

höheren C-Zahlen sind auf das Vorhandensein von katalytischen Zentren mit besonders hohem Wert für  $\alpha$  zurückzuführen. Tatsächlich lassen sich solche Produktverteilungen als zweigipflige (bimodale) Schulz-Flory-Verteilungen darstellen /12, 13, 14/, die auf das Vorhandensein von zwei Typen aktiver Zentren mit unterschiedlichen Werten für  $\alpha$  zurückzuführen sind. Hohe Werte von  $\alpha$  und damit langkettige Kohlenwasserstoffe erhält man speziell durch Dotierung der Kontakte mit Kalium /15/.

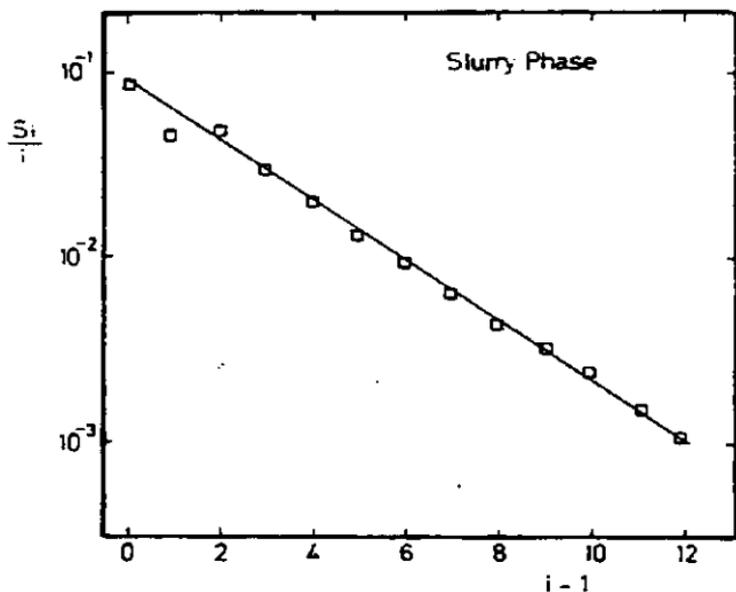
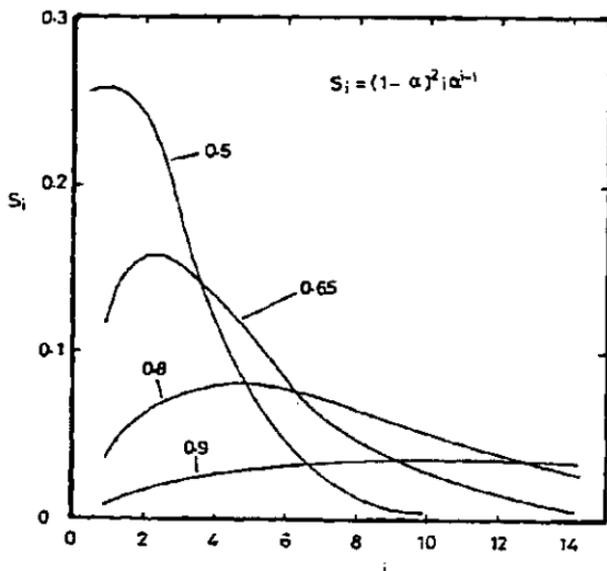


Abb. 2.3: Auftragung der Produktverteilung nach Schulz-Flory (Gl. (2.8)). Daten von Deckwer et al. /11/

Der Befund, daß die Produktverteilung der FTS an den meisten Katalysatoren der Schulz-Flory-Verteilung folgt, stellt einen wesentlichen Nachteil der FTS dar. Die Verteilung wird nach Gl. (2.7) umso breiter je höher der Wert von  $\alpha$  ist, wie aus Abb. 2.4 hervorgeht. An den üblichen Katalysatoren liegt  $\alpha$  im Bereich von 0,6 - 0,85.



**Abb. 2.4:** Produktverteilung nach Schulz-Flory für verschiedene Werte der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$

Nach dem Ölenbargo 1973 hat es zahlreiche Aktivitäten gegeben, neue Katalysatoren zu entwickeln, mit dem Ziel die Schulz-Flory-Verteilung zu durchbrechen. Folgende Tendenzen lassen sich hierbei erkennen:

- (1) Fe-Katalysatoren modifiziert durch Zusätze von Ti-, U-, Mo-, Mn- und Co-Oxiden /16, 17/
- (2) Partiiell hergestellte Eisenmodifikationen wie Fe-Whisker, die mit K, Au und Co promotiert sind /18/
- (3) Mn-Katalysatoren, die einen bestimmten Fe-Anteil enthalten /11, 16, 19, 20/
- (4) Zeolithe bzw. Silicalithe vom ZSM-5-Typ dotiert mit Fe /21/
- (5) Rh/Fe auf Silicaqel /22/ (liefert kurzkettige O-haltige Verbindungen)

- (6) Ru (18) auf  $Al_2O_3$  /23/
- (7) Zeolithe mit eingeschlossenen Metallen, wie z.B.  $Fe_3(CO)_2NaY$ -Addukte /24/ und Ru-Y-Zeolithe /25/
- (8) Zweikomponenten-Katalysatoren, d.h. modifizierte FT-Katalysatoren in Kombination mit formselektiven zeolithischen Komponenten vom ZSM-5-Typ /26/

Die ersten drei Typen stellen im Prinzip konventionelle FT-Katalysatoren dar, bei denen das Produktverteilungsspektrum breit ist und, abgesehen von geringen Abweichungen im Bereich niedriger Olefine (insbesondere für Ethylen), einer Schulz-Flory-Verteilung unterliegt. Gegenüber klassischen Fe-Katalysatoren weisen sie jedoch eine verbesserte Selektivität bezüglich kurzkettiger Olefine auf, die einen hohen Verkaufserlös bieten und für die deshalb eine hohe Selektivität angestrebt wird. Der höchste Anteil an  $C_2 - C_4$ -Kohlenwasserstoffen (118 g/Nm<sup>3</sup> umgesetztes Synthesegas) entsprechend 57 Gew. % der Gesamtprodukte wird für  $\alpha = 0,464$  erhalten. Bisher ist jedoch nicht systematisch untersucht, durch welche Betriebsbedingungen und Katalysatoreigenschaften sich ein solcher Wert für  $\alpha$  realisieren läßt. Die partielle Vergiftung z.B. mit  $H_2S$  stellt eine Möglichkeit dar /27/. Man muß jedoch auch berücksichtigen, daß ein hoher  $C_2 - C_4$ -Anteil an Katalysatoren, die zu einer Schulz-Flory-Verteilung führen, stets mit einem hohen Methananteil verbunden ist. So ergibt sich für  $\alpha = 0,464$  ein Methananteil von 60 g/Nm<sup>3</sup> umgesetztes Synthesegas, was 50% der  $C_2 - C_4$ -Fraktion entspricht. Im allgemeinen ist ein so hoher  $CH_4$ -Anteil in der FT-Synthese unerwünscht.

Nur im Falle des Einsatzes von Katalysatoren des Typs (7) und (8) ergeben sich schärfere Produktverteilungen. Im Fall (7) ist jedoch das Auftreten von Abweichungen von der wahrscheinlichsten Verteilung (Schulz-Flory) das Ergebnis der primären Synthesereaktion, während bei der Verwendung von Katalysatorsystemen des Typs (8) die hohe Selektivität im Bereich von  $C_5 - C_{11}$ -Kohlenwasserstoffen das Ergebnis von Folgereaktionen darstellt. Zum einen findet die Umsetzung primärer an FT-Katalysatoren gebildeter niedriger Olefine und Alkohole zu  $C_5 -$

C<sub>11</sub>-Kohlenwasserstoffen statt, zum anderen laufen Crack- und Isomerisierungsprozesse der höheren Kohlenwasserstoffe ab.

## 2.5 Kinetik

Über die FTS gibt es eine äußerst umfangreiche Literatur. Relativ wenig wurde jedoch über die Kinetik der FTS publiziert. Übersichten über ältere meist empirische kinetische Ansätze finden sich bei Frohning et al. /28/, Dry /29/ sowie Huff und Satterfield /30/.

Sehr vereinfachend wurde verschiedentlich angenommen /29, 31, 32/, daß die Kinetik der FTS nach einem einfachen Geschwindigkeitsansatz 1. Ordnung in Wasserstoff verläuft. Damit konnten Deckwer et al. /11/ für verschiedene in Blasensäulen-Suspensionsreaktoren eingesetzte Katalysatoren in sich weitgehend konsistente Geschwindigkeitskonstanten erhalten: Auch König und Gaube /15/ berichten über ein Gesetz nahezu 1. Ordnung in H<sub>2</sub>. Das Hauptinteresse dieser Autoren galt jedoch den kinetischen Gesetzen der Paraffin- und Olefinbildung sowie den Verzweigungsreaktionen.

Bei der Formulierung kinetischer Ansätze für ein so komplexes Reaktionssystem wie die FTS muß exakt festgelegt werden, auf welche Spezies die Reaktionsgeschwindigkeit bezogen wird. Von manchen Autoren wurden Bildungsgeschwindigkeiten für bestimmte Produkte angegeben /32/. Eine so weitgehende Differenzierung ist i.a. jedoch nicht notwendig. Wie unter 2.4 ausgeführt wurde, folgt die Produktbildung einem polymerisationsähnlichem Mechanismus, wobei sich eine C-Zahl-Verteilung nach Schulz-Flory ergibt. Wenn somit die Synthesegasumsatzgeschwindigkeit ( $-r_{\text{CO}+\text{H}_2}$ ) bekannt ist, läßt sich damit auch die Bildungsgeschwindigkeit der Produkte (C-Zahl) errechnen, vorausgesetzt der Schulz-Flory-Parameter  $\alpha$  ist bekannt. Wie Nettelhoff et al. /33/ gezeigt haben, ist die Synthesegasverbrauchsgeschwindigkeit  $-r_{\text{CO}+\text{H}_2}$  ein eindeutiges Maß für die Geschwindigkeit der FTS, unabhängig davon, in welchem Ausmaß die Wassergasverschiebungsreaktion, Gl. (2.2), abläuft.

Neben den schon angeführten Untersuchungen von König und Gaube /15/ wurden von Satterfield und Huff /34/ sowie Nettelhoff /35/ und Nettelhoff et al. /33/ neue kinetische Untersuchungen zur PTS in Suspensionsphase unter Ausschluß von Stofftransporthemmungen an der Grenzfläche Gas/Suspension vorgestellt. Die von diesen Autoren zur Interpretation der Meßdaten herangezogenen kinetischen Ansätze basieren auf mechanistischen Überlegungen bzw. sind aus solchen Vorstellungen herleitbar. Die z.Z. aktuellen Mechanismen sind

- die schon von Anderson /31/ formulierte und besonders von Kölbl und Mitarbeitern sowie von Dry /36/ propagierte Enol-Komplex-Theorie,
- die bereits von Fischer propagierte Carbidtheorie, die z.B. durch die Arbeiten von Ponoc /37/ unterstützt wird,
- der CO-Insertionsmechanismus von Pichler und Schulz /38/.

Tabelle 2.1 faßt kinetische Ansätze, die sich auf der Basis der unterschiedlichen Mechanismen herleiten lassen, zusammen. Modellansatz A folgt aus der Enol-Komplex-Theorie, wobei konkurrierende Chemisorptionen von CO und Produktwasser angenommen wird. Modellansatz D ergibt sich sowohl aus der Carbidtheorie als auch auf Basis des CO-Insertionsmechanismus. Mit Modell D gelang Huff und Satterfield /30/ eine Beschreibung ihrer Geschwindigkeitsdaten an einem suspendierten Fe-Schmelzkatalysator (für  $\text{NH}_3$ -Synthese). Auch in Modell D wird Chemisorption von Wasser berücksichtigt.

Nettelhoff et al. /33/ berichteten, daß Meßdaten an einem unpromotierten Fe-Fällungskatalysator sich brauchbar durch Modell A erfassen lassen, insbesondere bei hohen  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Eingangsverhältnis und bei relativ hohen Umsätzen. Für einen dreifach promotierten Fe-Schmelzkatalysator (wiederum in Suspensionsphase eingesetzt) beobachteten Nettelhoff et al. /33/ besonders bei niedrigen  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Eingangsverhältnissen eine hohe Aktivität für die Wassergasverschiebungsreaktion, so daß praktisch alles Produktwasser umgesetzt wurde. Trotzdem liessen sich die Geschwindigkeitsdaten an diesen Katalysator nicht nach einem Gesetz 1. Ordnung beschreiben, was sowohl

nach Modell A als auch nach Modell D für  $C_{H_2O} \ll C_{CO}$  bzw.  $C_{H_2O} \ll C_{CO} C_{H_2}$  zu erwarten wäre. Stattdessen fanden Nettelhoff et al. /33/, daß sich die Meßdaten nach Modell B ausreichend beschreiben lassen. Dieses Modell basiert auf der Enol-Komplex-Theorie, wobei eine Chemisorption von Produktwasser vernachlässigt wird und stattdessen die von  $CO_2$  in Rechnung gestellt wird. Der Nachweis einer Inhibierung der Geschwindigkeit der FTS durch das in der Folgereaktion, Gl. (2.2) gebildete  $CO_2$  veranlaßten Nettelhoff et al. /33/ zur Postulierung eines verallgemeinerten kinetischen Modell C, welches nach der Enol-Komplex-Theorie neben der CO-Chemisorption auch die der beiden möglichen Nebenprodukte ( $CO_2$  und  $H_2O$ ) berücksichtigt (Modell C).

Tabelle 2.1: Aus mechanistischen Vorstellungen herleitbare kinetische Modellansätze

Modell	Mechanistische Basis	Kinetischer Ansatz für $-r_{CO+H_2}$	Interpretation von $p_1$ , $b_2$ , $b_3$	Literatur
A	EKT* und H <sub>2</sub> O-Chemisorption	$\frac{b_1 C_{H_2}}{1 + b_2 C_{H_2O}/C_{CO}}$	$k$ $\frac{K_{H_2O}}{K_{CO}}$	Anderson, 1956 /31/ Luff, Satterfield 1984 /30/
B	EKT* und CO <sub>2</sub> -Chemisorption	$\frac{b_1 C_{H_2}}{1 + b_2 C_{CO_2}/C_{CO}}$	$k$ $\frac{K_{CO_2}}{K_{CO}}$	Nettelhoff et al., 1985 /33/
C	EKT* und CO <sub>2</sub> - und H <sub>2</sub> O-Chemisorption	$\frac{b_1 C_{H_2}}{1 + b_2 C_{CO_2}/C_{CO} + b_3 C_{H_2O}/C_{CO}}$	$k$ $\frac{K_{CO_2}}{K_{CO}} \frac{K_{H_2O}}{K_{CO}}$	Nettelhoff et al., 1985 /33/
D	Carbidtheorie bzw. CO-Insertion und H <sub>2</sub> O-Chemisorption	$\frac{b_1 C_{H_2}}{1 + b_2 C_{H_2O}/(C_{H_2}C_{CO})}$	$k$ $\frac{K_{H_2O}}{K_C} \frac{1}{k_{CO}}$	Luff, Satterfield 1984 /30/

\* EKT = Enol-Komplex-Theorie

### 3. Problemstellung und Zielsetzung

Wie schon erwähnt wurde, liegen zur Kinetik der FTS vergleichsweise wenige Arbeiten vor, über die zusammenfassend Nettelhoff /35/ berichtete. Bei den Untersuchungen von Huff und Satterfield /30/ und Nettelhoff et al. /33/ wurden promotorierte Fe-Schmelzkatalysatoren (für die Ammoniaksynthese entwickelt) in Suspensionsphase eingesetzt. Diese auf Magnetitbasis formulierten Katalysatoren ebenso wie der von Nettelhoff et al. /33/ zusätzlich untersuchte unpromotorierte Fe-Fällungskontakt stellen keine typischen FT-Kontakte dar. Trotz intensiver FE-Arbeiten nach dem Clembargo in 1973 ist auf dem Gebiet der Katalysatorentwicklung kein entscheidender Durchbruch gelungen. Vielmehr ist festzustellen, daß auch bei den in den USA in jüngster Zeit betriebenen Pilotanlagen zur FTS im Blasensäulen-Suspensionsreaktor als klassisch zu bezeichnende K-promotorierte Fe-Fällungskatalysatoren zur Anwendung kamen /39, 40/. Solche Kontakte wurden bereits von Kölbel /3/ entwickelt und im Suspensionsreaktor eingesetzt.

In dieser Arbeit wurde die Kinetik der FTS in Suspensionsphase an typischen FT-Kontakten untersucht. Zum Einsatz kamen K-promotorierte Fällungskontakte. Zusätzlich in die Untersuchungen einbezogen wurde der von Kölbel und Tillmetz /41/ vorgeschlagene Mn/Fe-Fällungskatalysator, wobei es sich wohl um einen Fe/MnO-Matrix-Katalysator handelt. Dieser Katalysator zeichnet sich gegenüber den K-promotorierten Fe-Fällungskontakten durch erhöhte Stabilität und ein stark unterschiedliches Produktspektrum aus. Ziel der Untersuchungen war es, die von Huff und Satterfield sowie von Nettelhoff et al. /33/ aufgestellten kinetischen Gesetze für diese in Suspensionsphase eingesetzten Katalysatoren zu überprüfen bzw. gegebenenfalls zu modifizieren. Insbesondere sollten zuverlässige Daten für die Geschwindigkeitskonstante des limitierenden Teilschritts sowie die Chemisorptionskonstanten ermittelt werden, auf deren Basis eine Vorausberechnung von Blasensäulen-Suspensionsreaktoren für die FTS möglich ist.

Bekanntlich sind Meßdaten aus katalytischen Suspensionsreaktoren wegen der möglichen Katalysatorvergiftung bzw. Desaktivierung oft großen Streuungen unterworfen /40/. Dies gilt insbesondere für ein so komplexes Reaktionssystem wie die FTS und wenn verschiedene Katalysatorchargen (Fällungen) in die Untersuchungen einbezogen werden. Ein besonderes Anliegen der Arbeit war es deshalb auch, die Datenreproduzierbarkeit zu überprüfen, indem Katalysatorchargen der gleichen und von verschiedenen Fällungen eingesetzt wurden. Nur wenn sowohl die Reproduzierbarkeit der Katalysatorfällung und der Katalysatorleistung sichergestellt ist, ist auch eine sichere Maßstabsvergrößerung und Auslegung von FT-Reaktoren möglich.

#### 4. Experimenteller Teil

##### 4.1 Syntheseapparatur

Die Untersuchungen wurden in einer Meßanlage durchgeführt, die eine Variation des Drucks (bis zu ca. 8 MPa) und der Temperatur (bis zu ca. 350°C) zuläßt. Die Apparatur entspricht weitgehend der von Nettelhoff /35/ entwickelten und beschriebenen Anlage. Kernstück der Apparatur ist ein Rührautoklav (Fa. Haag, Typ 1220) mit einem Durchmesser von 80 mm und einem Volumen von 1 l. Der Autoklav (Abb. 4.1) verfügt über einen Turbinenrührer mit einem Durchmesser von 45 mm. Die Kraftübertragung auf den Rührer erfolgt über einen Magnetantrieb. Der Autoklav ist mit Manometeranschluß und Thermoelement sowie mit Gasein- und Gasauslaß versehen.

Die einzelnen Komponenten des Synthesegases werden vor dem Vermischen über Massenströmungsmesser geregelt. Das Synthesegasgemisch strömt dann über eine Deckelbohrung und ein Tauchrohr zum Boden des Rührautoklaven. Die bei Reaktionsbedingungen gasförmigen Produkte sowie nicht umgesetztes Synthesegas verlassen den Reaktor über eine Deckelbohrung, die als Gasauslaß dient. Diese Gase werden im Reißabscheider auf 140°C abgekühlt. Im Anschluß werden die verbliebenen Gase entspannt und passieren einen zweistufigen Kaltabscheider der auf 1°C thermostatisiert ist. Das nicht abgeschiedene Restgas wird gaschromatographisch analysiert. Dabei werden die nicht kondensierten Kohlenwasserstoffe an gepackten Säulen und die Permanentgase am Janakgaschromatographen aufgetrennt. Zusätzlich wird der CO- und CO<sub>2</sub>-Gehalt mit Hilfe von IR-Analysatoren kontinuierlich verfolgt.

Die Reiß- und Kaltkondensate werden ebenfalls gaschromatographisch getrennt. Eventuell auftretende Leckagen werden mit Hilfe einer Gaswarnanlage angezeigt. Diese Gaswarnanlage steuert Magnetventile im Gaszulauf, um im Fall einer Undichtigkeit Nachströmen von CO und H<sub>2</sub> zu verhindern. Gleichzeitig werden akustische und optische Signale gegeben.

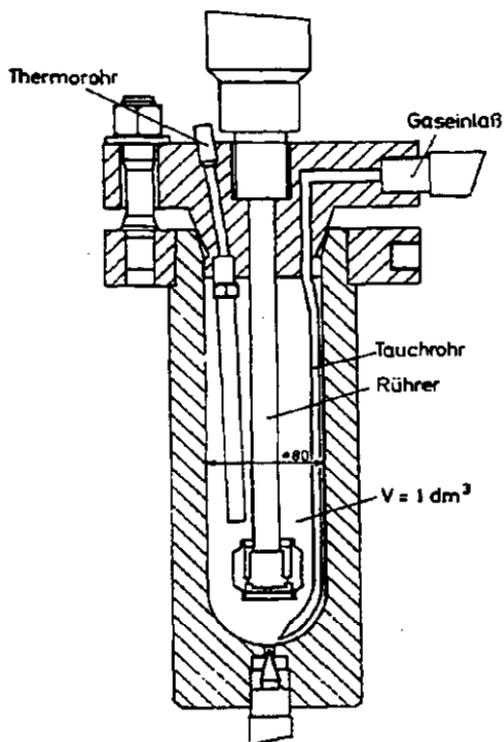


Abb. 4.1: Aufbau des verwendeten Autoklavs

Das Schema der gesamten Meßanlage ist in Abb. 4.2 dargestellt.

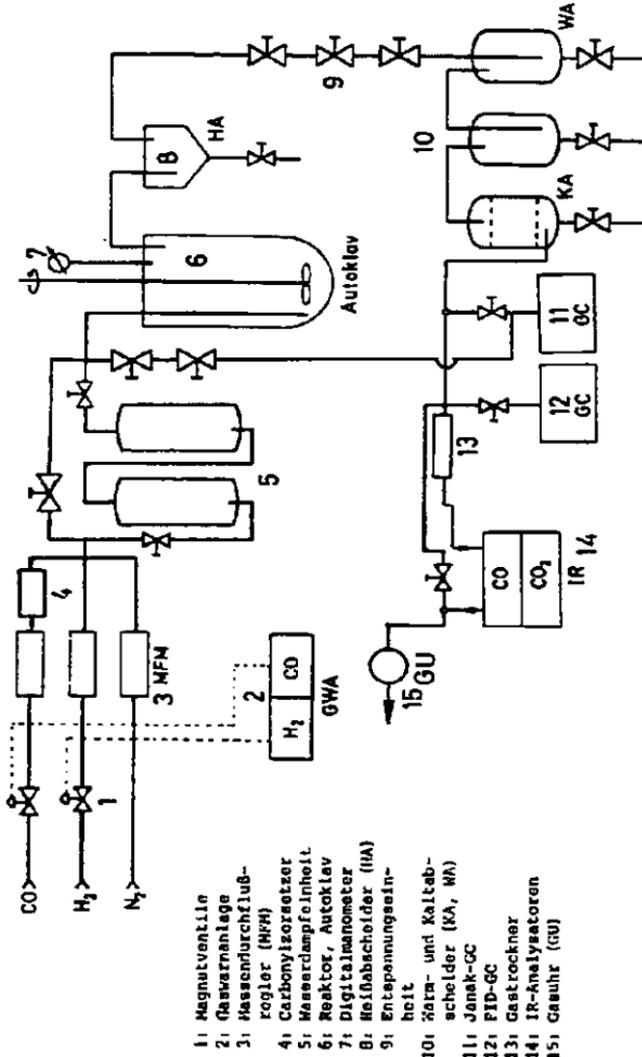


Abb. 4.2: Schematische Darstellung der Gesamtapparatur

Um eine mögliche Inhibierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Wasser genauer zu erfassen, wurde bei zwei Meßreihen mit dem Fe/K-Katalysator Wasser in das Eingangsgas dosiert. Zu diesem Zweck wurde das Eingangsgas über Fritten in zwei nacheinander angeordnete mit  $H_2O$  gefüllte Druckgefäße geleitet. Die Gefäße wurden auf konstanter Temperatur (30 - 120°C) gehalten. Der Wassermolenbruch im Eingangsgas errechnet sich aus dem T-abhängigen Verdampfungsgleichgewicht.

#### 4.2 Eingesetzte Katalysatoren

In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Katalysatortypen eingesetzt, wobei es sich in beiden Fällen um Fällungskatalysatoren handelt. Von der Fa. Schering AG, Bergkamen, wurden zwei Fällungen eines mit K promotierten Eisenkatalysators zur Verfügung gestellt. Bei dem anderen Katalysatortyp handelt es sich um einen Fe/Mn-Fällungskontakt, der uns von Prof. Ralek, TU Berlin, überlassen wurde. Die genaue Herstellung des Fe/MnO-Matrixkatalysators ist bei Hai Nguyen-Ngoc /42/ beschrieben. Beide Katalysatortypen wurden, wie bei Deckwer et al. /11, 43/ ausgeführt, als Hydroxide aus den Metallnitratlösungen im sogenannten Cellarreaktor kontinuierlich gefällt.

Das getrocknete Grünkorn beider Katalysatortypen wurde in einer Achtmühle vermahlen (Korngröße  $\leq 50 \mu m$ ) und in geschmolzenem Hartparaffin (Vestowax SH-105,  $F_p = 105^\circ C$ , Chemische Werke HÜls) aufgenommen. Die Aktivierung erfolgte in Suspensionsphase. Zunächst erfolgt Feintrocknung durch Begasung mit  $N_2$  bei  $250^\circ C$  (für ca. 15 h). Zur Aktivierung selbst wurde nacheinander mit CO und  $H_2$  unter Zinbehaltung der in Tabelle 4.1 angegebenen Bedingungen begast.

**Tabelle 4.1:** Angewandte Aktivierungsbedingungen für die Katalysatoren (in Vestowax suspendiert)

Katalysator	Zeitspanne h	Gaszusammensetzung	Volumenstrom l/min	Temperatur °C	Druck MPa
Fe/K	20	90% CO, 10% N <sub>2</sub>	0,5	250	0,5
	20	90% H <sub>2</sub> , 10% N <sub>2</sub>	0,5	250	0,5
Fe/MnO	26	90% CO, 10% N <sub>2</sub>	0,5	270	0,29
	22	90% H <sub>2</sub> , 10% N <sub>2</sub>	0,5	270	0,31

Die Zusammensetzung der eingesetzten Katalysatoren wurde mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie (Fe, Mn) und der Flammenemissionsanalyse ermittelt. Die gefundenen Gehalte an Metallen sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

**Tabelle 4.2:** Metallgehalte der eingesetzten Katalysatoren (alle Angaben in Gew.-%)

Katalysator	Fällung	Fe	Mn	K	Metallverhältnis
Fe/K	A	61,7	0	0,83	K/Fe = 1,35/100
Fe/K	B	62,6	0	0,84	
Fe/Mn	(C)	7,1	56,8	0	Fe/Mn = 12,5/100

#### 4.3 Analytik

Während eines Versuchslaufs wurde die Zusammensetzung des Eingangsgases und des nach dem Kaltabscheider anfallenden Restgases jeweils mehrfach bestimmt. Das Restgas besteht aus nicht umgesetztem Synthesegas (E<sub>2</sub> und CO), gasförmigen Reaktionsprodukten (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und höhere Kohlenwasserstoffe sowie Spuren von Alkoholen und Aldehyden), dem Synthesegas zugesetztem N<sub>2</sub> und Resten von Wasserdampf. Für die Trennung der Kohlenwasserstoffe wurde ein Gaschromatograph mit ge-

packter Säule ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) verwendet. Die Permanentgase ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) wurden mit Hilfe eines Chromatographen, der nach dem Janak-Prinzip arbeitet, analysiert. Der  $\text{CO}$ - und der  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Restgases wurde darüber hinaus mit Hilfe von IR-Analysatoren (UNOR 6N, Fa. H. Maihak AG, Hamburg) kontinuierlich verfolgt. Die Analyse des Restgases allein erlaubt bereits eine quantitative Verfolgung des Syntheseverlaufs und kann ohne zusätzliche Probenahme während der Synthese durchgeführt werden. Sie stellt deshalb die Basis der Versuchsauswertung in dieser Arbeit dar.

Die im Heiß- und Kaltabscheider anfallenden Kondensate wurden nur gelegentlich bzw. im Falle des Fe/K-Katalysators nach Ablauf einer gesamten Versuchsserie analysiert. Die so erhaltenen Daten dienten speziell zur Überprüfung der Gesamtbilanz über die Meßanordnung. Die zur Analyse verwendeten gaschromatographischen Trenntechniken sind bei Nettelhoff /35/ beschrieben.

#### 4.4 Meßprogramm

Der Fe/K-Katalysator liefert hohe Wachsausbeuten. Diese höheren Kohlenwasserstoffe akkumulieren im Rührautoklaven. Es stand deshalb für jede Katalysatorcharge nur eine begrenzte Meßzeit zur Verfügung, da eine Abtrennung des Wachses aus dem Reaktor sich als schwierig erwies. In dieser Meßzeit könnten je nach Art der Betriebsbedingungen 15 bis 20 stationäre Betriebszustände eingestellt werden. Um für die Aufstellung und Überprüfung der kinetischen Ansätze eine ausreichende Datenmenge zu haben, wurden verschiedene Chargen des Fe/K-Katalysators eingesetzt, was gleichzeitig die Möglichkeit bot, die Datenreproduzierbarkeit zu überprüfen, was eines der Teilziele dieser Arbeit darstellt.

Insgesamt wurden 9 Chargen des Fe/K-Katalysators aus den beiden Fällungen (A und B) eingesetzt, wobei die folgenden Parameterbereiche überstrichen wurden

$$493 \leq T \leq 533 \text{ K}$$

$$0,5 \leq \dot{V}_G^O \leq 4 \text{ l/min}$$

$$0,5 \leq I \leq 2.$$

Der Druck wurde auf 1 MPa festgelegt. Es kamen jeweils 100 g Grünkorn des Fe/K-Katalysators zum Einsatz, die in 280 g Hartparaffin suspendiert wurden und, wie unter 4.2 beschrieben, "in situ" aktiviert wurden. Wie aus Tabelle 4.3 hervorgeht wurde die Mehrzahl der Messungen mit CO-reichem Synthesegas ( $I \leq 0,8$ ) unter Variation der Raumgeschwindigkeit und der Temperatur durchgeführt. Der Grund für die bevorzugte Beschränkung auf niedrigere  $H_2/CO$ -Eingangsverhältnisse liegt darin, daß angestrebt wurde unter möglichst praxisnahen Bedingungen zu arbeiten (d.h. entsprechend der Synthesegaszusammensetzung moderner Vergaser).

Tabelle 4.3: Durchgeführte Meßserien mit Fe/K-Katalysator bei 1 MPa

Katalysatorcharge (Fällung)	Variierte Betriebsbedingungen
I(A), II(A), III(B) IV(A), V(A) <sup>f</sup> , VI(A)* IX(B)	$493 \leq T \leq 533K$ $0,5 \leq \dot{V}_G^O \leq 4 \text{ l/min}$ $I \leq 0,8$
VII(A)	$493 \leq T \leq 533K$ $0,5 \leq I \leq 2$ $\dot{V}_G^O = 1,5 \text{ l/min}$
VIII(A)	$493 \leq T \leq 533K$ $0,5 \leq I \leq 2$ $1 \leq \dot{V}_G^O \leq 2,5 \text{ l/min}$

Bei zwei Meßreihen (V(A) und VI(A)) wurde in den Eingangsgasstrom zusätzlich Wasserdampf eingespeist, wie unter 4.1 beschrieben. Um die Druckfestigkeit des Fe/K-Katalysators zu prüfen, wurden am Ende einiger Meßserien der Druck von 1 auf 4 MPa in Schritten von 1 MPa erhöht.

Der Fe/Mn-Katalysator entfaltet erst bei erhöhter Temperatur (533 bis 593 K) seine volle Aktivität und soll außerdem sehr druckstabil sein. Der Fe/Mn-Kontakt liefert bevorzugt niedrigere Kohlenwasserstoffe (insbesondere niedrigere Olefine). Es kommt deshalb nicht zur Produktakkumulation im Reaktor, so daß mit einer Charge (50 g Kontakt in 280 g Vestowax) eine Vielzahl von stationären Betriebszuständen realisiert werden konnte. Insgesamt wurden 76 solcher Zustände eingestellt. Wie sich später zeigte, ist die zeitliche Abfolge der Messungen für die Interpretation der Geschwindigkeitsdaten und der Produktverteilung von Bedeutung. Die Reihenfolge der Messungen mit unterschiedlichen und wiederholt eingestellten Betriebszuständen ist in Tabelle 4.4 wiedergegeben.

**Tabelle 4.4:** Eingestellte Betriebszustände für die Messungen mit dem Fe/Mn-Katalysator

Lauf	P, MPa	T, K	$\dot{V}_G^C$ , l/min	I
540	1,0	533	1,0	0,8
541 - 544	2,0	533 - 563	1,0	0,8
545 - 548	2,0	563	0,5 - 2,0	0,8
549 - 551	3,0 - 5,0	563	1,0	0,8
552	2,0	563	1,0	0,8
553 - 556	2,0	573	0,5 - 2,0	0,8
557 - 559	3,0 - 5,0	573	1,5	0,8
560 - 564	2,0	573	1,0	0,5 - 2,0
565 - 568	2,0	583	0,5 - 2,0	0,8
569 - 571	3,0 - 5,0	583	1,5	0,8
572 - 573	2,0	583, 563	1,0	0,8
574 - 578	1,0	563	0,5 - 1,5	0,8
575 - 579	1,0	563	1,22 - 1,83	0,8
580 - 584	2,0	563	0,64	0,5 - 2,0
585 - 589	2,0	583	1,0	0,5 - 2,0
590 - 594	2,0	573	1,0	0,5 - 2,0
595 - 599	2,0	593	1,0	0,5 - 2,0
600	2,0	573	1,0	0,8
601, 604, 605, 607, 610, 612, 613	1,0 - 6,0	573	0,5 - 3,0	0,8
602, 603, 606, 608, 609, 611, 614	1,0 - 6,0	573	0,5 - 3,0	1,5
615	2,0	573	1,0	0,8

## 5. Meßdatenauswertung

### 5.1 Gaszusammensetzung, Verbrauchsverhältnis und Umsätze

Die Primärauswertung erfolgt aus den gemessenen Längen im Janak-Gaschromatographen für die Zusammensetzung des Eingangs- und Ausgangsgases, dem am Unor abgelesenen CO<sub>2</sub>-Molenbruch sowie der eingestellten Menge für den Synthesegasdurchsatz. Die Produktverteilung wird zusätzlich benötigt zur Ermittlung des stöchiometrischen Faktor n. Damit werden folgende Kenngrößen berechnet:

#### H<sub>2</sub>/CO-Eingangsverhältnis (inlet ratio)

$$I = x_{H_2}^0 / x_{CO}^0 = (l_{H_2} / l_{CO})_{Janak}^0 \quad (5.1)$$

#### H<sub>2</sub>/CO-Ausgangsverhältnis (exit ratio)

$$E = x_{H_2}^1 / x_{CO}^1 = (l_{H_2} / l_{CO})_{Janak}^1 \quad (5.2)$$

#### Volumenstrom am Ausgang

Dieser ergibt sich aus der N<sub>2</sub>-Bilanz

$$\dot{V}_G^1 = \dot{V}_G^0 x_{N_2}^0 / x_{N_2}^1 = \dot{V}_G^0 \frac{l_{N_2}^0}{l_{Ges}^0} \frac{l_{Ges}^1}{l_{N_2}^1} \quad (5.3)$$

$$\dot{V}_G^1 = \dot{V}_G^0 (l_{N_2}^0 / l_{N_2}^1)_{Janak} \quad (5.4)$$

Da die Massenflußmesser (MFM) auf STP-Bedingungen geeicht sind, sind die Volumenströme stets auf STP (in l/min) bezogen, soweit nicht ausdrücklich andere Bedingungen angegeben sind.

#### H<sub>2</sub>/CO-Verbrauchsverhältnis (usage ratio)

$$U = \frac{\Delta N_{H_2}}{\Delta N_{CO}} = \frac{\dot{V}_G^0 x_{H_2}^0 - \dot{V}_G^1 x_{H_2}^1}{\dot{V}_G^0 x_{CO}^0 - \dot{V}_G^1 x_{CO}^1} \quad (5.5)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (5.3) bzw. (5.4) folgt

$$U = \frac{x_{H_2}^0/x_{N_2}^0 - x_{H_2}^1/x_{N_2}^1}{x_{CO}^0/x_{N_2}^0 - x_{CO}^1/x_{N_2}^1} \quad (5.6)$$

bzw.

$$U = \frac{(l_{H_2}/l_{N_2})^0 - (l_{H_2}/l_{N_2})^1}{(l_{CO}/l_{N_2})^0 - (l_{CO}/l_{N_2})^1} \quad (5.7)$$

### Umsätze

Auch die Umsätze lassen sich unter Berücksichtigung der Inertgasbilanz ausschließlich aus den Längen im Janak-GC ermitteln, ohne daß die genauen Molenbrüche bekannt sein müssen.

Für den (Gesamt)Synthesegasumsatz gilt

$$x_{CO+H_2} = 1 - \frac{N_{CO}^1 + N_{H_2}^1}{N_{CO}^0 + N_{H_2}^0} \quad (5.8)$$

bzw.

$$x_{CO+H_2} = 1 - \frac{V_G^1(x_{CO}^1 + x_{H_2}^1)}{V_G^0(x_{CO}^0 + x_{H_2}^0)} \quad (5.9)$$

Unter Berücksichtigung von Gl. (5.3) folgt

$$x_{CO+H_2} = 1 - \frac{x_{N_2}^0}{x_{CO}^0 + x_{H_2}^0} \frac{x_{CO}^1 + x_{H_2}^1}{x_{N_2}^1} \quad (5.10)$$

bzw.

$$x_{CO+H_2} = 1 - \frac{l_{N_2}^0}{l_{CO}^0 + l_{H_2}^0} \frac{l_{CO}^1 + l_{H_2}^1}{l_{N_2}^1} \quad (5.11)$$

Für die Einzelgasumsätze gilt entsprechend

$$x_{CO} = 1 - \frac{x_{N_2}^0 x_{CO}^1}{x_{CO}^0 x_{N_2}^1} = 1 - \frac{l_{N_2}^0 l_{CO}^1}{l_{CO}^0 l_{N_2}^1} \quad (5.12)$$

$$x_{H_2} = 1 - \frac{l_{N_2}^0 l_{H_2}^1}{l_{H_2}^0 l_{N_2}^1} \quad (5.13)$$

Zwischen den Umsätzen lassen sich die folgenden Beziehungen herleiten:

$$x_{CO} = x_{CO+H_2} \frac{1 + I}{1 + U} \quad (5.14)$$

$$x_{H_2} = x_{CO+H_2} \frac{U}{I} \frac{1 + I}{1 + U}$$

$$x_{CO+H_2} = \frac{1}{1 + I} (x_{CO} + I x_{H_2}) \quad (5.15)$$

## 5.2 Molenbrüche am Ausgang bzw. im Reaktor

Zur Bestimmung der aktuellen Konzentrationen am Reaktorausgang benötigt man die tatsächlichen Molenbrüche (die Längen im Janak-Diagramm sind nicht mehr ausreichend). Bei der Berechnung der Ausgangsmolenbrüche ist zu berücksichtigen, daß die Ermittlung der Zusammensetzung mittels Janak-GC nach dem Kaltabscheider erfolgt und im Janak GC  $CO_2$  nicht bestimmbar ist, ebenso ist  $H_2O$  nicht ermittelbar. Somit gilt für Volumenstrom der Komponente  $i$  am Ausgang

$$\dot{V}_{Gi}^1 = \dot{V}_G^1 x_i^1 = \frac{l_i^1}{l_{\text{Ges Janak}}^1} \dot{V}_G^1 (1 - x_{CO_2}^1 - x_{H_2O}^1 - x_{KW}^1) \quad (5.16)$$

Dabei steht  $x_{KW}$  für die im Heiß- und Kaltabscheider kondensierten höheren Kohlenwasserstoffe. Der  $CO_2$ -Molenbruch ergibt sich aus dem am Unor abgelesenen Wert unter Berücksichtigung der Trocknung und Kondensation aus