

$$x_{CO_2}^1 = x_{CO_2}^{Unor} (1 - x_{H_2O}^1 - x_{KW}^1) \quad (5.17)$$

Damit folgt aus Gl. (5.16)

$$x_i^1 = (1_i^1 / 1_C^1)_J (1 - x_{H_2O}^1 - x_{KW}^1 - x_{CO_2}^{Unor} (1 - x_{H_2O}^1 - x_{KW}^1)) \quad (5.18)$$

Bei den Untersuchungen mit den K-promotierten Fe-Katalysatoren wurde in hohem Maße Wachsbildung beobachtet, d.h. die Reaktionsprodukte verblieben zum großen Teil im Reaktor (s. Bilanz zur Ermittlung des stöchiometrischen Faktors  $n$ ). Deshalb kann hier gesetzt werden:  $x_{KW}^1 \approx 0$ . Der Wassermolenbruch wurde experimentell nicht ermittelt, sondern unter Berücksichtigung der Stöchiometrie berechnet. Darauf wird noch genauer eingegangen. Da die Katalysatoren auf der Basis Fe/K eine hohe Wassergaskonvertierungsaktivität aufweisen, ist der Wassermolenbruch sehr klein und streut für eine Reihe von Messungen um 0, so daß vielfach auch  $x_{H_2O}^1 \approx 0$  gesetzt werden kann, jedenfalls bei der Berechnung von  $x_{H_2}^1$ ,  $x_{CO}^1$  und  $x_{CO_2}^1$ .

### 5.3 Bilanzierung und globale Produktverteilung

Es wurden keine Einzelkomponentenbilanzen durchgeführt. Stattdessen wurde die umgesetzte Synthesegasmenge mit den gebildeten Kohlenwasserstoffen verglichen, wobei die verschiedenen Kohlenwasserstofffraktionen durch mittlere C-Zahlen und eine mittlere Zusammensetzung  $CH_n$  charakterisiert wurden. Beide Kenngrößen, die mittlere C-Zahl und das H/C-Atomverhältnis ( $n$ ) in den Produktkohlenwasserstoffen, wurden durch gaschromatographische Analyse der einzelnen Fraktionen beschrieben. Die Details der GC-Auftrennung finden sich bei Nettelhoff /35/. In Tabelle 5.1 sind die entsprechenden Daten zusammengestellt.

**Tabelle 5.1:** Mittlere Zusammensetzung der einzelnen Produktfraktionen

KW-Fraktion (i) in	T, °C	Mittlere Zusammensetzung*	H/C-Atomverhältnis, $n_i$
Gasphase (GP)	0	$C_3H_7$	2,33
Kaltabscheider (KA)	0	$C_{10}H_{21}$	2,10
Warmabscheider (WA)	70	$C_{16}H_{33}$	2,06
Heißabscheider (HA)	140 - 150	$C_{25}H_{51}$	2,04
Reaktor (R)	220 - 260	$C_{33}H_{67}$	2,03

\* Es wird angenommen, daß das Paraffin/Olefin-Verhältnis im Produkt im Mittel 1 ist.

Besonders bei den Messungen mit den Fe/K-Katalysatoren stand wegen der Wachsbildung im Reaktor nur eine begrenzte Reaktionszeit für die Meßserien zur Verfügung. Da i.a. spätestens nach 1 Stunde Stationarität erreicht war, konnten die Laufzeiten der einzelnen Versuche kurz gehalten werden. Die Erfassung der gebildeten Kohlenwasserstoffe für einen Betriebszustand ist unter solchen Bedingungen jedoch nicht möglich. Deshalb und um auch die im Reaktor verbleibende Produktmenge mit zu ermitteln wurde über eine gesamte Meßserie (je nach Katalysator bzw. Wachsbildungsrate bestehend aus 16 (Fe/K) bis 75 (Fe/Mn) Einzelmessungen) bilanziert.

Der Bilanzierung wird außerdem als vereinfachte Annahme zugrunde gelegt, daß die mittlere Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen unabhängig von den Betriebsbedingungen ist, was streng genommen natürlich nicht zutrifft. Für die in der Messung j erhaltene Masse der Fraktion i gilt

$$m_{ij} = \bar{m}_{ij} \cdot R_j \quad (5.19)$$

bzw. für die innerhalb der Versuchsserie insgesamt erhaltene Masse der Fraktion i

$$m_i = \sum_j m_{ij} \quad (5.20)$$

Die gesamte Produktmenge (nur KW ohne Wasser und darin eventuell gelöste O<sub>2</sub>-Verbindungen, deren Anteil vernachlässigbar ist) ist somit

$$m_{G \text{ exp.}} = \sum_i m_i = \sum_{ij} \epsilon m_{ij} \quad (5.21)$$

Mit den in Tabelle 5.1 angegebenen Werten für das H/C-Produktverhältnis der einzelnen Fraktionen ( $n_i$ ) und dem  $n_i$  folgt dann als Mittelwert

$$n = \frac{\sum_i m_i n_i / (12 + n_i)}{\sum_i m_i / (12 + n_i)} \quad (5.22)$$

Die experimentell ermittelte Gesamtmasse an Produkt-KW muß der aus dem verbrauchten Synthesegas entstandenen KW-Menge gleich sein, wobei die mittlere Zusammensetzung der KW als CH<sub>n</sub> angesetzt wird. Es gilt somit

$$m_{G \text{ Der.}} = \frac{1}{V_M} \sum_j \dot{V}_{Gj}^O X_{CO+H_2, j} \bar{M}_{Rj} \quad (5.23)$$

wobei das mittlere Molekulargewicht (12 + n) ist.

In Tabelle 5.2 sind für ausgewählte Meßserien die in den einzelnen Fraktionen erhaltenen KW-Mengen zusammengestellt. Es versteht sich, daß die beiden Chargen des Fe/K-Kontaktes sehr ähnliche Produktverteilungen ergeben, während sich für den Fe/Mn-Kontakt eine drastisch unterschiedliche Produktverteilung ergibt. Auffallend ist besonders der extrem hohe Wachsanteil bei den Fe/K-Katalysatoren (> C<sub>20</sub>) und der Anfall niederer gasförmiger KW beim Fe/Mn-Katalysator.

Das für die einzelnen Meßserien mit unterschiedlichen bzw. gleichen Katalysatoren erhaltene mittlere n (H/C-Atomverhältnis in Produkt-KW) ist für die Läufe, bei denen bilanziert werden konnte, in Tabelle 5.3 wiedergegeben. Dort sind auch die in Gl. (5.21) und (5.23) erhaltenen Produktmengen zusammengestellt. Die experimentell ermittelte KW-Menge ist stets kleiner als die aus dem Synthesegasumsatz berechnete

Menge, was auf experimentelle Fehler zurückzuführen ist. Die Differenzen sind relativ gering. Die mittlere Abweichung liegt nur zwischen 1,5 und 6,3%, was für das hier vorliegende experimentell recht aufwendige Reaktionssystem als gut bezeichnet werden kann.

**Tabelle 5.2:** Erhaltene Mengen an Kohlenwasserstoffen aus Meßserien mit unterschiedlichen Katalysatoren

Katalysator	Fe/K (I)	Fe/K (II)	Fe/Mn
Nr. der Läufe	304 - 321	470 - 490	540 - 615
$m_{KW}$ (GP), g/Gew.-%	222,6/27,1	209,6/20,5	1322,7/88,5
$m_{KW}$ (KA), g/Gew.-%	91,7/11,2	142,6/13,9	130,8/ 8,8
$m_{KW}$ (WA), g/Gew.-%	—	15,3/ 1,5	7,8/ 0,5
$m_{KW}$ (HA), g/Gew.-%	217,5/26,6	350,9/34,3	33,3/ 2,2
$m_{KW}$ (R), g/Gew.-%	288,0/35,1	305,6/29,8	—

**Tabelle 5.3:** Mittleres H/C-Atomverhältnis in KW-Produkt sowie experimentelle und berechnete Gesamt-KW-Mengen für ausgewählte Meßserien

Katalysator	H/C-Verh. n	$m_G$ , exp. g	$m_G$ , ber. g	Abweichung %
Fe/K (I)	2,123	819,7	833,6	1,7
Fe/K (II)	2,107	1024,1	1049,6	2,4
Fe/K (III)	2,120	1797,2	1840,4	2,3
Fe/K (V)	2,122	850,5	891,6	4,6
Fe/K (VI)	2,122	882,4	895,8	1,5
Fe/K (VII)	2,144	775,5	823,2	5,8
Fe/K (VIII)	2,138	960,8	1029,9	1,7
Fe/Mn	2,303	1494,6	1594,3	6,3

#### 5.4 $H_2O$ -Molenbruch am Ausgang

Mit Kenntnis von  $n$  kann nun auch der Wassermolenbruch am Ausgang  $x_{H_2O}^1$  berechnet werden. Dabei wird näherungsweise die folgende Stöchiometrie für die FTS und die nachgeschaltete Konvertierung von Produktwasser zugrunde gelegt:



Die Summation ergibt die grundlegende stöchiometrische Beziehung für den Synthesegasumsatz



$z$  stellt den Bruchteil des Produktwassers dar, der konvertiert wird. Aus Gl. (5.26) folgt für das Verbrauchsverhältnis

$$U = \frac{(1 + \frac{n}{2} - z)}{1 + z} \quad (5.27)$$

Daraus erhält man

$$z = \frac{1 + \frac{n}{2} - U}{1 + U} \quad (5.28)$$

Aus Gl. (5.26) folgt auch

$$\frac{1}{1 - z} \dot{V}_{H_2O}^1 = \frac{1}{z} \dot{V}_{CO_2}^1 \quad (5.29)$$

da  $\dot{V}_{CO_2}^0 = 0$ . Aus Gl. (5.28) und (5.29) ergibt sich

$$\dot{V}_{H_2O}^1 = \dot{V}_{CO_2}^1 \frac{2U - n/2}{1 - U + n/2} \quad (5.30)$$

bzw.

$$x_{H_2O}^1 = x_{CO_2}^1 \frac{2U - n/2}{1 - U + n/2} \quad (5.31)$$

$x_{\text{CO}_2}^1$  stellt den am Unor abgelesenen und korrigierten Wert dar. Es muß darauf hingewiesen werden, daß bei kleinen Werten von  $U$   $x_{\text{H}_2\text{O}}^1$  äußerst sensitiv auf Änderungen von  $U$  reagiert. D.h., daß in diesen Fällen  $x_{\text{H}_2\text{O}}^1$  mit einem relativ großen Fehler behaftet sein kann.

### 5.5 Messungen mit Zudosierung von $\text{H}_2\text{O}$ im Eingangsgas

Im Fall der Zudosierung von  $\text{H}_2\text{O}$  in den Einstrom wird der Ausgangsmolenbruch an  $\text{H}_2\text{O}$ , wie im folgenden abgeleitet, berechnet.

Auf Basis der Stöchiometrie der Synthese und der Konvertierung (Gl. (5.24) und (5.25)) lassen sich die folgenden Molstrombilanzen formulieren:

Synthese:

$$\dot{n}_{\text{CO}}(\text{S}) - \frac{1}{1 + \frac{n}{2}} \dot{n}_{\text{H}_2}(\text{S}) = \dot{n}_{\text{CH}_n} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{S}) \quad (5.32)$$

Konvertiertes Synthesewasser:

$$\dot{n}_{\text{CO}}(\text{SK}) + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{SK}) = \dot{n}_{\text{CO}_2}(\text{SK}) + \dot{n}_{\text{H}_2}(\text{SK}) \quad (5.33)$$

Konvertiertes Feedwasser:

$$\dot{n}_{\text{CO}}(\text{FK}) + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{FK}) = \dot{n}_{\text{CO}_2}(\text{FK}) + \dot{n}_{\text{H}_2}(\text{FK}) \quad (5.34)$$

Für den  $\text{CO}_2$ -Molstrom am Ausgang gilt außerdem:

$$\dot{n}_{\text{CO}_2}^1 = \dot{n}_{\text{CO}_2}(\text{SK}) + \dot{n}_{\text{CO}_2}(\text{FK}) \quad (5.35)$$

$$= \dot{n}_{\text{H}_2}(\text{SK}) + \dot{n}_{\text{H}_2}(\text{FK}) \quad (5.36)$$

$$= \dot{n}_{\text{CO}}(\text{SK}) - \dot{n}_{\text{CO}}(\text{FK}) \quad (5.37)$$

$$= \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{SK}) + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{FK}) \quad (5.38)$$

Der CO-Umsatz ist definiert nach

$$x_{\text{CO}} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}}^{\text{O}} - \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{I}}}{\dot{n}_{\text{CO}}^{\text{O}}} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}}(\text{S}) + \dot{n}_{\text{CO}}(\text{SK}) + \dot{n}_{\text{CO}}(\text{FK})}{\dot{n}_{\text{CO}}^{\text{O}}} \quad (5.39)$$

Mit Gl. (5.37) folgt daraus für das in der Synthese umgesetzte CO

$$\dot{n}_{\text{CO}}(\text{S}) = x_{\text{CO}} \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{O}} - \dot{n}_{\text{CO}_2}^{\text{I}} \quad (5.40)$$

Die Wasserbilanz lautet

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{O}} + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{S}) = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}}(\text{SK}) + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{FK}) + \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}}(\text{SK}) \quad (5.41)$$

Wegen Gl.(5.38) und mit Berücksichtigung von Gl. (5.40) sowie des Zusammenhangs

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}(\text{S}) = \dot{n}_{\text{CO}}(\text{S}) \quad (5.42)$$

ergibt sich aus Gl. (5.41) für den  $\text{H}_2\text{O}$ -Molstrom am Reaktorausgang:

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}} = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{O}} + x_{\text{CO}} \dot{n}_{\text{CO}}^{\text{O}} - 2\dot{n}_{\text{CO}_2}^{\text{I}} \quad (5.43)$$

Die LHS-Größen von Gl. (5.43) werden wie folgt berechnet.

Der  $\text{H}_2\text{O}$ -Molenbruch am Eingang nach den Sättigern ergibt sich aus dem Wasserpartialdruck der in 1. Näherung nur eine Funktion der Temperatur des Sättigers ist:

$$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}(T)}{p_{\text{Ges}}} = \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{O}}}{v_{\text{G}}^{\text{O}} + v_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{O}}} \quad (5.44)$$

Damit folgt für  $v_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{O}}$  (bei STP)

$$v_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{O}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{O}} v_{\text{G}}^{\text{O}}}{1 - x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{O}}} \quad (5.45)$$

und für den H<sub>2</sub>O-Eingangsmolstrom

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^0 = \dot{V}_{\text{H}_2\text{O}}^0 / V_M \quad (5.46)$$

mit  $V_M = 24,056 \text{ l/mol}$  (bei STP). Der CO-Umsatz wird wie üblich nach Gl. (5.12) berechnet. Der CO-Molstrom am Eingang errechnet sich nach

$$\dot{n}_{\text{CO}}^0 = x_{\text{CO}}^0 \dot{V}_G^0 / V_M \quad (5.47)$$

Der CO<sub>2</sub>-Molstrom am Ausgang ist entsprechend zu berechnen nach

$$\dot{n}_{\text{CO}_2}^1 = x_{\text{CO}_2}^1 \dot{V}_G^1 / V_M \quad (5.48)$$

$x_{\text{CO}_2}^1$  ergibt sich aus dem am Unor abgelesenen Meßwert unter Berücksichtigung der Trocknung zu

$$x_{\text{CO}_2}^1 = x_{\text{CO}_2, \text{Unor}}^1 (1 - x_{\text{H}_2\text{O}}^1) \quad (5.49)$$

Der Volumenstrom am Ausgang folgt aus der N<sub>2</sub>-Bilanz

$$\dot{V}_G^1 = \dot{V}_G^0 x_{\text{N}_2}^0 / x_{\text{N}_2}^1 \quad (5.50)$$

Mit

$$x_{\text{N}_2}^0 = l_{\text{N}_2}^0 / l_{\text{Ges}}^0 \quad (5.51)$$

und

$$x_{\text{N}_2}^1 = (l_{\text{N}_2}^1 / l_{\text{Ges}, J}^1) (1 - x_{\text{H}_2\text{O}}^1 - x_{\text{CO}_2}^1) \quad (5.52)$$

folgt

$$\dot{V}_G^1 = \dot{V}_G^0 \frac{l_{\text{N}_2}^0 l_{\text{Ges}, J}^1}{l_{\text{Ges}}^0 l_{\text{N}_2}^1} \frac{1}{1 - x_{\text{H}_2\text{O}}^1 - x_{\text{CO}_2}^1} \quad (5.53)$$



und damit ergibt sich für den  $\text{CO}_2$ -Molstrom

$$\dot{n}_{\text{CO}_2}^1 = \frac{\dot{V}_G^0}{V_M} \frac{6x_{\text{CO}_2, \text{Unor}}^1}{1 - x_{\text{CO}_2, \text{Unor}}^1} \quad (5.54)$$

mit

$$B = \frac{{}^0N_2^1 \text{Ges}, J}{{}^0\text{Ges}^1 N_2} \quad (5.55)$$

Für den  $\text{H}_2\text{O}$ -Molstrom am Rektorausgang ergibt sich dann aus Gl. (5.43) unter Berücksichtigung von Gl. (5.46), (5.47) und (5.54)

$$\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^1 = \frac{\dot{V}_G^0}{V_M} \left( \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}^0}{1 - x_{\text{H}_2\text{O}}^0} + x_{\text{CO}}^0 x_{\text{CO}} - 2B \frac{x_{\text{CO}_2, \text{Unor}}^1}{1 - x_{\text{CO}_2, \text{Unor}}^1} \right) \quad (5.56)$$

Die mit hochgestelltem 0 gekennzeichneten Größen  $\dot{V}_G^0$ ,  ${}^0\text{Ges}$ ,  ${}^0N_2$ ,  $x_{\text{CO}}^0$  stellen die Größen vor der  $\text{H}_2\text{O}$ -Dosierung dar. Mit Kenntnis von  $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^1$  ergibt sich der Molenbruch aus

$$x_{\text{H}_2\text{O}}^1 = \dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}^1 V_M / \dot{V}_G^1 \quad (5.57)$$

Tabelle 5.4: Berechnete  $H_2O$ -Ausgangsmoleströme

Run	$\frac{Q}{V}$ (l/min) (STP)	$\frac{V}{Q}$ (l/min) (STP)	$x_{CO}^D$	$x_{CO}^O$	$x_{H_2O}^D$	$x_{H_2O}^O$	$\delta$	$x_{CO_2}^{Umori}$	$10^3 \dot{n}_{H_2O}$ (mol/min)	$10^3 \dot{n}_{H_2O}$ (SI mol/min)	$10^2 \dot{n}_{CO_2}$ • $\dot{n}_{CO(K)}$ (mol/min)	$x_{H_2O}$ (konv.)	$10^3 \dot{n}_{H_2O}$ (mol/min)	$x_{H_2O}$
655	1,0	0,659	0,004	0,6109	0,510	0,512	0,223	0,223	0,167	7,24	0,404	80,5	1,470	0,0537
657	1,0	0,656	0,012	0,6190	0,510	0,514	0,228	0,228	0,496	7,45	0,631	79,4	1,65	0,0605
661	1,5	1,105	0,013	0,4800	0,505	0,622	0,151	0,151	0,810	8,22	0,690	76,4	2,13	0,0464
663	1,0	0,626	0,046	0,8180	0,508	0,428	0,332	0,332	2,010	8,43	0,880	81,3	1,59	0,0611
666	1,5	1,038	0,041	0,6973	0,507	0,516	0,253	0,253	2,670	11,10	1,09	79,2	2,91	0,0674
670	1,0	0,591	0,042	0,9009	0,512	0,361	0,395	0,395	1,820	9,78	0,980	87,5	1,41	0,0574
673	1,5	0,949	0,042	0,8429	0,507	0,408	0,350	0,350	2,740	12,90	1,371	87,7	1,98	0,0502
676	2,0	1,340	0,043	0,7872	0,504	0,457	0,318	0,318	2,730	15,20	1,770	93,5	1,26	0,0226
677	2,0	1,524	0,042	0,7377	0,504	0,523	0,307	0,307	7,470	13,10	1,920	92,4	1,53	0,0242
686	1,5	1,331	0,138	0,5879	0,465	0,705	0,196	0,196	10,00	7,07	1,071	62,7	6,37	0,1151
690	0,5	0,364	0,133	0,8803	0,477	0,509	0,315	0,315	2,930	3,87	0,486	71,5	1,91	0,1275
694	1,5	1,222	0,145	0,7617	0,492	0,599	0,265	0,265	10,560	9,90	1,36	66,5	7,00	0,1378
698	2,5	2,251	0,165	0,6190	0,482	0,730	0,215	0,215	20,600	10,20	2,08	67,5	10,05	0,1074
702	2,0	1,547	0,137	0,8219	0,484	0,556	0,300	0,300	13,20	13,30	1,980	74,7	6,62	0,1229
706	2,0	1,536	0,093	0,8597	0,482	0,559	0,325	0,325	8,510	13,30	2,120	97,2	0,60	0,0094
708	2,5	2,021	0,094	0,8134	0,484	0,562	0,310	0,310	10,70	14,7	2,630	100,0	-	0,860

In Tabelle 5.4 sind für die mit  $H_2O$  im Feedgas durchgeführten Läufe die Rechengrößen sowie die Ausgangsmolenbrüche an  $H_2O$  zusammengestellt. Für die Meßserie mit Fe/K (V) (Läufe 650 - 677) werden 80 bis 93% des insgesamt vorhandenen Wassers (Feed plus Erzeugung durch Synthese) konvertiert. In der Reihe mit Fe/K (VI) (Läufe 680 - 709) wurde die Eingangswassermenge drastisch erhöht, wobei immerhin noch 63 bis 75% des Gesamtwassers konvertiert werden. (Bei den Läufen 706 und 708 handelt es sich um Ausreißer die nicht weiter berücksichtigt werden). Der verwendete Fe/K-Katalysator weist eine hohe Shiftaktivität auf, neben dem durch Synthese gebildeten Wasser wird auch ein erheblicher Teil des Feedwassers konvertiert, jedenfalls für die bei den beiden Versuchsserien vorliegenden Betriebsbedingungen, d.h. bei hohem CO-Gehalt im Eingangsgas,  $I = 0,7 - 0,8$ .

#### 5.6 Berechnung der Gelöstgaskonzentration

Für die kinetische Analyse der Meßdaten ist die Kenntnis der Konzentration der kinetisch relevanten, gelösten gasförmigen Komponenten erforderlich. Es wird dabei angenommen, daß diese Konzentrationen auch an der Katalysatoroberfläche vorliegen, also keine signifikanten Stofftransporthemmungen (Diffusion durch den das Katalysatorkorn umgebenden Grenzfilm und Porendiffusion) vorliegen.

Die Konzentrationen der in der KW-Phase gelösten Gase errechnen sich nach dem Henry'schen Gesetz

$$c_1 = p_1/H_{e1} = p_{x1}/H_{e1} \quad (5.55)$$

Die Henry-Konstanten lassen sich aus den von Peter und Weinert /44/ in Paraffingas vermessenen Löslichkeiten von  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  und  $H_2O$  berechnen. Unter Benutzung der für Vestowax SH 105 vermessenen Dichtefunktion /45/

$$p_L = 0,8407 - 0,6786 \times 10^{-3} (T - 273) \quad (5.59)$$

erhält man durch Regressionsrechnung die in Tabelle 5.5 angegebenen Gleichungen für die Temperaturabhängigkeit der Henry-

Konstante /45/. Die von Peter und Weinert angegebenen Löslichkeiten wurden von Ledakowicz et al. /46/ punktuell überprüft und für zuverlässig hinsichtlich des verwendeten Wachses befunden.

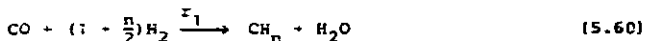
Tabelle 5.5: Henry Konstanten für Vestowax SF 105

Komponente	He in kPa cm <sup>3</sup> /mol
H <sub>2</sub>	6,954 x 10 <sup>6</sup> exp (555,1/T)
CO	9,152 x 10 <sup>6</sup> exp (248/T)
CO <sub>2</sub>	2,464 x 10 <sup>7</sup> exp (-624,7/T)
H <sub>2</sub> O	5,543 x 10 <sup>7</sup> exp (-1297,9/T)

### 5.7 Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten

Bei der FTS handelt es sich um ein äußerst komplexes Reaktionssystem, das zu einem weiten Produktspektrum führt (Schulz-Flory-Verteilung). Daneben läuft als konkurrierende Folgereaktion die Konvertierung ab. Für ein solches Reaktionssystem ist die eindeutige Definition von Reaktionsgeschwindigkeiten i.a. schwierig. Im vorliegenden System gelingt dies jedoch in einfacher Weise, wie die folgende Analyse zeigt /35/.

Für die Synthesereaktion mit der Reaktionsgeschwindigkeit  $r_1$  gelte die vereinfachte Stöchiometrie



und für die reversible Konvertierung mit den Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_2$  und  $r_3$  gilt



Somit lassen sich die Geschwindigkeiten des H<sub>2</sub>- und CO-Verbrauchs wie folgt angeben

$$-r_{\text{H}_2} = \left(1 + \frac{n}{2}\right) r_1 - r_2 + r_3 \quad (5.62)$$

$$-r_{\text{CO}} = r_1 + r_2 - r_3 \quad (5.63)$$

Für die Geschwindigkeit des Verbrauchs an Synthesegas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) ergibt sich daher

$$-r_{\text{CO}+\text{H}_2} = -r_{\text{H}_2} - r_{\text{CO}} = (2 + \frac{n}{2}) r_1 \quad (5.64)$$

Diese Beziehung zeigt, daß die Verbrauchsrate an  $\text{CO} + \text{H}_2$  mit der Geschwindigkeit der FTS bis auf den Faktor  $2 + \frac{n}{2}$  übereinstimmt. Gl. (5.64) ist insbesondere unabhängig davon, bis zu welchem Ausmaß die Konvertierungsreaktion, Gl. (5.61), abläuft. Da die FTS an konvertiellen (nicht formselektiven) Katalysatoren zu einer Produktverteilung führt, die sich hinsichtlich der C-Zahl durch eine Schulz-Flory-Verteilung oder in speziellen Fällen durch Überlagerung von zwei Schulz-Flory-Verteilungen /47/ beschreiben läßt, ist mit Kenntnis der Synthesegasverbrauchsgeschwindigkeit ( $-r_{\text{CO}+\text{H}_2}$ ) auch die Bildungsgeschwindigkeit der Kohlenwasserstoffe einer bestimmten C-Zahl erhältlich. Es ist dazu zusätzlich nur die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit der Schulz-Flory-Verteilung erforderlich.

Aus den experimentellen Daten ergibt sich die Synthesegasverbrauchsgeschwindigkeit in mol/s und bezogen auf die Katalysatormasse zu

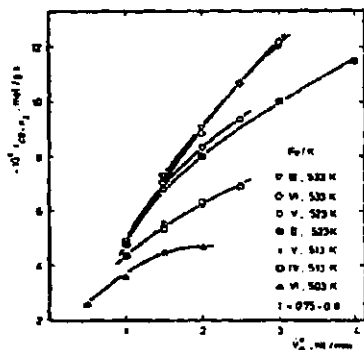
$$-r_{\text{CO}+\text{H}_2} = \frac{\dot{V}_G X_{\text{CO}+\text{H}_2}}{m_K V_M 60} \quad \text{in mol/g.s.} \quad (5.55)$$

## 6. Phänomenologische Darstellung typischer Meßergebnisse

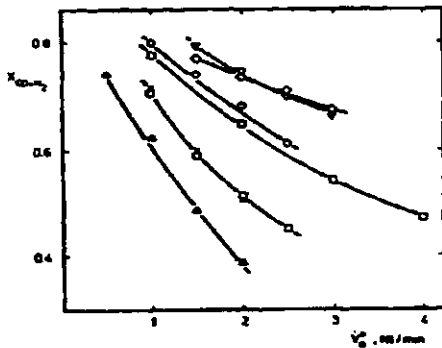
### 6.1 K-promotierter Eisenfällungskatalysator

Der Einfluß des Gasdurchsatzes bzw. der Raumgeschwindigkeit auf die Synthesegasverbrauchsgeschwindigkeit geht aus Abb. 6.1 hervor. Für  $I = 0,8$  werden Meßergebnisse mit 5 Katalysatorchargen bei 4 verschiedenen Temperaturen gezeigt. Die dazugehörigen Gesamtsynthesegasumsätze zeigt Abb. 6.2. Wie zu erwarten ist, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Gasdurchsatz während die Umsätze abfallen. Bei geringem Durchsatz beobachtet man hohe Umsätze, aber die Differenzen in den Reaktionsgeschwindigkeiten werden relativ klein. Dieser Bereich ist deshalb weniger gut geeignet um zwischen den kinetischen Modellansätzen zu differenzieren. Wie aus Abb. 6.1 und 6.2 zu erkennen, ist die Reproduzierbarkeit der Geschwindigkeits- bzw. Umsatzdaten für verschiedene Chargen als gut zu bezeichnen. Nur die Daten für Charge II und V differieren leicht bei 523 K, worauf später noch eingegangen wird.

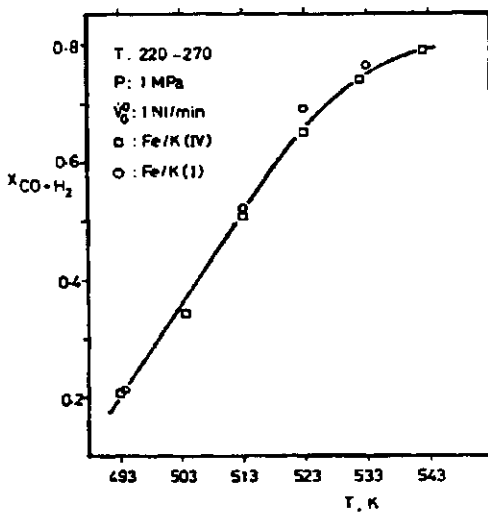
Temperaturabhängig gemessene Umsätze für zwei Katalysatorchargen zeigt Abb. 6.3. Bis zu 523 K ist ein fast linearer Anstieg feststellbar. Erst oberhalb dieser  $T$  ist ein Abweichen von der Linearität zu beobachten. Auch für die in Abb. 6.3 gezeigten zwei Meßreihen ist die Reproduzierbarkeit brauchbar. Am Ende einiger Meßserien wurde der Druck gegenüber dem sonst üblichen Druck von 1 MPa erhöht. Abb. 6.4 zeigt entsprechende Meßergebnisse für  $T = 522$  K. Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz durchlaufen in Abhängigkeit von  $P$  ein deutliches Maximum. Dieses liegt bei ca. 3 MPa. Wird der Druck nach Beendigung des Laufs bei 4 MPa wieder auf 1 MPa reduziert, so werden deutlich erniedrigte Werte gefunden. Das deutet daraufhin, daß der Katalysator nicht druckstabil ist und durch die Druckerhöhung wahrscheinlich eine irreversible Schädigung erfährt. Ähnliche Ergebnisse wurden mit dem promotierten Fällungskatalysator auch im Blasensäulen-Reaktor beobachtet /48/.



**Abb. 6.1:** Synthesegasverbrauch in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz für verschiedene Katalysatorchargen und Temperaturen

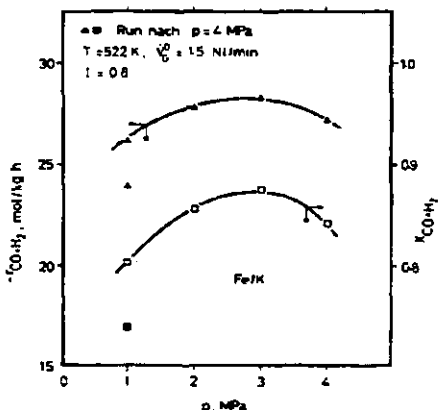


**Abb. 6.2:** Umsatz in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz



**Abb. 6.3:** Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei Chargen des Fe/K-Fällungskatalysators





**Abb. 6.4:** Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz in Abhängigkeit vom Druck für den Fe/K-Fällungskatalysator

Aus den folgenden Abbildungen wird der Einfluß der Eingangsgaszusammensetzung ( $I$ ) des Synthesegases deutlich. Generell wurde bei diesem Katalysator beobachtet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmenden  $(\text{H}_2/\text{CO})_0$  abfällt, wie Abb. 6.5 für ein Beispiel zeigt. Der Abfall der Synthesegasverbrauchsrate ist gekoppelt mit der Abnahme des Gesamtsynthesegasumsatzes. Der Abfall des Gesamtumsatzes ist besonders auf die starke Abnahme des  $\text{H}_2$ -Umsatzes zurückzuführen, während der  $\text{CO}$ -Umsatz noch leicht ansteigt (Abb. 6.6) bzw. ein leichtes Maximum (Abb. 6.7) durchläuft. Hinzuweisen ist, daß bei  $I = 0,5$  die Umsätze beider Komponenten nahezu identisch sind. Hier ist also eine "artgerechte" Umsetzung möglich. Daß bei  $I = 0,5$   $X_{\text{CO}} \approx X_{\text{H}_2}$ , bedeutet, daß praktisch die doppelte Menge an  $\text{CO}$  umgesetzt wird. Offensichtlich weist der Katalysator eine hohe Aktivität für die Wassergasverschiebungsreaktion (WGS) auf, so daß das Produktwasser aus der eigentlichen Synthesereaktion praktisch vollständig konvertiert wird.

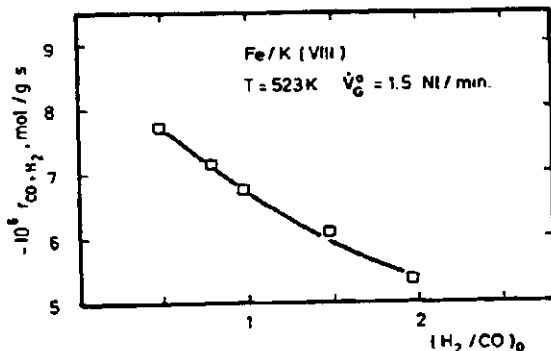


Abb. 6.5: Synthesegasverbrauch in Abhängigkeit vom Eingangsverhältnis  $(\text{H}_2/\text{CO})_0$

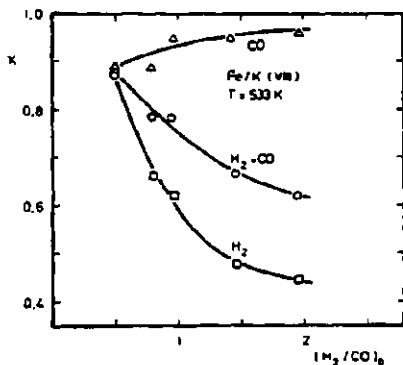


Abb. 6.6: Umsatz in Abhängigkeit vom Eingangsverhältnis  $(\text{H}_2/\text{CO})_0$  Fe/K (VIII)

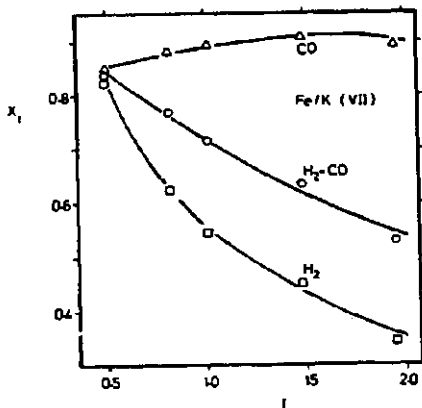


Abb. 6.7: Umsatz in Abhängigkeit von Eingangsverhältnis  $(H_2/CO)_0$  Fe/K(VII)

Mit zunehmendem  $H_2$ -Gehalt im Eingangsgas wird die WGSR zunehmend zurückgedrängt. Das kann entweder thermodynamisch bedingt sein oder auch auf eine Hemmung der Geschwindigkeit durch Produktwasser zurückzuführen sein. Darauf wird später noch eingegangen. Abb. 6.8 zeigt den  $CO_2$ -Molenbruch im Ausgangsgas in Abhängigkeit vom  $H_2/CO$ -Eingangsverhältnis. Der Abfall ist drastisch. Dagegen zeigt Abb. 6.9, daß der  $CO_2$ -Gehalt im Abgas mit zunehmender Temperatur deutlich ansteigt. Eingetragen ist dort auch das Verhältnis von  $(H_2/CO)_1 / (H_2/CO)_0$  in Abhängigkeit vom T. Dieses Verhältnis steigt deutlich an, es kommt somit zu einer Anreicherung von  $H_2$  im Reaktor, was, wie auch der  $CO_2$ -Molenbruch anzeigt, auf hohe Shiftaktivität zurückzuführen ist. Die Tatsache, daß  $x_{CO_2}^1$  mit T ansteigt, zeigt an, daß noch keine thermodynamische Hemmung vorliegt. Für die exotherme WGSR sinkt die Gleichgewichtskonstante zwar mit steigender Temperatur, der  $CO_2$ -Anstieg sowie Überschlagsrechnungen zeigen jedoch, daß die Versuchsbedingungen weit weg vom Gleichgewicht sind. Die Rückreaktion spielt deshalb noch keine Rolle. Der in Abb. 6.8 gezeigte Abfall von  $x_{CO_2}^1$  mit I kann somit nicht thermodynamisch bedingt sein.

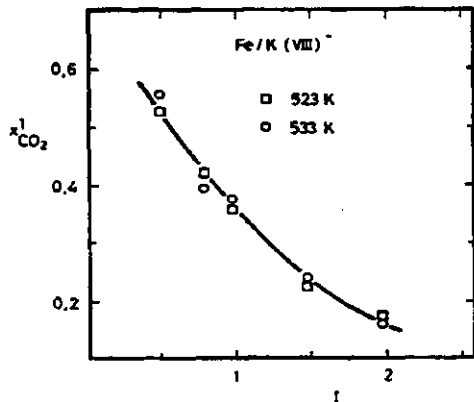


Abb. 6.8: CO<sub>2</sub> Molenbruch am Ausgang in Abhängigkeit vom Eingangsverhältnis

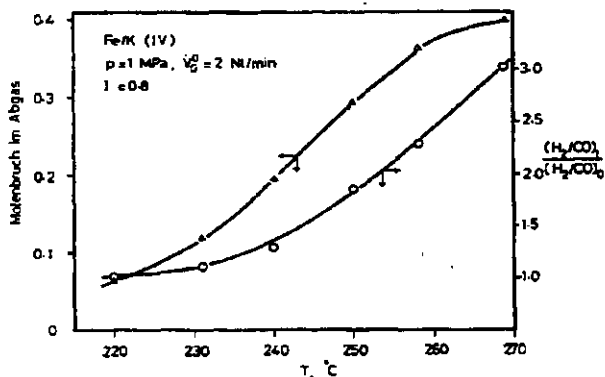


Abb. 6.9: Molenbruch von CO<sub>2</sub> und Gasverhältnis  $(\text{H}_2/\text{CO})_1 / (\text{H}_2/\text{CO})_0$  in Abhängigkeit von der Temperatur