

6.2 Eisen/Mangan-Matrixkatalysator

Mit diesem Katalysator wurden mit einer Charge mehr als 70 stationäre Betriebszustände eingestellt. Das Versuchsprogramm und die Reihenfolge der Messungen ist in Tabelle 4.4 angegeben. Da der Fe/Mn-Katalysator relativ druckstabil sein soll, wurde in das Versuchsprogramm auch der Druck als Parameter aufgenommen. Es zeigte sich zwar, daß der Katalysator hinsichtlich der Synthesegasumsatzgeschwindigkeit druckstabil ist, aber bei der ersten Versuchsserie (Lauf Nr. 548 - 552), bei der der Druck von 2 auf 5 MPa erhöht wurde, ergab sich eine bemerkenswerte Änderung in der Produktverteilung, d.h. in der C₅-Fraktion, die von diesem Katalysator bevorzugt gebildet wird.

In Abb. 6.10 sind die Selektivitäten (in Massen-% der gesamten gasförmigen Produkte) in Abhängigkeit von P aufgetragen. Man erkennt daraus, daß die C₂- und C₃-Olefinanteile mit P abfallen während der Anteil der gesättigten Kohlenwasserstoffe ansteigt. Bemerkenswert ist, daß die Rücknahme des Drucks von 5 auf 2 MPa nicht auf die ursprünglichen Selektivitäten führt, vielmehr sind die olefinischen Anteile jetzt stets tiefer. In Tabelle 6.1 sind C₁-C₄-Selektivitäten für 2 Zustände vor der Druckerhöhung angegeben für gleiche Betriebsbedingungen. Während die Läufe - jeweils untereinander verglichen - eine den Umständen entsprechende brauchbare Reproduzierbarkeit aufweisen, hat die einmalige Erhöhung des Druckes auf 5 MPa einen irreversiblen Selektivitätswechsel für praktisch alle Komponenten bedingt. Gleichzeitig zu dem in dieser Arbeit beobachteten Selektivitätswechsel des Fe/Mn-Matrixkatalysator wurde dieser Katalysator im Berty-Reaktor (zweiphasig) im Arbeitskreis von Prof. Ralek, TU Berlin, untersucht, wobei ähnliche Selektivitätsänderungen mit P beobachtet wurden /58/.

Man kann die Meßergebnisse nur so interpretieren, daß die Druckerhöhung die Eigenschaften des ursprünglich eingesetzten Katalysators weitgehend verändert hat. Es ist sinnvoll zwei verschiedene Katalysatorformen zu unterscheiden.

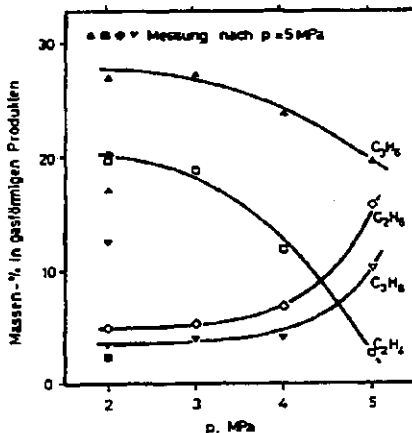


Abb. 6.10: Änderung der Ausbeuten an C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffen mit dem Synthesedruck

Fe/Xn(VP) bezeichnet den Katalysator vor der Druckerhöhung, Fe/Mn(NF) den durch die Druckerhöhung entstandenen neuen Katalysator. Über die Ursachen der Katalysatorveränderung läßt sich nur spekulieren. Wahrscheinlich sind bedingt durch die Anwesenheit oxidierender Gase ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) in relativ hohen Partialdrücken Phasenänderungen aufgetreten, unter teilweisem Verschwinden der ehemals aktiven katalytischen Zentren mit hoher Olefinselektivität und gleichzeitiger Bildung neuer Zentren mit hoher Aktivität hinsichtlich der Bildung niederer paraffinischer Kohlenwasserstoffe (s. Anstieg des CH_4 -Anteils in Tabelle 6.1).

Tabelle 6.1: Selektivität (Gew. % der CP) bei Wiederholungs-
läufen vor und nach der ersten Druckerhöhung
(Lauf 551) bei $P = 2 \text{ MPa}$, $T = 290^\circ\text{C}$, $I = 0,8$
und $\dot{V}_G^0 = 1 \text{ Nl/min}$

Lauf	544	548	552	573	580
CH_4	19,1	20,7	31,5	30,4	28,4
C_2H_4	17,1	19,8	2,4	1,2	1,1
C_2H_6	5,2	5,3	20,0	18,4	19,6
C_3H_6	25,3	26,9	17,3	11,4	10,6
C_3H_8	3,3	3,6	12,7	13,8	15,7
$\Sigma \text{C}_4\text{H}_8$	14,1	15,7	9,0	8,9	9,3
$\Sigma \text{C}_4\text{H}_{10}$	2,3	2,4	4,7	6,2	6,4
ΣC_{5+}	13,1	5,6	2,4	9,7	9,0

Da offensichtlich unterschiedliche Katalysatoren vor und nach der Druckerhöhung vorliegen, sollen die Ergebnisse auch getrennt vorgestellt werden. Vor der 1. Druckerhöhung liegen leider nur zwei Messreihen vor, bei denen T und Gasdurchsatz variiert wurden. Der Temperatureinfluß auf Gesamtsynthesegasumsatz und Synthesegasverbrauchsgeschwindigkeit geht aus Abb. 6.11 hervor. Beide Betriebskenngrößen steigen mehr oder weniger linear mit T an. Was die Selektivitäten betrifft, so ist hier mit T eine leichte Zunahme der niederen Kohlenwasserstoffe auf Kosten der höheren zu beobachten. Der Einfluß des Gasdurchsatzes auf $X_{\text{CO+H}_2}$, $-r_{\text{CO+H}_2}$ und die Selektivitäten ist in Abb. 6.12 und 6.13 dargestellt. $X_{\text{CO+H}_2}$ und $-r_{\text{CO+H}_2}$ verhalten sich wie erwartet. Der Einfluß des Gasdurchsatzes auf die Selektivitäten ist wenig ausgeprägt. Bemerkenswert ist jedoch das Auftreten eines leichten Maximums für CH_4 , Ethylen und Propylen. Dieses liegt für die Olefine bei $\dot{V}_G^0 = 1,5 \text{ Nl/min}$.

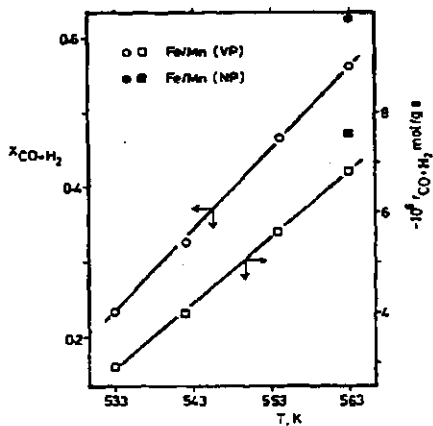


Abb. 6.11: Umsatz und Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur

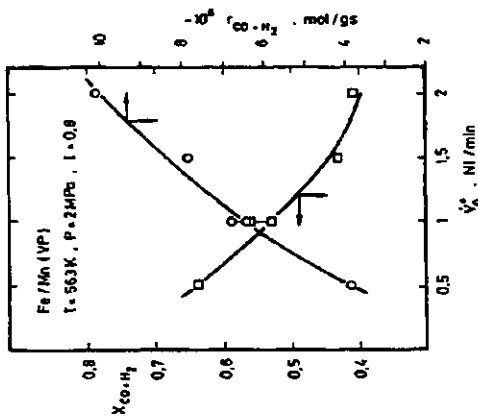


Abb. 6.12: Umsatz und Synthesegasverbrauchsrate als Funktion des Gasdurchsatzes

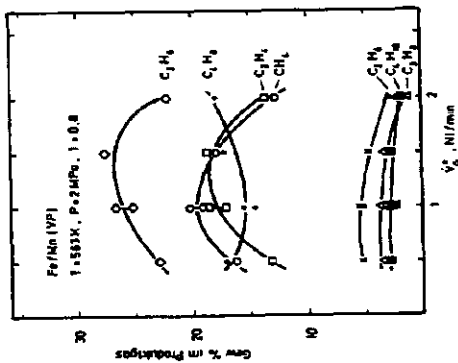


Abb. 6.13: Verteilung der $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Produkte in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz, Katalysator: Fe/Mn (VP)

Den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit und des Umsatzes bei 290°C während der 1. Erhöhung des Druckes (Läufe 548 bis 552) zeigt Abb. 6.14. Es ist bemerkenswert, daß diese Größen überproportional mit P ansteigen. Wenn der Druck auf 2 MPa zurückgenommen wird, treten jetzt höhere Werte für r und X auf. Auch hier zeigt sich somit wieder, daß keine kinetischen Effekte vorliegen, die den überproportionalen Anstieg bedingen, vielmehr tritt eine Veränderung der Katalysatoreigenschaften auf, wie schon beschrieben wurde. Der entstandene Katalysator Fe/Mn(NP) hat wie auch aus Abb. 6.11 hervorgeht eine erhöhte Aktivität bezüglich der globalen Kenngrößen $-r_{CO+H_2}$ und X_{CO+H_2} . Die Selektivität für die $C_1 - C_4$ -Fraktionen ist in Abb. 6.15 in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz wiedergegeben. Der Einfluß von \dot{V}_C^0 ist nicht stark ausgeprägt, abgesehen von einer leichten Zunahme der ansonsten niedrigen Olefinanteile mit steigendem Gasdurchsatz. Das ist auf die Verkürzung der Kontakt- bzw. Verweilzeit zurückzuführen.

Deutlicher ausgeprägt ist der Einfluß der Eingangszusammensetzung des Synthesegases $I = (H_2/CO)_0$ auf die Selektivität. Das ist in Abb. 6.16 für CH_4 und C_3H_6 für unterschiedliche Temperaturen gezeigt. Während CH_4 steil zunimmt, nimmt Propylen mit I drastisch ab. Ein Temperatureinfluß auf die Selektivität ist dagegen für Fe/Mn(NP) kaum zu bemerken. Der Verlauf der Einzelgasumsätze und des Gesamtsynthesegasumsatzes in Abhängigkeit von I zeigt Abb. 6.17. "Artgerechte" Umsetzung erfolgt bei diesem Katalysator für $I = 0,8$, was darauf hindeutet, daß die WGSR nur von untergeordneter Bedeutung ist. Jedenfalls muß man erwarten, daß nicht alles Produktwasser an diesem Katalysator konvertiert wird. Dies zeigt deutlich Abb. 6.18. Mit zunehmendem $I \geq 0,8$ sinkt der CO_2 -Molenbruch, während der von H_2O gleichzeitig ansteigt. Trotz der geringen Konvertierungsaktivität findet im Reaktor noch eine deutliche H_2 -Anreicherung statt. Aus Abb. 6.17 ist zu ersehen, daß der Katalysator Fe/Mn(NP) bei $I = 1,0$ die höchste Reaktionsgeschwindigkeit aufweist, da X_{CO+H_2} hier ein Maximum hat.

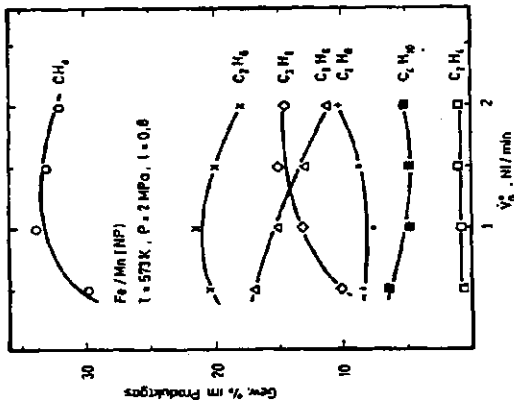


Abb. 6.151 Verteilung der C₁-C₄-Produkte
 in Abhängigkeit vom Gasdurchsatz,
 Katalysator Fe/Mn(NP)

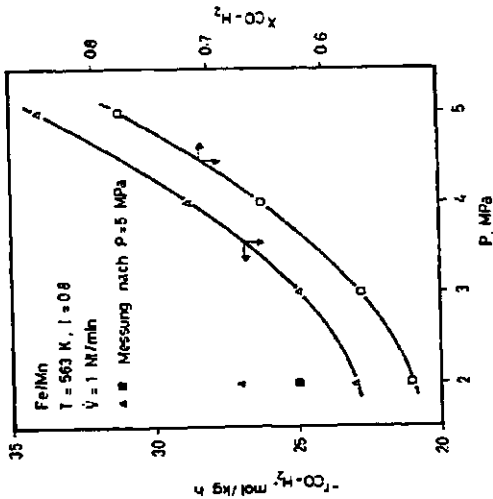


Abb. 6.141 Reaktionsgeschwindigkeit und
 Umsatz als Funktion des Drucks.
 ▲ ■, Meßdaten nach Druckerhöhung.

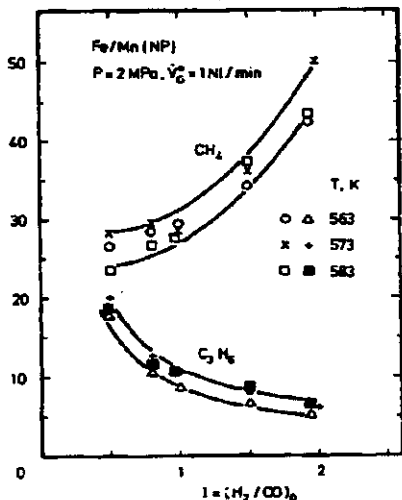


Abb. 6.16: Abhängigkeit der CH₄- und C₃H₆-Ausbeute in Abhängigkeit vom Eingangsverhältnis für den Katalysator Fe/Mn(NP)

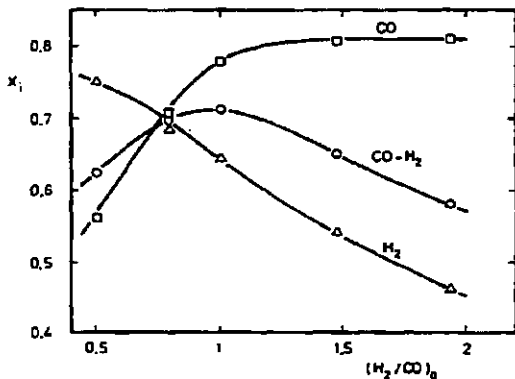


Abb. 6.17: Gesamt- und Einzelgasumsätze in Abhängigkeit vom Eingangsverhältnis (Fe/Mn(NP), T = 563 K, P = 2 MPa, $\dot{V}_G^0 = 1 \text{ Sl/Min}$)

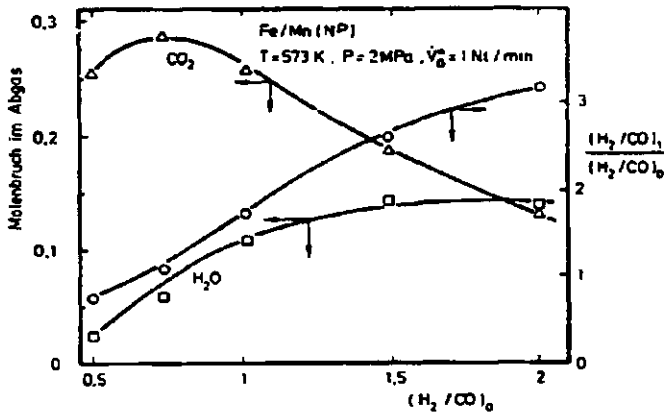


Abb. 6.18: CO_2 - und H_2O -Molenbruch an Reaktoraustrag

Der durch Druckerhöhung gebildete Katalysator Fe/Mn(NP) erwies sich in weiteren Versuchsserien als außerordentlich stabil gegenüber Druckänderungen und zeigte auch eine hohe Reproduzierbarkeit. Dies aus Abb. 6.19 hervor, in der die Verbrauchsgeschwindigkeit an Synthesegas für zwei Eingangsverhältnisse über einen Druckbereich von 2 - 7 MPa aufgetragen ist. Die Umsatzrate für diese bei konstanter Gasverweilzeit durchgeführten Messungen steigt stetig mit P. Änderung des Eingangsverhältnisses und Rücknahme des Synthesedruckes führt zu reproduzierbaren Ergebnissen. Dieser erfreulich hohen Druckstabilität des Katalysators Fe/Mn(NP) steht als Nachteil die vergleichsweise geringe Olefinselektivität gegenüber.

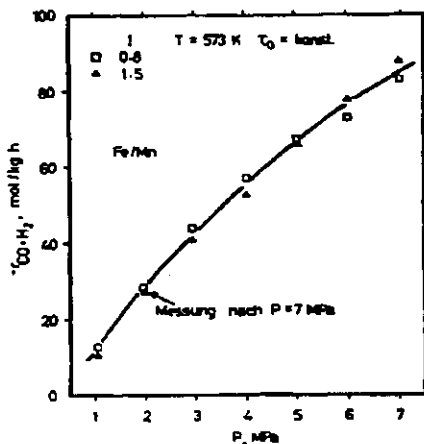
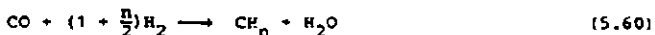


Abb. 6.19: Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Betriebsdruck für Fe/Mn(NP) bei konstanter Gasverweilzeit

6.3 Wassergasverschiebungsgleichgewicht und Gesamtstöchiometrie

Die Stöchiometrie der Synthesereaktion wurde vereinfacht nach Gl. (5.60)



beschrieben. Dabei stellt n das E/C-Verhältnis in den Kohlenwasserstoffprodukten dar, welches chromatographisch aus den Produktverteilungen ermittelt wurde und für die eingesetzten Katalysatoren in Tab. 5.3 angegeben ist. Als konkurrierende Folgereaktion läuft die Konvertierung des gebildeten Produktwassers ab, wobei es sich um das bekannte Gleichgewicht (Wassergasverschiebung = Shift) handelt



Durch die simultan zur FTS ablaufende Shiftreaktion wird nicht nur der inhibierende Einfluß des Produktwassers auf die Geschwindigkeit der FTS /30 - 35, 50/ abgeschwächt, sondern auch H_2 erzeugt, was letztlich der Grund dafür ist, daß CO-reiche Synthesegase aus Kohlevergasern der 2. Generation mit hohen thermischen Wirkungsgraden bei der FTS direkt eingesetzt werden können. Insbesondere bei der Durchführung der FTS in Suspensionsphase spielt der "innere Shift" eine maßgebliche Rolle.

Für die im folgenden Abschnitt (7.) durchgeführte kinetische Analyse der FTS spielt die Shiftreaktion insofern eine maßgebliche Rolle als die Nebenprodukte der Synthese (H_2O und CO_2) nach den Untersuchungen verschiedener Autoren /30 - 36, 50/ an der Katalysatoroberfläche chemisorbiert werden und damit die Geschwindigkeit der FTS maßgeblich modifizieren. Vor der eigentlichen kinetischen Dateninterpretation soll deshalb in folgenden gezeigt werden, welche quantitativen Rückschlüsse aus den Meßdaten über das Ausmaß der Shiftreaktion zu ziehen sind und wie die Stöchiometrie für den Gesamtsynthesegasverbrauch (FTS + Shift) aussieht. Damit lassen sich dann bereits Schlußfolgerungen darüber ziehen, welche

Aktivität der Katalysator unter wechselnden Betriebsbedingungen gegenüber der der Synthese nachgelagerten Shiftreaktion (Gleichgewicht!) aufweist. Die Gleichgewichtskonstante für die Shiftreaktion wurde nach der von Satterfield und Huff /52/ angegebenen Beziehung

$$\bar{\kappa}_P = \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2O}} = 0,0102 \exp (4730/T) \quad (6.1)$$

berechnet, die mit dem von Newsome /51/ angegebenen Ausdruck praktisch übereinstimmt für den interessierenden Temperaturbereich.

In Abb. 6.20 und 6.21 ist die nach Gl. (6.1) berechnete Gleichgewichtslage dargestellt und mit experimentellen Werten verglichen, die aus dem gemessenen Partialdrücken berechnet wurden. In Übereinstimmung mit Befunden aus der Literatur /30/ zeigt sich, daß sich mit steigender Temperatur das Reaktionssystem der Gleichgewichtslage der Shiftreaktion annähert. Für den Fe/K-Füllungskatalysator ist die Gleichgewichtslage praktisch bei 525 K eingestellt. Bei 500 K dagegen sind die experimentellen Werte noch um mehr als eine Größenordnung von der Gleichgewichtskonstante entfernt. Die Lage der experimentellen Punkte ist nur leicht vom Gasdurchsatz abhängig. Haupteinflußgröße für die Einstellung des Shiftgleichgewichts ist die Temperatur. Für den vor der ersten Druckerhöhung untersuchten Fe/Mn-Kontakt (Fe/Mn(VP)) zeigt sich in Abhängigkeit von der Temperatur (s. Abb. 6.21) zunächst ein ähnlicher Verlauf. Allerdings wird die Gleichgewichtslage erst bei Temperaturen oberhalb 560 K erreicht. Weitere Meßergebnisse liegen für diesen Katalysator (VP) nicht vor. Der nach der Druckerhöhung vorliegende Katalysator Fe/Mn(WP) weist selbst bei Temperaturen oberhalb 570 K eine geringe Shiftaktivität auf.

Von Nettelhoff et al. /33/ wurde eine theoretische Beziehung entwickelt, nach der unter Berücksichtigung der Gleichgewichtslage der Shiftreaktion das H_2/CO -Ausgangsverhältnis ($Z = \text{Exit}$) aus dem Synthesegasumsatz, dem H_2/CO -Verbrauchs-

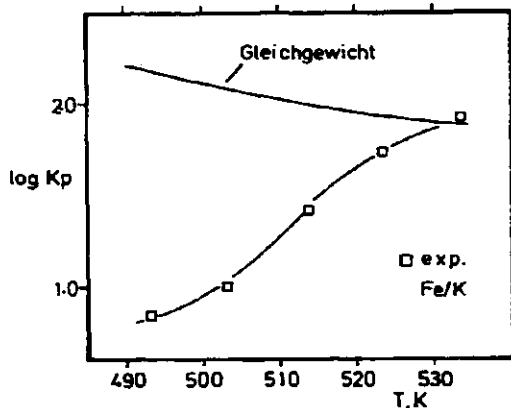


Abb. 6.20: Theoretische Gleichgewichtslage und experimentelle Werte in Abhängigkeit von T, Fe/K-Katalysator

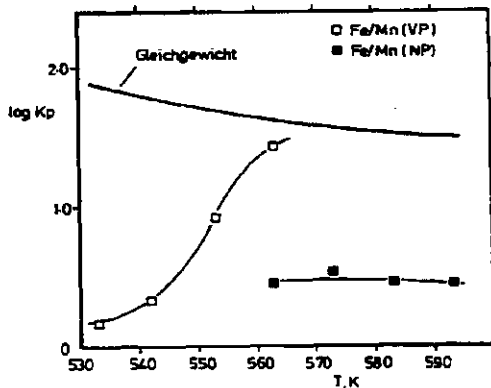


Abb. 6.21: Gleichgewichtslage der Shiftreaktion und experimentelle Werte, Fe/Mn-Kontakt

verhältnis und dem H/C-Verhältnis in den Produkten (n, s. Tabelle 5.3) berechnet werden kann. Die Beziehung lautet

$$E = (H_2/CO)_1 = \frac{-B \pm (B^2 - 4AC)^{1/2}}{2A} \quad (6.2)$$

mit

$$A = 2 + \frac{n}{2} - (1 + I)X_{CO+H_2} \quad (6.3)$$

$$B = (2 + \frac{n}{2})(K_p - I) + (1 + I)(1 + \frac{n}{2} - 2K_p)X_{CO+H_2} \quad (6.4)$$

$$C = K_p (2 + \frac{n}{2} - (1 + I)(2 + \frac{n}{2} - \frac{n}{2} X_{CO+H_2})) \quad (6.5)$$

In Abb. 6.22 und 6.23 sind Paritätsdarstellungen wiedergegeben, in denen die berechneten Ausgangsverhältnisse gegen die gemessenen Werte für den Fe/K-Kontakt aufgetragen sind. Abb. 6.22 bezieht sich auf Meßergebnisse mit der Charge I des Fe/K-Katalysators, wobei ausschließlich kleine H₂/CO-Eingangsverhältnisse verwendet wurden. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Ausgangsverhältnissen kann als hervorragend bezeichnet werden. Die Übereinstimmung bedeutet auch, daß das Shiftgleichgewicht für diese Betriebsbedingungen (I ≈ 0,8) eingestellt ist, da die zur Berechnung von E verwendete theoretische Beziehung auf der Basis eingestellten Shiftgleichgewichts hergeleitet wurde /33/.

Anders sehen dagegen die Verhältnisse aus, wenn die Messungen mit den Katalysatorchargen VII und VIII bei relativen hohen H₂/CO-Eingangsverhältnissen betrachtet werden. Hier zeigt sich, wie Abb. 6.23 zeigt, daß die experimentellen H₂/CO-Ausgangsverhältnissen stets kleiner sind als die berechneten Werte. Die Schlußfolgerung hieraus ist, daß bei diesen H₂/CO-Eingangsverhältnissen das Shiftgleichgewicht nicht vollständig eingestellt ist. Trotzdem kommt es zu einer erheblichen Anreicherung von H₂ in der Gasphase, doch liegt diese unter dem bei Vorlage von Gleichgewichtsbedingungen zu erwartenden Wert.

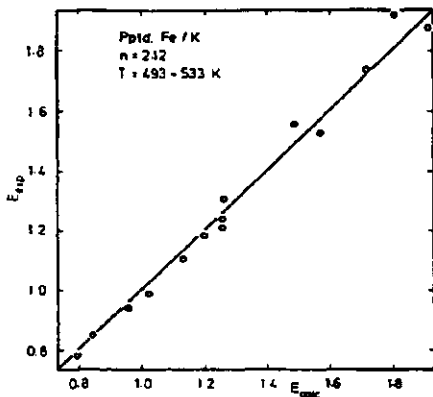


Abb. 6.22: Berechnete und gemessene H_2/CO -Ausgangsverhältnisse für Fe/K-Kontakt (Charge I), $(H_2/CO)_0 \approx 0.8$

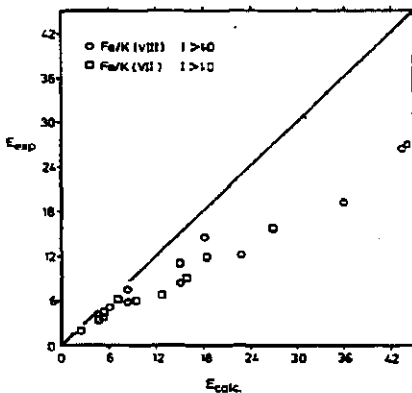


Abb. 6.23: Paritätsdarstellung der gemessenen und berechneten Ausgangsverhältnisse für Fe/K-Katalysator, $(H_2/CO)_0 > 1$

Für den nicht mit Alkalimetall promotierten Fe/Mn-Fällungs-Kontakt zeigt sich für den gesamten überschrittenen Bereich der H_2/CO -Eingangsverhältnisse, daß eine relativ geringe Shiftaktivität vorliegt. Die berechneten Ausgangsverhältnisse sind stets erheblich höher als die experimentellen Werte (Ausnahme für $I < 0,5$, wie zu erwarten ist, siehe Nettelhoff et al. /33/). Die geringe Shiftaktivität des Fe/Mn-Katalysators ist in Übereinstimmung mit Ergebnissen und Spekulationen einer Reihe anderer Autoren /3, 33, 35, 36, 53/, wonach Shiftaktivität und Dotierung des Katalysators mit Kalium korrelieren.

Aus der Stöchiometrie der FTS und der Wassergasverschiebungsreaktion, Gl. (5.60) und (5.61), kann man herleiten, daß

$$-r_{CO-H_2} \geq (2 + \frac{n}{2}) r_{CO_2} \quad (6.6)$$

Das Gleichheitszeichen gilt für den Fall, daß alles Produktwasser der Synthesereaktion konvertiert wird unter Bildung einer entsprechenden Menge an CO_2 . Es ist somit auch über Beziehung (6.6) möglich, Rückschlüsse über das Ausmaß der Gleichgewichtseinstellung bzw. den Ablauf der Shiftreaktion zu erzielen. Die Auftragung in Abb. 6.24 zeigt, daß für den Katalysator Fe/K(I) unter der Bedingung $I = (H_2/CO)_0 \leq 0,8$ die Gleichung $-r_{CO-H_2} = (2 + \frac{n}{2}) r_{CO_2}$ erfüllt ist und somit die Shiftreaktion vollständig abläuft. Das gilt auch für die anderen Katalysatorchargen (Fe/K) solange das Eingangsgasverhältnis klein gehalten wurde ($I < 0,8$). Bei Erhöhung von I ergeben sich Abweichungen, wie Abb. 6.25 für die Messungen mit den Chargen VII und VIII für $I > 1$ zeigt. Es gilt also nur: $-r_{CO-H_2} > (2 + \frac{n}{2}) r_{CO_2}$. Das gleiche Ergebnis findet man für den Fe/Mn-Katalysator für den gesamten Bereich von $I > 0,5$.

Gl. (6.6) läßt sich erweitern, wenn die Wasserbildungsgeschwindigkeit berücksichtigt wird

$$-r_{CO-H_2} = (2 + \frac{n}{2}) (r_{CO_2} + r_{H_2O}) \quad (6.7)$$

Diese Beziehung ist unabhängig vom Ausmaß der Shiftreaktion

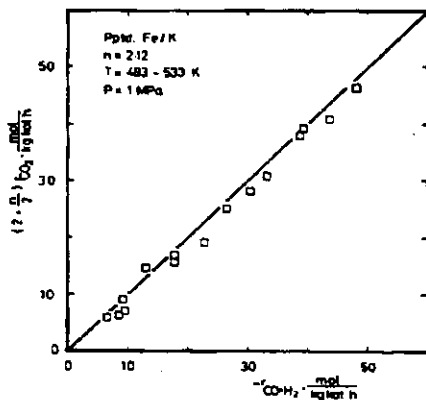


Abb. 6.24: Vergleich der CO_2 -Bildungsgeschwindigkeit mit der Synthesegasverbrauchs-geschwindigkeit, Fe/K(I), $(R_2/\text{CO})_0 \approx 0,8$

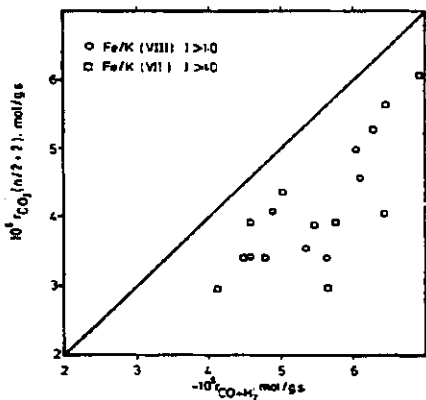


Abb. 6.25: CO_2 -Bildungsrate als Funktion der Synthesegasverbrauchs-geschwindigkeit, Fe/K, $(R_2/\text{CO})_0 > 1$

und muß stets erfüllt sein. Wie Abb. 6.26 für den untersuchten Fe/Mn-Katalysator zeigt, ist Gl. (6.7) mit hinreichender Genauigkeit erfüllt. Die Streuung der Daten ist vermutlich auf Ungenauigkeiten bei der Berechnung des Wassermolenbruchs nach Gl. (5.31) zurückzuführen. Ein anderes Ergebnis deutet jedoch darauf hin, daß die Ermittlung des H_2O -Molenbruchs nicht sehr fehlerhaft sein kann. Berechnet man nämlich das H_2/CO -Ausgangsverhältnis nach Gl. (6.2) bis (6.5), indem nicht der theoretische Wert der Gleichgewichtskonstante K_p , Gl. (6.1) verwendet wird, sondern K_p aus den experimentellen Daten (p_{CO_2} , p_{H_2}/p_{CO} , p_{H_2O}) berechnet wird, dann ergibt sich für alle Meßserien eine vollständige Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen E-Werten, wie Abb. 6.27 beispielhaft zeigt. Dieses Ergebnis kann nur so interpretiert werden, daß die Berechnung des Wassermolenbruchs nach Gl. (5.31) weitgehend fehlerfrei ist.

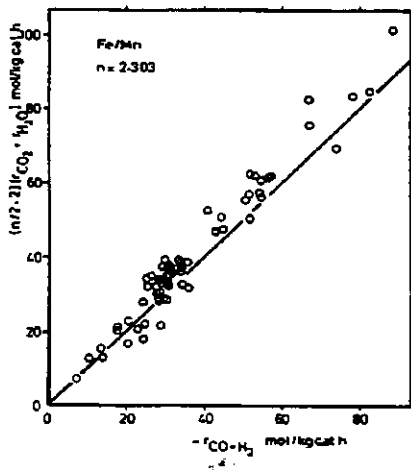


Abb. 6.26: Vergleich der experimentellen Bildungs- bzw. Verbrauchsgeschwindigkeit nach Gl. (6.7) für den Fe/Mn-Kontakt

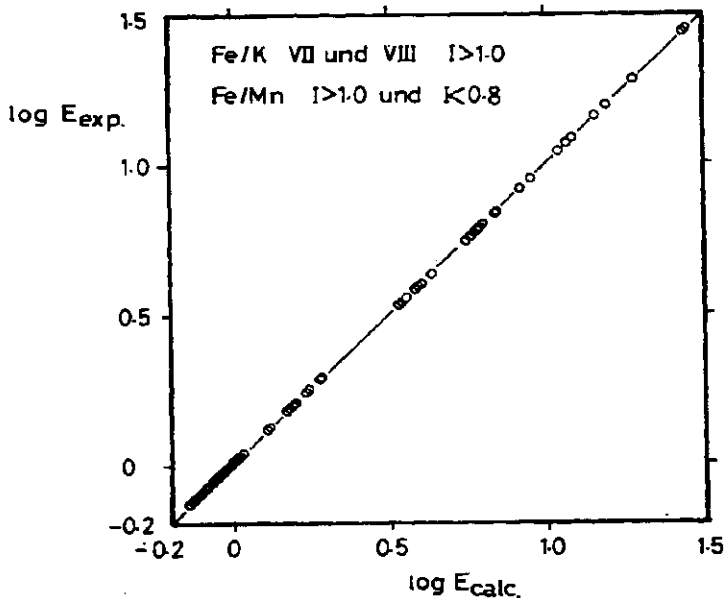


Abb. 6.27: Vergleich berechneter und experimenteller Werte von $E = (\text{H}_2/\text{CO})_1$. E berechnet mit "experimentellem" Wert für $K_P = P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} / P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}$

7. Kinetische Analyse der Meßdaten

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen waren in der Art angelegt, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten für den Synthesegasverbrauch ermittelt werden konnten. Diese wurden aus quasistationären Betriebszuständen des (halb) kontinuierlichen Fließsystems errechnet (s. Abschnitt 5.7, Gl. (5.65)). Diese Methode ist als mühsam und aufwendig zu bezeichnen, da die Einstellung eines stationären Betriebszustandes und seine Vermessung üblicherweise mehrere Stunden in Anspruch nahm. Instationäre Messungen mit höherer Informationsdichte sind an heterogenkatalytischen Systemen i.a. jedoch nicht möglich, da die sich an der Katalysatoroberfläche einstellenden Verhältnisse auch unter isothermen Bedingungen von den Betriebsbedingungen abhängig sein können.

Die Frage nach der die FTS-Reaktion charakterisierenden Reaktionsgeschwindigkeit wurde bereits eindeutig in Abschnitt 5.7 bzw. von Nettelhoff et al. /33/ beantwortet. Danach stellt die nach Gl. (5.64) bzw. (5.65) zu berechnende Verbrauchsgeschwindigkeit an Synthesegas $-r_{\text{CO}+\text{H}_2}$ die geeignete Kenngröße dar, die, worauf besonders hinzuweisen ist, unabhängig vom Ausmaß und der Geschwindigkeit der konsekutiven und bezüglich CO kompetitiven Shiftreaktion ist.

In den folgenden Abschnitten 7.1 und 7.2 erfolgt getrennt die Interpretation und Analyse der mit dem Fe/K-Fällungskatalysator (2 Fällungen, 9 Ansätze) und dem Fe/Mn-Matrixkatalysator (ebenfalls gefällt) vermessenen Reaktionsgeschwindigkeitsdaten ($-r_{\text{CO}+\text{H}_2}$). In Abschnitt 2.5 wurden die in der neueren Literatur favorisierten kinetischen Ansätze vorgestellt. Es handelt sich um die in Tabelle 2.1 zusammengestellten Modelle A bis D. Diese werden auch hier zur Datenanalyse herangezogen. Zur Modellunterscheidung und Datenprüfung werden linearisierte Darstellungen der Modellgleichungen verwendet, die aber oft signifikante Abhängigkeiten unterschlagen. Deshalb wurde bevorzugt die nichtlineare Regression herangezogen. Dazu steht das Rechenprogramm BSOLVE zur Verfügung, das nach dem Marquardt-Vorgehen arbeitet und die kinetischen Parameter unter Beachtung statistischer Kenngrößen auf Basis der Meßdaten