebnisse beeinflusst. Zunächst wird die Größe des Temperaturgradienten abgeschätzt, dann wird durch eine von Mears /129/ vorgeschlagene Methode der Einfluß des Wärmetransportes auf die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit untersucht.

Für den Wärmeübergang gilt die Beziehung:

$$\dot{q} = h (T_s - T)$$

Die Differenz zwischen der Oberflächentemperatur T_s und der Umgebungstemperatur T kann aus der abzuführenden Wärmemenge und der Wärmeübergangszahl h ermittelt werden. \dot{q} wird aus der Verbrauchsgeschwindigkeit für Kohlenmonoxid ($-r_{CO}$) und der Reaktionsenthalpie ΔH_{CO} bezogen auf die spezifische Oberfläche des Pellets berechnet. Für ΔH_{CO} wurde ein Wert von -165 kJ/mol eingesetzt, der sich für die Reaktion



ergibt.

Bei Berücksichtigung des Wassergasgleichgewichtes wird der Absolutwert der Reaktionsenthalpie bezogen auf den CO-Verbrauch kleiner, so daß der oben angegebene Wert der maximal mögliche ist.

Die Wärmeübergangszahl h wurde nach bekannten Methoden aus dem Colburn-Koeffizienten für den Wärmetransport J_H ermittelt. Es gilt /123, 124/

$$J_H = \frac{h}{c_p \cdot G} \cdot Pr^{2/3} \quad \text{mit } Pr = \frac{c_p \cdot \mu}{k}$$

G = Massengeschwindigkeit g/s · cm²

Die Wärmekapazität C_p , die Viskosität μ und die Wärmeleitfähigkeit k wurden aus Daten für die reinen Komponenten /125/ bestimmt. Zur Berechnung der Viskositäten der Mischungen wurde eine Methode von Wilke /126, 127/ benutzt. Die Wärmeleitfähigkeit der Mischungen wurde nach einem analogen Verfahren von Mason und Saxena /128/ ermittelt.

Für den Colburn-Faktor j_H gilt im Festbett /123/:

$$j_H = 0.91 \cdot Re^{-0.51} \cdot \psi \quad (Re < 50)$$

$$j_H = 0.61 \cdot Re^{-0.41} \cdot \psi \quad (Re > 50)$$

Dabei ist die Reynoldszahl folgendermaßen festgelegt:

$$Re = \frac{G}{a \cdot \mu \cdot W}$$

ψ ist ein Formfaktor, der die Abweichungen der Pellets von der Kugelgestalt berücksichtigt ($\psi = 0.91$).

Tabelle C 3 faßt die Ergebnisse zur Berechnung der Temperaturgradienten zusammen:

Die Temperaturgradienten liegen innerhalb der Meßgenauigkeit, so daß ein Einfluß des Wärmetransports im Film ausgeschlossen werden kann.

Tabelle C 3: Temperaturgradienten im Gasfilm

Vers.Nr.	T [°C]	j_H	h [W/cm ² · K]	\dot{q} [W/cm ²]	ΔT [°C]
19	245	0.145	5.6×10^{-2}	9.0×10^{-3}	0.2
19	280	0.146	5.4×10^{-2}	7.3×10^{-2}	1.4
11	279	0.129	4.9×10^{-2}	3.6×10^{-2}	0.7
29	280	0.136	5.1×10^{-2}	2.8×10^{-2}	0.5
4	298	0.136	5.0×10^{-2}	3.7×10^{-2}	0.7
14	316	0.143	4.7×10^{-2}	1.9×10^{-2}	0.4

Nach Pears /129/ muß die folgende Ungleichung erfüllt sein, um einen Einfluß eines Temperaturgradienten auf die Reaktionsgeschwindigkeit, der 5 % überschreitet, ausschließen zu können.

$$\frac{|\Delta H_{CO}| \cdot |r_{CO}| \cdot P_p}{h \cdot T} < \frac{0.15 \cdot R \cdot T}{E_a} \quad R_p = \text{Partikelradius}$$

Zur Abschätzung wurde für die Aktivierungsenergie E_a einheitlich ein Wert von 126 kJ/mol eingesetzt.

Tabelle C 4: Kriterium zur Prüfung auf Wärmetransporthemmung im Film nach Mears /128/

Vers.Nr.	T (°C)	Kriterium
19	245	$7.1 \times 10^{-4} < 5.1 \times 10^{-3}$
19	230	$5.6 \times 10^{-3} < 5.5 \times 10^{-3}$
11	279	$3.0 \times 10^{-3} < 5.5 \times 10^{-3}$
29	280	$2.3 \times 10^{-3} < 5.5 \times 10^{-3}$
4	298	$2.9 \times 10^{-3} < 5.7 \times 10^{-3}$
14	316	$1.6 \times 10^{-3} < 5.8 \times 10^{-3}$

Das Kriterium ist in der Regel erfüllt, eine Ausnahme bildet der Wert aus Versuch 19 bei 230 °C. Hier sind die Werte etwa gleich groß. Im allgemeinen kann aber davon ausgegangen werden, daß Temperaturgradienten im Film nicht berücksichtigt werden müssen.

Stofftransportwiderstand im Gasfilm

Zur Prüfung auf Stofftransporteinflüsse im Gasfilm wird die abgeschätzte Transportgeschwindigkeit mit der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeit verglichen und ein von Mears /129/ aufgestelltes Kriterium ausgewertet.

Die Stofftransportgeschwindigkeit ist gegeben durch:

$$N = k_c \cdot (C - C_s) \quad [\text{mol/s} \cdot \text{cm}^2]$$

wobei die Stoffübergangszahl k_c aus dem Colburnkoeffizienten für den Stofftransport j_D ermittelt werden kann /124/.

$$j_D = \frac{k_c \cdot \rho}{G} \cdot Sc^{2/3}$$

Der zur Berechnung der Schmidtzahl erforderliche Diffusionskoeffizient für CO im Gasgemisch wurde nach einer in /124/ beschriebenen Methode abgeschätzt.

Für j_D gilt weiter /124/:

$$j_D = \frac{0.357}{\text{Gr} \cdot \text{Re}^{0.359}}$$

so daß k_c berechnet werden kann.

Bei Annahme einer Transportlimitierung im Film, das heißt $C_s = 0$, kann aus k_c und C \dot{N} berechnet und mit der Reaktionsgeschwindigkeit verglichen werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle C 5 enthalten.

Tabelle C 5: Transportgeschwindigkeit im Gasfilm und Reaktionsgeschwindigkeit

Vers.Nr.	T [°C]	k_c [$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$]	C_{CO} [$\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}$]	\dot{N} [$\frac{\text{mol}}{\text{h Kat}}$]	$-r_{CO}$ gemessen [$\frac{\text{mol}}{\text{h Kat}}$]
19	245	3.33	9.06×10^{-5}	6.2	1.11×10^{-3}
19	280	3.27	7.24×10^{-5}	4.8	9.05×10^{-3}
11	279	2.93	2.46×10^{-5}	1.5	4.44×10^{-3}
29	280	3.08	4.29×10^{-5}	2.7	3.46×10^{-3}
4	298	3.03	2.89×10^{-5}	1.8	4.53×10^{-3}
14	316	3.15	6.61×10^{-5}	4.3	2.42×10^{-3}

In allen Fällen ist die abgeschätzte Transportgeschwindigkeit um Größenordnungen höher als die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit. Ein Einfluß der Filmdiffusion kann daher ausgeschlossen werden.

Nach Mears /129/ ist die Abweichung der Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Stofftransporthemmung im Gasfilm kleiner 5 %, wenn das folgende Kriterium erfüllt ist:

$$\frac{-r_{CO}}{C} \cdot \frac{R_p}{k_c} < \frac{0.15}{n}$$

Nimmt man für die Reaktionsordnung 1 an, so muß die linke Seite kleiner 0.15 sein. Tabelle C 6 enthält die berechneten Werte.

Tabelle C 6: Kriterium für Filmdiffusion nach Mears /129/

Vers.Nr.	T [°C]	$ r_{CO} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{s}$	$\frac{ r_{CO} \cdot R_p}{D \cdot k_c}$
19	245	5.4×10^{-7}	4×10^{-4}
19	280	4.4×10^{-6}	4×10^{-3}
11	279	2.2×10^{-6}	7×10^{-3}
29	280	1.7×10^{-6}	3×10^{-3}
4	298	2.2×10^{-6}	6×10^{-3}
14	316	1.2×10^{-6}	1×10^{-3}

In allen Fällen ist das Kriterium erfüllt. Die Reaktion wird nicht durch Stofftransport im Gasfilm limitiert.

Abschätzung von Temperaturgradienten im Pellet

Nach Anderson /130/ ist der Einfluß eines Temperaturgradienten im Pellet kleiner als 5 %, wenn das folgende Kriterium erfüllt ist:

$$\frac{|\Delta H_{CO}| \cdot |r_{CO}| \cdot R_p^2}{T \cdot \lambda} < \frac{3 \cdot T \cdot R}{4 \cdot E_a}$$

Nach Literaturdaten /131/ ist für λ ein Wert zwischen 4×10^{-2} und 4×10^{-3} W/cm·K zu erwarten. Die folgenden Berechnungen wurden mit dem ungünstigeren Wert von 4×10^{-3} W/cm·K durchgeführt. Tabelle C 7 enthält die Ergebnisse der Berechnungen.

Tabelle C 7: Einfluß eines Temperaturgradienten im Pellet (nach Anderson /131/)

Vers.Nr.	T [°C]	$\frac{ \Delta H_{CO} \cdot r_{CO} \cdot R_p^2}{T \cdot \lambda}$	$\frac{3 \cdot T \cdot R}{4 \cdot E_a}$
19	245	2.3×10^{-3}	2.6×10^{-2}
19	280	1.7×10^{-2}	2.7×10^{-2}
11	279	8.5×10^{-3}	2.7×10^{-2}
29	280	6.6×10^{-3}	2.7×10^{-2}
4	298	8.4×10^{-3}	2.8×10^{-2}
14	316	4.4×10^{-3}	2.9×10^{-2}

Das Kriterium ist in allen Fällen erfüllt, so daß das Pellet jeweils als isotherm angesehen werden kann.

Prüfung auf eine Porendiffusionshemmung

Der Transport der Reaktanden und Produkte in den Poren des Katalysators kann auf unterschiedliche Weisen erfolgen. Hier werden zwei Grenzfälle betrachtet:

- Die innere Oberfläche des Katalysators ist dem Reaktionsgas direkt ausgesetzt
- Der Transport der Reaktanden und Produkte erfolgt durch Diffusion in den mit flüssigen Wachsen gefüllten Poren

Weitere Einflüsse wie zum Beispiel Konvektion (durch Siedevorgänge im Wachs, durch nicht volumenkonstante Reaktion), Strömungsvorgänge durch einen Ausfluß von flüssigen Kohlenwasserstoffen entsprechend der Menge, die in den Poren nachgebildet wird oder Oberflächendiffusion werden bei der Betrachtung nicht berücksichtigt.

1. Diffusion in wachsfreien Poren

Eine Abschätzung der mittleren freien Weglängen unter Reaktionsbedingungen zeigt, daß neben der Gasdiffusion auch die Knusenddiffusion berücksichtigt werden muß.

Der effektive Knusenddiffusionskoeffizient, der effektive Gasdiffusionskoeffizient und der sich ergebende Gesamtkoeffizient werden nach Satterfield /124/ berechnet.

$$\begin{aligned} \text{Es gilt: } D_{K,eff} &= 19400 \cdot \frac{\theta^2}{\tau \cdot \rho_p \cdot p_p} \cdot \sqrt{\frac{T}{M}} \\ D_{CO,eff} &= \frac{D_{CO} \cdot \theta}{\tau} \\ \frac{1}{D_{eff}} &= \frac{1}{D_{CO,eff}} + \frac{1}{D_{K,eff}} \end{aligned}$$

Die so berechneten Werte finden sich in Tabelle C 8.

Nach Satterfield kann ein modifizierter Thiele-Modulus Φ_s auf dem folgenden Wege aus experimentell zugänglichen Werten ermittelt werden.

$$\bar{\Phi}_s = \frac{R_p^2}{D_{\text{eff}}} \cdot \left(-\frac{1}{v_c} \cdot \frac{dn}{dt} \right) \cdot \frac{1}{c_s}$$

Die Verbrauchsgeschwindigkeit an CO, das heißt $\left(\frac{1}{v_c} \cdot \frac{dn_{\text{CO}}}{dt} \right)$, ist hier nicht, wie in den Tabellen C 1 und C 2 auf ein Einheitsvolumen der Katalysatorschüttung bezogen, sondern auf ein Einheitsvolumen des Katalysatorpellets. Für die Oberflächenkonzentration c_s kann, da eine Stofftransporthemmung im Film ausgeschlossen wurde, die Gasphasenkonzentration c eingesetzt

Tabelle C 8: Porennutzungsgrad bei Annahme von Gasphasendiffusion

Vers.Nr.	T:°C	$D_{\text{CO,eff}} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$	$D_{\text{K,eff}} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$	$D_{\text{eff}} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$	$\bar{\Phi}_s$	η
19	245	1.7×10^{-3}	3.2×10^{-4}	2.7×10^{-4}	1.9	ca. 0.95
19	280	1.7×10^{-3}	3.2×10^{-4}	2.7×10^{-4}	19.2	ca. C.4
11	279	1.3×10^{-3}	2.8×10^{-4}	2.3×10^{-4}	32.7	ca. 0.18
29	280	1.4×10^{-3}	3.0×10^{-4}	2.5×10^{-4}	13.3	ca. 0.5
4	298	1.4×10^{-3}	2.9×10^{-4}	2.4×10^{-4}	27.5	ca. 0.3
14	316	1.5×10^{-3}	3.0×10^{-4}	2.5×10^{-4}	6.1	ca. 0.7

werden. Aus dem Wert für $\bar{\Phi}_s$ kann dann aus einer Auftragung von $\bar{\Phi}_s^2 \cdot \eta$ gegen η der Porennutzungsgrad η ermittelt werden (/124/, S. 146; Abschätzung für Kinetik erster Ordnung, isothermes Pellet).

Tabelle C 8 faßt die Ergebnisse zusammen.

Unter den oben genannten Voraussetzungen liegt ein Einfluß der Porendiffusion auf die Ergebnisse vor.

2. Diffusion durch wachsgefüllte Poren

Zur Abschätzung wird das gleiche Konzept wie oben benutzt.

Einige der einzusetzenden Daten müssen jedoch den jetzt geltenden Bedingungen angepaßt werden.

Der Diffusionskoeffizient von CO in flüssigen Wachsen wurde von Anderson und Hofer /11, 132/ zu $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ berechnet (C₃₀-KW bei 250 °C), bei Berücksichtigung der Pelletporosität und des Labyrinthfaktors erhält man den Wert:

$$D_{\text{eff},f1} = 2.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Für die Oberflächenkonzentration C_s werden Werte eingesetzt, die aus Löslichkeitsmessungen für CO in Paraffinwachsen /133/ abgeschätzt wurden. Die so erhaltenen Werte sind in Tabelle C 9 aufgeführt.

Tabelle C 9: Porennutzungsgrad bei Annahme einer Diffusion durch wachsgefüllte Poren

Vers.Nr.	T [°C]	C_{CO} [mol/cm ³]	Φ_s	η
19	245	3.1×10^{-5}	619	In allen Fällen kleiner als 0,05
19	280	2.7×10^{-5}	5800	
11	279	8.3×10^{-6}	9300	
29	280	1.5×10^{-5}	4000	
4	298	1.0×10^{-5}	7900	
14	316	2.6×10^{-5}	1600	

Bei Annahme einer Diffusion durch die flüssigen Wachse in den Poren muß sehr starke Porendiffusion berücksichtigt werden.

Anhang D: Ergänzende Unterlagen zur Gaschromatographie

Auf eine genaue Beschreibung der Schaltvorgänge zwischen den einzelnen Säulen soll hier verzichtet werden. Tabelle D 1 stellt die verwendeten Säulen und ihre Aufgaben im Trennungsgang zusammen. Tabelle D 2 enthält die Betriebsbedingungen bei der GC-Analyse. Abbildung D 1 zeigt ein typisches Chromatogramm. Die Zuordnung der Peaks zu den Retentionszeiten und den bei der Auswertung verwendeten Eichfaktoren erfolgt in Tabelle D 3.

Tabelle D 1: In der Schaltung verwendete Trennsäulen (Säulendurchmesser jeweils 1/8")

Nr.	Länge	Füllung	Trennaufgabe
1 A	17'	28 % Bis (EE) A - 4.7 % Squalan + 2 % Carbowax 1540 auf Chromosorb PAW, 80/100 mesh	1 A bis C in Serie geschaltet, Probe aus der ersten Gasschleife, Trennung von CO ₂ sowie der C ₃ - und C ₄ -Kohlenwasserstoffe (außerdem treten einige nicht auswertbare Summenpeaks auf)
1 C	12 "	wie 1 A	
1 B	18 "	1 % Tetraäthylenglycoldimethyläther auf Porasil C, 80/100 mesh	
2	4'	Porapak N, 80/100 mesh	Säulen 2 und 3 zunächst in Serie geschaltet, Probe aus der zweiten Schleife, Abtrennung von H ₂ für die Übertragung in HTS-System. Auf Säule 2 werden CO ₂ , C ₂ H ₄ und C ₂ H ₆ getrennt. Auf Säule 3 werden Ar, (N ₂), CH ₄ und CO getrennt.
3	5'	Molekularsieb 13X, 80/100 mesh	

Tabelle D 2: Analysenbedingungen

Säulentemperatur	52 °C
Temperatur HTS	490 °C
Vordruck He	4.2 bar
Vordruck N ₂	4.15 bar
Trägergasstrom He (Säulen 1 A-C)	29 ml/min
He (Säulen 2 u.3)	30 ml/min
N ₂	52 ml/min
Probeschleife 1	1 ml
Probeschleife 2	1 ml
Dauer eines Analysenganges	48 min

Tabelle D 3: Zuordnung der Peaks (vergl. Abbildung D 1), Retentionszeiten, Eichfaktoren *

Peak Nr.	t [s]	Substanz ⁺	Eichfaktor	
			gemessen	Lit.wert
1	ca. 100	Schaltpeak	-	-
2	175	Summenpeak	-	-
3	219	Summe der C ₂ -KW	-	-
4	232	CO ₂	0.881	0.749
5	301	C ₃ H ₈	0.511	0.542
6	340	C ₃ H ₆	0.595	0.546
7	419	i-C ₄ H ₁₀	0.435	0.431
8	526	n-C ₄ H ₁₀	0.478	0.423
9	608	1-i-C ₄ H ₈	0.425	0.437
10	714	t-C ₄ H ₈	0.491	0.422
11	789	c-C ₄ H ₈	0.388	0.412
12	1298, 1367	Schaltpeaks	-	-
13	1381	H ₂	3.83	-
14	1432	CO ₂	0.726	0.749
15	1476	C ₂ H ₄	0.654	0.733
16	1511	C ₂ H ₆	0.654	0.702
17	1766	Schaltpeak	-	-
18	1801	Ar	0.881	-
19	1849	N ₂	-	0.819
20	1948	CH ₄	1	1
21	1995	CO	0.915	0.859

* Eichfaktoren auf Methan bezogen (zur Berechnung von V% o.mol%)

+ Die Schaltpeaks entstehen durch Ventilumschaltungen

Die in Tabelle D 3 angegebenen Faktoren sind geeignet, aus den gemessenen Flächen direkt Volumen% oder mol% zu ermitteln.

$$V\%_i = \frac{F_i \times \text{Faktor}_i \times V\%_{\text{CH}_4, \text{Eichung}}}{F_{\text{CH}_4, \text{Eichung}}}$$

Die Abweichung der gemessenen Faktoren von den Literaturwerten ist nicht systematisch. Sie ist wahrscheinlich durch die angewandte Integrationsmethode des Integrators begründet.

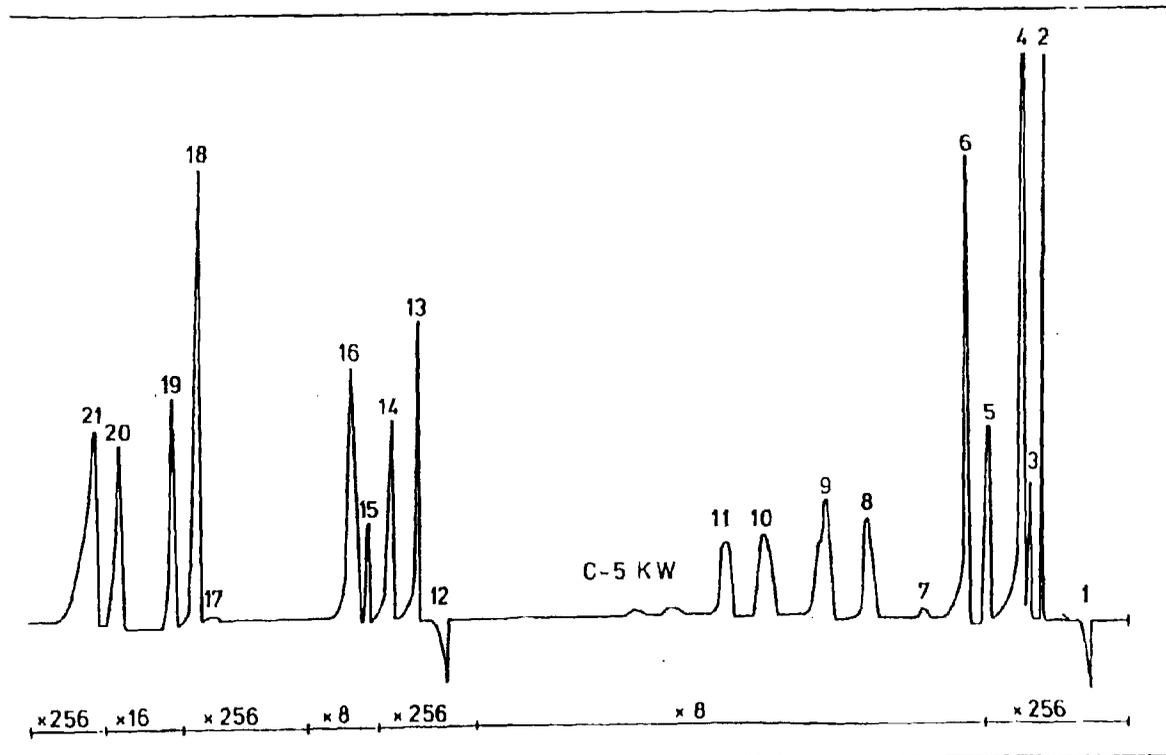


Abbildung D1: Typisches Chromatogramm

Anhang E: Symbolverzeichnis

a	spezifische Oberfläche	cm^2/cm^3
A	Parameter der Schulz-Flory-Verteilung $A = (1 - W)^2/W$	
C_i	Konzentration der Komponente i	mol/cm^3
$C_{S,i}$	Oberflächenkonzentration am Katalysator	mol/cm^3
C_0	Wärmekapazität (massenbezogen)	$\text{J}/\text{g K}$
d_p	Pelletedurchmesser (volumengleiche Kugel)	cm
D_i	Diffusionskoeffizient für Komponente i	cm^2/s
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient im Katalysator	cm^2/s
D_K	Knusendiffusionskoeffizient	cm^2/s
$D_{\text{eff},fl}$	effektiver Diffusionskoeffizient in mit einer flüssigen Phase gefüllten Poren	cm^2/s
E_a	Aktivierungsenergie	kJ/mol
G	Massengeschwindigkeit	$\text{g}/\text{s cm}^2$
h	Wärmeübergangszahl	$\text{W}/\text{cm}^2 \text{K}$
ΔH_i	Reaktionsenthalpie	kJ/mol
j_D	Colburn-Koeffizient für den Stofftransport	
j_H	Colburn-Koeffizient für den Wärmetransport	
k	kinetische Konstante, $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$	
k	Wärmeleitfähigkeit (von Gasen)	$\text{W}/\text{cm K}$
k_c	Stoffübergangszahl	cm/s
K_p	Gleichgewichtskonstante	
m_{Kat}	Katalysatormasse	g
m_n	Massenanteil der Kohlenwasserstoffe der C-Zahl n (Schulz-Flory-Verteilung)	
M	Molgewicht	g/mol
n	Reaktionsordnung	
n	Kohlenstoffzahl eines Kohlenwasserstoffs	
n_a	adsorbierte Menge	mol
n_m	Monoschichtkapazität	mol
\dot{n}_i	Molenstrom der Komponente i	mol/h
\dot{N}	Molenstrom (flächenbezogen)	$\text{mol}/\text{s cm}^2$
O_p	Porenfläche	m^2/g

Q_s	spezifische Oberfläche	cm^2/g
P	Gesamtdruck	bar
P_i	Partialdruck der Komponente i	bar
Pr	Prandtl-Zahl	
\dot{q}	Wärmestrom	$\text{J}/\text{cm}^2 \text{ s}$
r_i	Reaktionsgeschwindigkeit für die Komponente i	$\text{mol}/\text{h g}_{\text{Kat}}$
	$-\frac{1}{V_c} \cdot \frac{dn}{dt}$ Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf das Katalysatorvolumen	$\text{mol}/\text{cm}^3 \text{ Kat s}$
r_p	(mittlerer) Porenradius	nm
Re	Reynolds-Zahl	
RG	Raumgeschwindigkeit	NI/h
R_p	Pelletradius	cm
S	Standardabweichung	
Sc	Schmidt-Zahl	
t	Zeit, (Betriebszeit)	s, (h)
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$, K
T_s	Oberflächentemperatur des Katalysators	$^{\circ}\text{C}$, K
v	Volumenstrom	NI/h
v_p	Porenvolumen	cm^3/g
W	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit	
X_i	Umsatz der Komponente i	%
ϵ	relatives Zwischenkornvolumen	
η	Porennutzungsgrad	
θ	Porosität des Katalysators	
λ	Wärmeleitfähigkeit des Katalysators	$\text{W}/\text{cm K}$
μ	(dynamische) Viskosität	$\text{g}/\text{s cm}$
ρ	Dichte	g/cm^3
ρ_p	Pelletedichte	g/cm^3
ρ_s	Schüttdichte des Katalysators	g/cm^3
α_i	Selektivität für die Komponente i	C-Atom-%
τ	Labyrinthfaktor	
ϕ_s	Thiele-Modulus	
Φ_s	modifizierter Thiele-Modulus $\Phi_s = \phi_s^2 \cdot \eta$	
w	Formfaktor für Abweichungen von der Kugelgestalt	

Anhang F: Verzeichnis der Tabellen

1.1:	Vergleich der Produktverteilung technisch angewandter Verfahren mit den Ergebnissen einer Gasphasensynthese an einem neu entwickelten Kontakt	3
2.1:	Syntheseergebnisse an chlorfreien und chlorhaltigen Katalysatoren nach Hofer	29
2.2:	Syntheseergebnisse bei giftfreien und vergifteten Kontakten nach Davis	31
4.1:	Fehlerabschätzung	68
5.1:	Bedingungen der Reduktion und der Syntheseveruche, Standardkatalysator (Typ A)	72
5.2:	Bedingungen der Reduktion und Syntheseveruche, Katalysatortyp B	73
5.3:	Bedingungen der Syntheseveruche an Katalysatoren mit verkürzter bzw. ohne Anfahrphase	74
5.4:	Bedingungen der Reduktion und der Syntheseveruche an vergifteten Katalysatoren (Typ D)	75
5.5:	Ergebnisse der Reduktion giftfreier Kontakte	76
5.6:	Reduktion in Gegenwart von Chloroform	83
5.7:	Variation der Frischgaszusammensetzung in Versuch 35	85
5.8:	Mechanische Stabilität der Katalysatoren	87
5.9:	BET-Oberflächen und Auswertung der Radienverteilung im Bereich 1,5 - 7500 nm	89
5.10:	Adsorptionsvermögen (extrapolierte Maximalbelegung) ausgewählter Katalysatorproben für CO, H ₂ und C ₂ H ₄	92
5.11:	Einfluß der Ausheizbedingungen auf das Adsorptionsverhalten vergifteter Katalysatoren (Katalysatortyp D)	93
6.1:	Veränderung der Partialdrücke an CO und H ₂ mit dem Umsatz (Versuch 19)	101
6.2:	Auswertung der Versuche bei variierenden Bedingungen nach der Schulz-Flory-Beziehung	110
6.3:	Betriebspunkte für die Ermittlung der scheinbaren Aktivierungsenergien	113
6.4:	Scheinbare Aktivierungsenergien für die Verbrauchs- und Bildungsgeschwindigkeiten verschiedener Reaktanden und Produkte	114
6.5:	C ₄ -Olefine, Isomerenverteilung: Vergleich zwischen gemessenen Werten und Gleichgewichtsdaten	115
6.6:	Turn-over-frequency für bei 2 bar (Typ A) und 4 bar (Typ B) H ₂ -Druck reduzierte Kontakte in der Anfahrphase (CO-Verbrauch)	125
6.7:	Auswertung der Kettenlängenverteilung in der Anfahrphase	129

6.8:	Untersuchung des Olefin/Paraffin-Verhältnisses und der Doppelbindungsisomerisierung zu Beginn der Synthesephase (Katalysatortyp C(1))	133
6.9:	Aktivitätsvergleich zwischen Standard- und vergiftetem Katalysator	142
6.10:	Wachstumsparameter der Schulz-Flory-Verteilung (Anfahrphase, vergiftete Katalysatoren)	145
6.11:	Daten zum Konvertierungsgleichgewicht	148
6.12:	Gleichgewichtswerte und gemessene Daten für die C ₄ -Olefin-Isomerenverteilung	149
6.13:	Entwicklung der Produktverteilung eines vergifteten Kontaktes mit der Betriebszeit	152
6.14:	Abhängigkeit der Methanselektivität und der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit von der Betriebszeit, vergiftete Kontakte, Bereich zunehmender Aktivität	153
6.15:	Einfluß der Gaszusammensetzung auf die Konvertierung	158

Anhang G. Verzeichnis der Abbildungen

2.1:	Mechanistische Vorstellungen zur Fischer-Tropsch-Synthese	6
2.2:	Mechanismus nach Sachtler	9
2.3:	Vereinfachtes Reaktionsschema	11
3.1:	Schematische Aufstellung der erforderlichen Syntheseversuche	45
4.1:	Fließbild, Syntheseapparatur	54
4.2:	Katalysatorzelle	55
4.3:	Fließschema der Analytik	59
6.1:	Verlauf der Aktivität, Referenzpunkt	99
6.2:	Verbrauchsverhältnis CO/H ₂ und CO ₂ -Selektivität als Funktion von X _{CO} und T	100
6.3:	Bildung der gesättigten Kohlenwasserstoffe als Funktion von X _{CO} und T	103
6.4:	Äthylen- und Propylenselektivität als Funktion von X _{CO} und T	104
6.5:	Isomerenverteilung der C ₄ -Olefine als Funktion von X _{CO} und T	106
6.6:	Bildung der hochsiedenden Produkte als Funktion von X _{CO} und T	107
6.7:	Eigenschaften des Rohkontaktes und der reduzierten Katalysatoren der Typen A und B	121
6.8:	Entwicklung des CO-Umsatzes während der Anfahrphase (Katalysatortypen A, B, C)	123

6.9:	Entwicklung der Produktverteilung in der Anfahrphase	127
6.10:	Entwicklung der Katalysatoreigenschaften und der Produktverteilung mit der Betriebszeit (Katalysatortypen A, C(2), C(1)), schematische Darstellung	136
6.11:	Eigenschaften giftfreier (Typ A) und vergifteter (Typ D) reduzierter Kontakte	140
6.12:	Entwicklung der Produktverteilung in der Anfahrphase, vergiftete Kontakte	143
6.13:	Einfluß der Vergiftung auf die Produktverteilung, Vergleich zwischen Standardkatalysator und einem vergifteten Kontakt	147
6.14:	Einfluß des Partialdruckverhältnisses P_{CO}/P_{H_2} auf die Produktverteilung vergifteter Kontakte	157

Anhang H: Spezifikationsliste

Nr.	Anzahl	Bauteil	Hersteller	Typ
1	3	Druckminderer	L'Air Liquide	DE 3850
2	1	Druckminderer	Drägerwerk, Lübeck	Labor 2 ST D 18640
3	2	Magnetventil	ASCO	8262 9 256
4	8	Ansperrventil	Nupro	B-6J-MM
5	8	Kleinfineinregulier- eckventil	Haage	104.04S
6	4	Schwebekörperdurch- flußmesser	Brooks	2-1114-6
7	2	Molsiebfilter	Eigenbau	-
8	6	Manometer	Wiegand	311.160(40 bar)
9	2	Dreiwegehahn	Whitey	B-43-S-6MM
10	9	Absperrhahn	Legris	414046
11	1	Sättiger	Eigenbau	-
12	2	Katalysatorzelle	Eigenbau	-
13	2	Membrankompressor	Neuberger	NK 030.11.E
14	2	Druckgehäuse	Eigenbau	-
15	4	LeitungsfILTER	Nupro	SS-6-F-MM-60
16	4	Wachsabscheider	Eigenbau	-
17	2	Abgaskühler	Eigenbau	-
18	2	Flüssigkeitsabschei- der	Eigenbau	-
19	5	Absperrhahn	Haage	200.04S
20	2	Reaktorheizung	Eigenbau	-
21	2	Vorheizung	Eigenbau	-
22	2	Nachheizung	Eigenbau	-
23	1	RegelEinrichtung für Heizungen	Eigenbau	-
24	1	Probenahmezylinder	Whitey	304-HDF4-75
25	2	Vordruckregler	Veriflo	BPR 40-300-1- V-BK
26	2	Dreiwegehahn	Legris	4820410
27	1	Gasprobenumschalter	Perkin-Elmer	-
28	1	Vordruckregler	Veriflo	BPR 30-10-1-V
29	1	Manometer	Wiegand	311.160(1bar)

Nr.	Anzahl	Bauteil	Hersteller	Typ
30	1	Nadelventil	Nupro	
31	1	automatischer Gaschromatograph	Carle	AGC 111 H, Appl.0157 A
32	1	Rechner-Integrator	Spectra-Physics	Auto Lab, 23000-01
33	2	Schreiber	Metrawatt	Servogor S
34	1	Notabschaltung	Eigenbau	-
35	1	Warngerät für brennbare Gase	Wärngerät für brennbare Gase	GMA 030
36	8	Thermoelement	Phillips	NiCr/Ni
37	4	Thermoelement	Eigenbau	Fe-Konst.
38	2	Thermoelement	Eigenbau	NiCr/Ni
39	3	Meßstellenumschalter	Eigenbau	

Anhang I: Verzeichnis der Chemikalien

a) Katalysator

Typ LP 7/79 (Ruhrchemie AG, Oberhausen)

Zusammensetzung: $Fe_2O_3:V_2O_5:ZnO:K_2CO_3=45.4:39.9:12.5:2.2$
(Mol-%)

b) Gase

Syntheseanlage

Gasgemisch $CO:H_2:Ar$ 49:40:20 (Synthesegas)
 Ar 99.997 (Spülgas für Reaktor)
 N_2 99.99 (Druckgefäß)
 Analytik
 N_2 99.996 (Trägergase für Gaschromatographie)
 He 99.996 (Druckgefäß)
 Gasgemisch $Ar:CH_4=90.34:9.66$ (Eichgas)

Adsorptionsmessungen

N_2 99.999
 H_2 99.999
 CO 99.997
 C_2H_4 99.7

c) Sonstige Chemikalien

Molekularsieb 3 Å (zur Reinigung des Synthesegases)
 Chloroform (als Katalysatorgift)

IX

6.2.3.1	Abhängigkeit der Äthylen- und Propylenbildung vom Umsatz	102
6.2.3.2	Isomerenverteilung der C ₄ -Olefine in Abhängigkeit vom Umsatz	105
6.2.4	Kettenlängenverteilung als Funktion des Umsatzes	107
6.2.5	Abhängigkeit der Produktverteilung von der Synthesetemperatur	111
6.2.6	Einfluß von Stoff- und Wärmetransporteffekten	116
6.3	Entwicklung der Aktivität und der Selektivität in der Anfahrphase und unter Synthesebedingungen	119
6.3.1	Bewertung der Ergebnisse der Chemisorptionsmessungen	119
6.3.2	Einfluß der Reduktionsbedingungen auf die Katalysatoreigenschaften	120
6.3.3	Entwicklung von Aktivität und Selektivität in der Anfahrphase	122
6.3.4	Einfluß der Betriebszeit auf die Aktivitäts- und Selektivitätsentwicklung unterschiedlich vorbehandelter Kontakte	130
6.3.4.1	Untersuchung der Aktivitätsentwicklung	130
6.3.4.2	Entwicklung der Selektivitäten	132
6.3.4.3	Vergleich der Katalysatortypen	138
6.4	Synthese an vergifteten Katalysatoren	139
6.4.1	Vergleich mit dem Standardkatalysator	140
6.4.1.1	Vergleich der Ergebnisse der Reduktion	140
6.4.1.2	Entwicklung von Aktivität und Selektivität in der Anfahrphase	141
6.4.1.3	Vergleich der Syntheseergebnisse des Standardkatalysators und eines vergifteten Kontaktes in der Synthesephase	146
6.4.2	Entwicklung der Aktivität und Selektivität vergifteter Kontakte nach abgeschlossener Formierung	150
6.4.3	Wirkungsweise von Chlor als Katalysatorgift	154
6.4.3.1	Beeinflussung der Konvertierung	154
6.4.3.2	Auswirkungen der veränderten Gaszusammensetzung auf Aktivität und Selektivität	155
6.4.3.3	Zum Mechanismus der Vergiftung von Fischer-Tropsch-Kontakten	159
6.5	Schlußfolgerungen und Ausblick	162
	Literaturverzeichnis	165
	Anhang	172

Lebenslauf

Jochen Jacobs

geboren	21. 10. 1952 in Wuppertal
Eltern	Willi Jacobs und Gisela Jacobs geb. Ellsiepen
Heirat	22. 2. 1980 mit Petra Jacobs geb. Stachert
Schulbildung	1959 bis 1963 Evangelische Volksschule in Wülfrath-Düssel 1963 bis 1971 Städtisches Naturwissenschaftliches Gymnasium Wuppertal-Vohwinkel Abitur: 24. 5. 1971
Studium der Chemie	Seit WS 1971/72 an der Ruhr-Universität Bochum, Diplom: 16. 5. 1977, Diplomarbeit am Lehrstuhl für Technische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. M. Baerns und der Betreuung von Dr. A. Zein El Deen "Untersuchungen zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen durch die heterogen katalysierte Hydrierung von Kohlenmonoxid im Kreislaufreaktor"
Beginn der Arbeiten an der vorliegenden Dissertation	November 1977 an der Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Technische Chemie, Prof. Dr. M. Baerns

SATISFACTION GUARANTEED

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

▲ **E-mail: info@ntis.gov**

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

Reproduced by NTIS

National Technical Information Service
Springfield, VA 22161

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

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

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

About NTIS

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

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

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

NTIS

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



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