

optimiert. Um die Anzahl der zu optimierenden Parameter möglichst niedrig zu halten wurden zunächst nur die jeweils für eine Temperatur vermessenen Datenserien herangezogen. Aus dem Verlauf der Temperaturabhängigkeit der so erhaltenen Geschwindigkeits- bzw. Adsorptionskonstanten ließ sich dann in den meisten Fällen bereits eine Aussage über die physikalische Relevanz des einen oder anderen Modells erzielen. Danach erfolgte die Optimierung der erweiterten Parameteranzahl unter Berücksichtigung aller unterschiedlichen Temperaturen vermessenen Katalysatorchargen bzw. unter Zusammenfassung verschiedener Ansätze auch aus unterschiedlichen Fällungen (Fe/K, Fällung A und B). Zur Vermeidung von störenden Parameterwechselwirkungen bei den T-abhängigen Kenngrößen wurde die bei Himmelblau /54/ empfohlene Transformation eingeführt. Damit konnten ohne Konvergenzprobleme bis zu 6 Konstanten optimiert werden.

7.1 Fe/K-Katalysator

7.1.1 Prüfung auf Reaktion 1. Ordnung

Nach den Untersuchungen von Nettelhoff /35/ und Nettelhoff et al. /33/ ist die Inhibierung der Geschwindigkeit des Synthesegasverbrauchs durch konkurrierende Chemisorption von CO_2 deutlich schwächer ausgeprägt als die von H_2O . Deshalb wurde zunächst versucht einige Meßreihen unter Vernachlässigung der CO_2 -Hemmung zu analysieren. Dabei handelte es sich um die Versuchsreihen mit den Chargen I(A), II(A), III(B), IV(A), V(A), VI(A) und IX(B), die mit kleinen Werten des Eingangsverhältnisses gefahren wurden ($I < 0,8$). Hierbei zeigte sich, wie exemplarisch für die 15 Messungen mit Charge I(A) aus Tabelle 7.1 zu ersehen ist, daß der nach Gl. (5.31) berechnete, im Reaktionsgemisch vorliegende Wassermolenbruch praktisch Null ist. Teilweise treten sogar leicht negative Werte auf, was auf experimentelle Ungenauigkeiten - insbesondere bei der Bestimmung von U - zurückzuführen ist. Offensichtlich liegt für den Fe/K-Katalysator bei $I \leq 0,8$ eine so hohe Shiftaktivität vor, daß hier entsprechend der Gleichgewichtslage praktisch alles Produktwasser konvertiert wird. Diese Schlußfolgerung folgte auch schon aus den in Abschnitt

Table 7.1: Zusammenstellung der Betriebsbedingungen und erzielten Umsätze für die Messungen mit Charge I(A), P = 1 NPA

Run	T,	V_G ,	$x_{N_2}^I$	$x_{N_2}^I$	$x_{CO_2}^I$	$x_{H_2O}^I$	$x_{H_2}^I$	x_{CO}^I	U	x_{CO+H_2}	$-10^6 x_{CO+H_2}$	
No.	K	$\frac{dm^3(STP)}{min}$									$\frac{mol}{gcat \cdot s}$	
1	493	.5	.103	.793	.164	.226	.020	.298	.274	.596	.601	1.845
2	493	1.	.103	.688	.141	.108	-.007	.345	.404	.482	.392	2.404
3	493	2.	.101	.742	.117	.051	.006	.357	.457	.612	.206	2.685
4	513	.5	.103	.702	.211	.454	-.002	.222	.106	.527	.882	2.522
5	513	1.	.096	.707	.173	.317	-.003	.270	.220	.524	.687	4.248
6	513	2.	.102	.741	.156	.175	.007	.327	.330	.559	.520	6.389
7	513	4.	.105	.786	.128	.093	.006	.362	.402	.581	.301	7.377
8	523	1.	.100	.736	.211	.414	.013	.255	.101	.555	.814	5.012
9	523	2.	.100	.739	.182	.316	-.001	.302	.193	.527	.699	8.607
10	523	3.	.103	.777	.161	.242	.006	.321	.259	.550	.586	10.774
11	523	4.	.104	.791	.150	.181	.006	.342	.310	.557	.498	12.203
12	533	1.	.102	.746	.207	.413	.002	.240	.098	.571	.816	5.013
13	533	2.	.100	.747	.196	.371	.009	.275	.137	.549	.766	9.430
14	533	3.	.102	.776	.160	.252	.011	.312	.256	.564	.609	12.660
15	533	4.	.104	.786	.158	.218	.005	.333	.280	.548	.547	13.394

6.3 vorgestellten Ergebnissen. Es kann somit auch die Hemmung der Reaktionsrate durch Produktwasser für den angegebenen Betriebsbereich vernachlässigt werden.

Werden somit beide Hemmungen (CO_2 und H_2O) nicht in Betracht gezogen, dann reduzieren sich die in Tabelle 2.1 zusammengestellten und zur Analyse der Daten herangezogenen kinetischen Modelle auf einen einfachen Ansatz 1. Ordnung in H_2 . Wegen ihrer Einfachheit sind solche Ansätze für die Dateninterpretation besonders vorteilhaft aber auch für Auslegungsberechnungen von FT-Blasensäulen-Suspensionsreaktoren. Ansätze dieser Art wurden bereits mehrfach von unterschiedlichen Autoren [11, 34, 55] für beide Zwecke herangezogen, z.T. mit gutem Erfolg bei der Datenanalyse aus unterschiedlichen Anlagen [11, 34], wobei aber zu betonen ist, daß die dabei zur Verfügung stehenden Datenmengen unzureichend waren, um zwischen aufwendigeren kinetischen Ansätzen unterscheiden zu können.

Für die in dieser Arbeit im Rührautoklaven durchgeführten stationären Messungen ergibt sich für den reduzierten kinetischen Ansatz 1. Ordnung

$$-r'_{\text{CO}+\text{H}_2} = k_1 C_{\text{cat}} C_{\text{H}_2} \quad (7.1)$$

die folgende Massenbilanz für H_2

$$\dot{V}_G^0 C_{\text{H}_2, G}^0 - \dot{V}_G^1 C_{\text{H}_2, G}^1 = k_1 C_{\text{cat}} V_{\text{Sl}} \frac{RT}{H_{\text{H}_2}} C_{\text{H}_2} \quad (7.2)$$

Berücksichtigung der Inertgasbilanz

$$\dot{V}_G^1 = \dot{V}_G^0 x_{\text{N}_2}^0 / x_{\text{N}_2}^1 \quad (7.3)$$

und Einführen des H_2 -Umsatzes

$$C_{\text{H}_2, G}^1 = C_{\text{H}_2, G}^0 (1 - x_{\text{H}_2}) (x_{\text{N}_2}^1 / x_{\text{N}_2}^0) \quad (7.4)$$

führt auf

$$\frac{x_{H_2}}{1-x_{H_2}} = k_1 \cdot a_{\text{cat}} \frac{RT}{K_{H_2}} \frac{1}{V_G^0} \frac{x_{N_2}^1}{x_{N_2}^0} \quad (7.5)$$

Somit sollte die Auftragung der LHS von Gl. (7.5) gegen $(x_{N_2}^1/x_{N_2}^0) (1/V_G^0)$ Geraden ergeben. Eine solche Auftragung für die Messungen mit Charge I(A) zeigt Abb. 7.1. Man erkennt, daß sich nur die Messungen bei $T = 220^\circ\text{C}$ auf einer Geraden unterbringen lassen. Sonst treten deutliche Abweichungen von der Linearität auf, besonders bei höheren Temperaturen und damit höheren Synthesegasumsätzen. In Übereinstimmung mit den Schlußfolgerungen von Nettelhoff et al. [33] zeigen die Meßergebnisse für diese und die anderen bei $I \leq 0,8$ eingesetzten Chargen des Fe/K-Katalysators, daß ein einfaches Gesetz 1. Ordnung in H_2 zur Interpretation der Stoffumsatzdaten nicht geeignet ist.

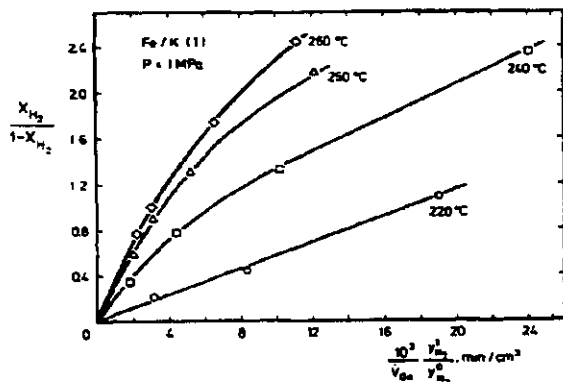


Abb. 7.1: Auftragung der Messungen mit Charge I(A) nach Gl. (7.5)

7.1.2 Inhibierung der Synthesegeschwindigkeit durch Kohlendioxid

Da für die Messungen bei $I \geq 0,8$ Produktwasser im Reaktionsgemisch vernachlässigbar ist, ist es in Übereinstimmung mit Nettelhoff et al. /33, 35/ naheliegend, Inhibierung durch CO_2 anzunehmen, das in der Gasphase reichlich vorhanden ist ($w_{\text{CO}_2} = 0,4 - 0,5$). D.h., die Anwendbarkeit von Modell B wird überprüft. Durch Kehrwertbildung liefert der Geschwindigkeitsansatz für Modell B eine linearisierte Form

$$\frac{C_{\text{H}_2}}{-r_{\text{CO}+\text{H}_2}} = \frac{1}{b_1} + \frac{b_2}{b_1} \frac{C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CO}}} \quad (7.6)$$

Dieses kinetische Modell berücksichtigt neben der Chemisorption von CO auch die dazu konkurrierende Sorption von CO_2 an der Katalysatoroberfläche. Die Meßdaten mit Charge I(A) sind in Abb. 7.2 entsprechend Gl. (7.6) aufgetragen.

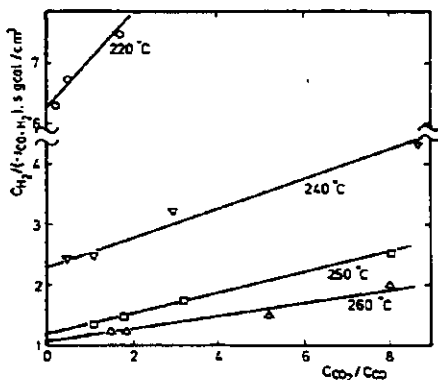


Abb. 7.2: Auftragung der Meßdaten mit Charge I(A) nach Gl. (7.6)

Die bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen Messungen ergeben jeweils einwandfreie Geraden. Steigung und Achsenabschnitt der Geraden lassen sich durch lineare Regression auswerten. Dabei ergeben sich physikalisch vernünftige Werte /56/.

Auf diese Auswertung soll hier nicht weiter eingegangen werden, da stattdessen alle unter vergleichbaren Bedingungen ($I \leq 0,8$) aufgenommenen Meßdaten mit verschiedenen Katalysatorchargen gemeinsam einer nichtlinearen Regression unterworfen wurden. Die so optimierten Kenngrößen weisen bekanntermaßen eine höhere Zuverlässigkeit auf. Tatsächlich konnten alle Meßdaten, die unter der Bedingung $I \leq 0,8$ ohne zusätzliche Einspeisung von H_2O erhalten wurden, durch den Modellansatz 8 beschrieben werden. Allerdings lassen sich nicht alle Daten für unterschiedliche Katalysatorchargen mit dem gleichen Parametersatz b_1 und b_2 (bzw. bei Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit b_{10} , E_{A1} , b_{20} und E_{A2}) beschreiben. Insgesamt fallen die Meßdaten mit den 9 Chargen des Fe/K-Katalysators (aus 2 Fällungen) in 3 Gruppen mit unterschiedlicher kinetischer Aktivität. Das ist ein für katalytische Reaktionssysteme nicht ungewöhnliches oder unerwartetes Ergebnis.

Die Meßdaten der Serien I, III, IV sowie V und VI (bei beiden letzteren natürlich ohne H_2O -Einspeisung) und VII (mit $I \leq 0,8$) fallen in eine Aktivitätsgruppe, für die die gemeinsame nichtlineare Regressionsrechnung liefert

$$-r_{CO-H_2} = \frac{2,583 \times 10^{10} e^{-12569/T} C_{H_2}}{1 + 0,126 C_{CO_2}/C_{CO}} \quad (7.7)$$

Eine Paritätsdarstellung für die mit Gl. (7.7) mit einem mittleren Fehler von 8,3% beschriebenen 77 Meßdaten zeigt Abb. 7.3. Angemerkt werden muß, daß Gl. (7.7) Messungen mit Katalysatorchargen aus beiden Fällungen A und B erfaßt (s. Tabelle 4.3). Die Einführung einer T-Abhängigkeit für b_2 erwies sich als nicht notwendig. Darauf wird später noch eingegangen.

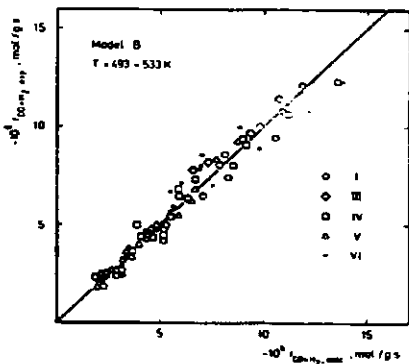


Abb. 7.3: Beschreibung der Meßdaten (mit den angegebenen Chargen) durch Gl. (7.7)

Die Meßserien mit Charge II und IX (wiederum aus den Füllungen A und B) lassen sich ebenfalls mit Modell B bestens beschreiben, gegenüber den anderen durch Gl. (7.7) erfassten Datensätzen weisen diese beiden Chargen jedoch eine geringere Aktivität auf. Bemerkenswert ist aber, daß sich für die Temperaturabhängigkeit der Parameter praktisch die gleichen Werte ergeben, nämlich eine Aktivierungsenergie von 105 kJ/mol für b_1 und Temperaturkonstanz für b_2 . Die 34 Datenpaare (s. Abb. 7.4) werden mit einem mittleren Fehler von 10,7% beschrieben durch

$$-r_{CO+F_2} = \frac{6,795 \times 10^9 \cdot e^{-12569/T} \cdot C_{H_2}}{1 + 0,0515 \cdot C_{CO_2}/C_{CO}} \quad (7.8)$$

Aus Gl. (7.8) ersieht man, daß gegenüber Gl. (7.7) nicht nur der präexponentielle Faktor reduziert ist sondern auch der Wert von b_2 . Somit ist die Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch CO_2 für den weniger aktiven Katalysator auch weniger ausgeprägt.

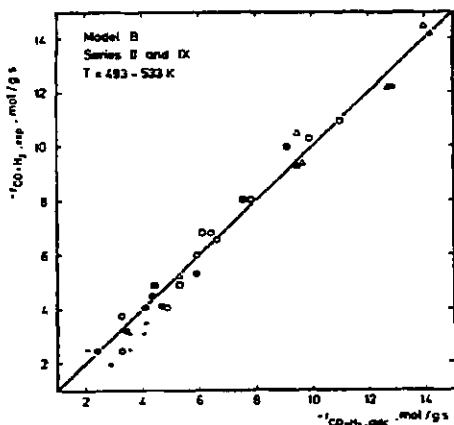


Abb. 7.4: Erfassung der Meßdaten für Charge II und IX durch Gl. (7.8)

Schließlich zeigte die Auswertung der Daten mit Charge VIII für $I \leq 0,8$, daß hier ein aktiverer Katalysator vorliegt, wobei allerdings auch die CO_2 -Hemmung stärker wird. Die nichtlineare Regression mit Modell B ergibt für diese Daten (VIII mit $I \leq 0,8$)

$$-r_{\text{CO}+\text{H}_2} = \frac{5,22 \times 10^{10} e^{-12569/T} C_{\text{H}_2}}{1 + 0,189 C_{\text{CO}_2}/C_{\text{CO}}} \quad (7.9)$$

Zusammenfassend kann an dieser Stelle somit festgehalten werden, daß sich alle Chargen des Fe/K-Katalysators bei niedrigen H_2/CO -Eingangsverhältnissen ($I \leq 0,8$) kinetisch durch Modell B mit einheitlicher T-Abhängigkeit ($E_A = 105$ kJ/mol für b_1) beschreiben lassen. Aktivitätsunterschiede für die vermessenen Chargen drücken sich in in sich konsistenter Weise in den Werten von b_{10} und b_2 aus.

7.1.3 Inhibierung durch Produktwasser

Die bei höheren H_2/CO -Eingangsverhältnissen erhaltenen Geschwindigkeitsdaten mit den Chargen VII und VIII ebenso wie die Daten der Serien V und VI mit H_2O -Zuspeisung zum Frischgas ließen sich nicht durch Modell B interpretieren. Es wurde zunächst angenommen, daß das von Nettelhoff et al. /33/ postulierte Modell C diese Meßdaten erfassen kann. Modell C stellt eine Kombination von Modell A und B dar und berücksichtigt auf der Basis der Enol-Komplex-Theorie die simultane Chemisorption von H_2O und CO_2 (neben der von CO). Alle Versuche die Daten durch nichtlineare Regressionsrechnung mit Modell C zu erfassen, erwiesen sich jedoch als unbrauchbar, insofern als die optimierten Parameterwerte für b_2 und b_3 eine chaotische Temperaturabhängigkeit aufwiesen, d.h. physikalisch nicht interpretierbar waren. Teilweise nahmen b_2 und b_3 sogar negative Werte an. Modell C mußte deshalb fallen gelassen werden.

Die verbleibenden Modelle A und D aus Tabelle 2.1 lassen eine CO_2 -Inhibierung außer acht und stellen nur die Wasserhemmung durch Chemisorption in Rechnung. Modell A läßt sich plausibel aus der Enol-Komplex-Theorie begründen /30/, seine Anwendbarkeit für die FTS in Festbettreaktoren wurden von verschiedener Seite demonstriert. Modell D läßt sich sowohl aus der Carbidtheorie als auch auf Basis des CO-Insertionsmechanismus herleiten /30/. Huff und Satterfield /36/ zeigten, daß ihre Meßdaten zur FTS in Suspensionsphase an einem promotierten Fe-Schmelzkatalysator sich besser durch Modell D als durch Modell A beschreiben lassen.

Zu dem gleichen prinzipiellen Schluß führt die Analyse der in dieser Arbeit unter der Bedingung der H_2O -Hemmung ($I > 0,6$) erhaltenen Geschwindigkeitsdaten. Im Vergleich zu Modell A ergab sich mit Modell D stets eine bessere Anpassung der zu optimierenden Parametersätze, die zudem eine physikalisch sinnvolle und eindeutige T-Abhängigkeit aufwiesen. Allerdings zeigte sich auch hier wiederum, daß unterschiedliche Chargen leichte Aktivitätsdifferenzen aufweisen.

Abb. 7.5 zeigt die aus den Läufen mit Charge VIII ($I > 0,8$) optimierten Werte für b_1 und b_2 in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Für b_1 ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 80,4 kJ/mol, die in dem für die FTS zu erwartenden Bereich liegt. b_2 läßt sich als Funktion der Adsorptions- bzw. Chemisorptionskonstanten interpretieren. Aus Abb. 7.5 ergibt sich eine scheinbare Adsorptionswärme (α Ads) von 54 kJ/mol. Mit diesen Werten für die T-Abhängigkeit der Parameter b_1 und b_2 wurden die Daten der Serie VIII erneut einer Regressionsrechnung unterworfen, mit dem Ziel b_{10} und b_{20} zu ermitteln. Das Ergebnis lautet

$$-r_{\text{CO-H}_2} = \frac{1,155 \times 10^8 e^{-9667/T} C_{\text{H}_2}}{1 + 3,052 \times 10^{-11} e^{6600/T} \frac{C_{\text{H}_2}^2 O}{C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2}}} \quad (7.10)$$

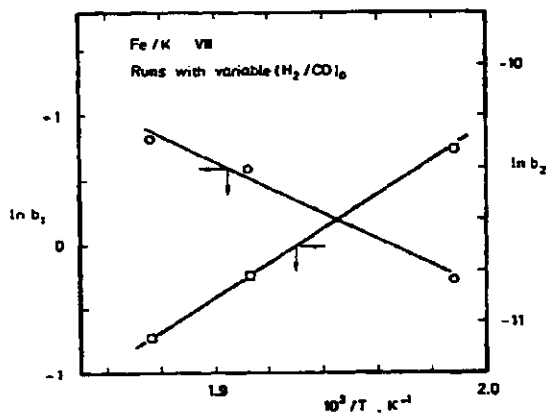


Abb. 7.5: Temperaturabhängigkeit der optimierten Parameter b_1 und b_2 in Modell D

Da sich Modell D als brauchbar zeigte, die Daten der Serie VIII zu erfassen, wurden nun auch die Meßdaten der Serie VII sowie der Serien V und VI mit H₂O-Einspeisung (alle übrigen Daten also unter Verhältnissen einer möglichen H₂O-Inhibierung) auf der Basis von Modell D ausgewertet. Von den 28 Datenpaaren mit 3 Katalysatorchargen konnten 25 durch

$$-r_{\text{CO-H}_2} = \frac{1,138 \times 10^6 e^{-7581/T} C_{\text{H}_2}}{1 + 1,28 \times 10^{-9} e^{4242/T} \frac{C_{\text{H}_2} C_{\text{O}}}{C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2}}} \quad (7.11)$$

mit einem mittleren Fehler von 8,3% angepaßt worden, wobei 4 Parameter (b_{10} , E_{A1} , b_{20} , C_{Ads}) optimiert wurden. Abb. 7.6 demonstriert, daß eine ausreichende Datenbeschreibung mit Gl. (7.11) erreicht wurde.

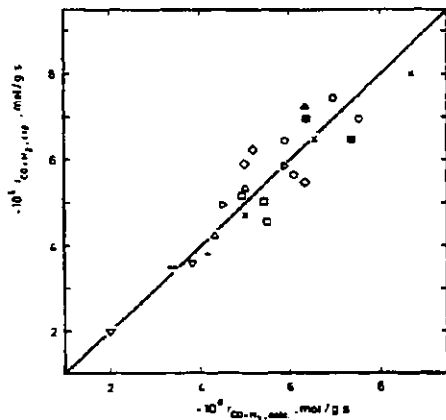


Abb. 7.6: Beschreibung der Daten mit Charge V, VI und VII durch Gl. (7.11)

In Abb. 7.7 sind die Meßdaten in der linearisierten Form von Modell D aufgetragen. Für die gleiche Temperatur gruppieren sich die Daten für die 4 unterschiedlichen Temperaturen mit ausreichender Genauigkeit um Geraden.

Als Aktivierungsenergie folgt aus Gl. (7.11) allerdings nur ein Wert von $E_{A1} = 7581 \times 8,314 = 63000 \text{ J/mol}$, der für die FTS unerwartet tief liegt. Die gleichen 25 Datenpaare wurden deshalb erneut einer nichtlinearen Regression unterzogen, wobei nur b_{10} und b_{20} angepaßt wurden und für E_A und q_{Ads} die bei der Anpassung der Daten aus Serie VIII erhaltenen Werte (von 105 bzw. 54 kJ/mol) festgelegt wurden. Die Optimierung ergibt

$$-r_{CO+H_2} = \frac{0,775 \times 10^8 e^{-9667/T} C_{H_2}}{1 + 2,065 \times 10^{-11} e^{6600/T} \frac{C_{H_2O}}{C_{CO} C_{H_2}}} \quad (7.12)$$

Erwartungsgemäß erhöht sich gegenüber Gl. (7.11) der mittlere Anpassungsfehler (auf 13%). Doch wird angenommen, daß Gl. (7.12) einen vom physikalischen Standpunkt aus vernünftigeren Datenfit darstellt, zumal sich die Gesamtstimmigkeit der Interpretation der F_2O -inhibierenden Geschwindigkeitsdaten verbessert.

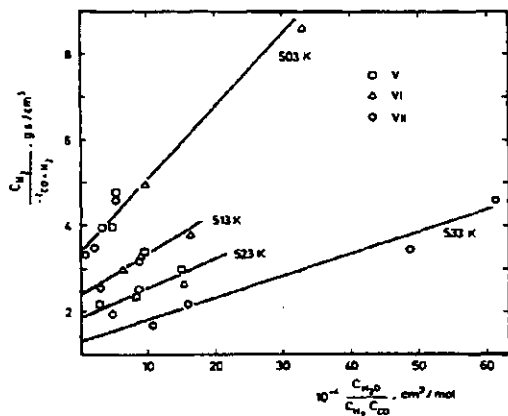


Abb. 7.7: Auftragung der Daten mit Charge V, VI und VII nach der linearisierten Form von Modell B

7.1.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die in dieser Arbeit mit dem Fe/K-Fällungskatalysator insgesamt vermessenen Geschwindigkeitsdaten für den Synthesegasverbrauch lassen sich bedauerlicherweise nicht durch ein einheitliches kinetisches Modell beschreiben, vielmehr zeigt sich, daß das anzusetzende Modell von den Betriebsbedingungen - speziell von E_2/CO -Verhältnis im Synthesegas - abhängig ist. Außerdem muß festgestellt werden, daß nicht alle eingesetzten 9 Chargen aus 2 Fällungen des Katalysators die gleiche Aktivität ergeben haben. Die verschiedenen kinetischen Modelle, die zur Beschreibung der Meßdaten dieser Arbeit entwickelt wurden, sind in Tabelle 7.2 zusammengestellt. Für den Fall, daß niedrige E_2/CO -Eingangsverhältnisse ($I \leq 0,8$) vorliegen, lassen sich alle Daten mit einem Ansatz gleicher Struktur nämlich Modell B einwandfrei beschreiben, welches die simultane Chemisorption von CO und CO_2 in Rechnung stellt. 6 Katalysatorchargen (I, III, IV, V, VI und VII,

Tabelle 7.2: Zusammenfassung der Analyse der Reaktionsgeschwindigkeiten

Chargen (Fällung)	I(A), III(B) IV(A), VIA VI(A), VII(A)	II(A), IX(B)	VIII(A)	VIII(A)	VIII(A)	V(A)*, VI(A)* VII(A)**	Hoff und Satterfield /30/
Meßbedingungen	T, V_G^0 $I \leq 0,8$	T, V_G^0 $I \leq 0,0$	T, V_G^0 $I \leq 0,8$	T	$I \geq 0,8$	$T, I \leq 0,8$, bei Messer im Zistrom ** $T, I \geq 0,0$	
Anzahl der Meßdaten	77	34	11	21	25		
Anpassung durch Modell	B	B	B	D	D		D
mittlerer Fehler, %	0,3	10,7	5,9	12,2	12,9 (8,3)		
$b_{10}^3, \text{cm}^3/\text{g s}$	$2,583 \times 10^{10}$	$6,795 \times 10^9$	$5,22 \times 10^{10}$	$1,155 \times 10^0$	$0,715 \times 10^0$ ($1,138 \times 10^6$)		$0,277 \times 10^8$
$E_A, \text{kJ/mol}$	105	105	105	80,4	80,4 (63,0)		77,9
b_{20}^+	0,126	0,0515	0,189	$3,052 \times 10^{-11}$	$2,065 \times 10^{-11}$ ($1,28 \times 10^{-9}$)		$9,17 \times 10^{-14}$
$q_{Ads}, \text{kJ/mol}$	0	0	0	54,9	54,9 (35,3)		82,8

* b_{20} ist dimensionslos im Modell B, im Modell D ist b_{20} in mol/cm^3

vorausgesetzt $I \leq 0,8$) lassen sich mit Modell B durch den gleichen Parameteransatz erfassen, s. Gl. (7.7). Zwei Chargen weisen eine geringere Aktivität auf, während Charge VIII gegenüber den mit Gl. (7.7) erfaßten Daten eine höhere Aktivität hat.

Da die durch Gl. (7.7) erfaßten Daten Messungen mit Chargen aus unterschiedlichen Fällungen aufweisen, muß man schließen, daß die Aktivitätsunterschiede nicht auf die Präparation des Katalysatorvorläufers (inaktives Grünkorn) zurückgeführt werden kann. Man kann daher nur spekulieren, daß die beobachteten Aktivitätsunterschiede Ergebnis geringerer unentdeckter Unterschiede in der Katalysatoraktivierung sind. Offensichtlich können bereits kleine, unerkannte Differenzen während der Aktivierung in Suspensionsphase signifikante Auswirkung auf die spätere Aktivität haben. Es muß auch bemerkt werden, daß die Aktivierungsenergie der Geschwindigkeitskonstante des bestimmenden Schrittes für alle Chargen gleich ist, nämlich 105 kJ/mol. Ebenfalls für alle Chargen ergab sich, daß b_2 T-unabhängig ist.

Die kinetische Analyse bestätigt, daß unter der Bedingung $I \leq 0,8$ offensichtlich eine starke Shiftaktivität vorliegt und das in der Synthesereaktion gebildete Produktwasser näherungsweise vollständig konvertiert wird. Auf der Basis der Enol-Komplex-Theorie kann die Konstante b_2 in Modell B als das Verhältnis der Adsorptionsgleichgewichtskonstanten von CO_2 zu CO interpretiert werden. Die Werte für b_2 deuten an, daß CO erheblich stärker adsorbiert wird als CO_2 . Aus Gl. (7.7) bis (7.9) ist ersichtlich, daß erhöhte Synthesegasverbrauchsgeschwindigkeit, ausgedrückt durch den präexponentiellen Faktor b_{10} , mit zunehmenden Werten für b_2 korreliert, d.h. mit steigender Aktivität steigt auch die Hemmung durch CO_2 . Was den Befund betrifft, daß b_2 unabhängig von T ist, so steht dies in Übereinstimmung mit Meßergebnissen von Dry et al. /36/. Diese Autoren berichteten, daß CO_2 und CO an alkalipromotierten Fe-Katalysatoren gleiche Chemisorptionswärmen aufweisen, so daß man nur erwarten kann, daß b_2 keine bzw. nur eine äußerst geringe T-Abhängigkeit aufweist.

Bei höheren H_2/CO -Eingangsverhältnissen und dann, wenn H_2O -Dampf zum Eingangsgas zugespeist wurde, wird die Synthesegasverbrauchsgeschwindigkeit durch die inhibierende Chemisorption von Produktwasser herabgesetzt, da nur noch ein Teil des erzeugten bzw. zugespeisten Wassers über die Shiftreaktion konvertiert wird. Es gelang aber nicht, mit dem naheliegenden Modell C die Daten zu erfassen, vielmehr führte Modell D zu einer in sich weitgehend konsistenten Beschreibung der Daten für die Serien V bis VIII. Wie sich schon mit Modell B gezeigt hatte, erwies sich Charge VIII auch unter der Bedingung der Wasserhemmung als besonders aktiv. Ebenso wie im Fall der Anwendung von Modell B, konnten die Daten der Serien V bis VII mit dem gleichen Parametersatz in Modell D (unter der Bedingung der Wasserhemmung) beschrieben werden.

Eine nichtspekulative, physikalisch fundierte Interpretation der aufgestellten makroskopischen kinetischen Ansätze für die Messungen am Fe/K-Fällungskatalysator ist schwierig und eigentlich nicht zulässig. Die Interpretation der Meßdaten zeigt jedoch einwandfrei und in Übereinstimmung mit den meist indirekten Beweisen mehr fundamentaler physikalisch-chemischer Untersuchungen, daß keiner der führenden Mechanismen zur FTS ausgeschlossen werden kann. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen deutlich, daß bei kleinen H_2/CO -Eingangsverhältnissen die Enol-Komplex-Theorie favorisiert ist, während bei höheren Werten für I offensichtlich ein dem CO-Insertionsmechanismus oder der Carbidtheorie ähnlicher Reaktionsweg eingeschlagen wird. Ein solcher Befund ist durchaus plausibel und einleuchtend, denn eine so komplexe Synthese wie die FTS kann unter wechselnden Betriebsbedingungen nach unterschiedlichen Mechanismen verlaufen.

Der Befund, daß in Gegenwart nichtkonvertierten Produktwassers die Meßdaten besser durch Modell D als durch Modell A oder C beschrieben werden, ist in völligem Einklang mit den Ergebnissen von Huff und Satterfield /30/, die in Suspensionsphase unter vergleichbaren Bedingungen einen promotierten Fe-Schmelzkontakt untersuchten. Die von Huff und Satter-

field angegebenen kinetischen Parameter - umgerechnet in die in dieser Arbeit verwendeten Dimensionen - sind in der letzten Spalte von Tabelle 7.2 angegeben.

Numerische Werte für die Konstanten b_1 und b_2 von Huff und Satterfield sind für drei Temperaturen den in dieser Arbeit mit einem Fe/K-Fällungskatalysator erhaltenen Daten in Tabelle 7.3 gegenübergestellt. Die b_1 -Werte, die als Geschwindigkeitskonstanten des limitierenden Schrittes interpretierbar sind, sind für den in dieser Arbeit verwendeten Katalysator etwa doppelt so hoch wie für den Fe-Schmelzkatalysator, ein nicht unerwartetes Ergebnis, da Fällungskatalysatoren i.a. höhere Aktivität als Schmelzkontakte aufweisen. b_2 stellt eine Funktion von Sorptionskonstanten dar und ist weniger eindeutig zu interpretieren. Darauf wird deshalb verzichtet, zumal keine ausreichenden Sorptionsdaten für H_2O an Fe-Katalysatoren - vor allem nicht für suspendierte Kontakte - vorliegen. Für praktische Zwecke wie z.B. Auslegungsberechnungen ist es ausreichend und zweckmäßiger, b_2 als reinen Anpassungsparameter aufzuweisen. Abschließend kann man feststellen, daß die Analyse der unter Wasserinhibierung erhaltenen Meßdaten ($I \geq 0,8$ oder zusätzliche Wassereinspeisung) die Ergebnisse von Huff und Satterfield /30/ für eine breite Datenbasis und für einen anderen Katalysator bestätigt. Bemerkenswert ist, daß die numerischen Werte der kinetischen Parameter beider Untersuchungen mit unterschiedlichen Katalysatoren eine überraschende Übereinstimmung aufweisen.

Tabelle 7.3: Vergleich der kinetischen Parameter mit Literaturdaten

T K	Huff und Satterfield /30/		Diese Arbeit, Gl. 7.10	
	b_1 cm ³ /g s	$10^5 b_2$ mol/cm ³	b_1 cm ³ /g s	$10^5 b_2$ mol/cm ³
493	0,154	5,50	0,352	1,99
513	0,324	2,50	0,756	1,18
533	0,643	1,21	1,534	0,73

7.2 Fe/Mn-Matrixkatalysator

Wie in Abschnitt 6. bei der qualitativen Vorstellung der Meßdaten, der Produktverteilungen und der Analyse der H_2/CO -Ausgangsverhältnisse sowie der Shiftreaktion deutlich wurde, waren hier die Messungen so angelegt, daß unbeabsichtigt 2 Katalysatoren mit unterschiedlichen Eigenschaften vorlagen bzw. durch eine einmalige Druckerhöhung auf über 3 MPa die Eigenschaften des ursprünglich vorliegenden Kontaktes mit hoher Olefinsselektivität so verändert wurden, daß danach praktisch ein anderes Katalysatorsystem vorlag. Die beiden Katalysatoren wurden als Fe/Mn(VP) (Lauf 541 bis 548) und Fe/Mn(NP) (für die Läufe nach der 1. Druckerhöhung) bezeichnet. Es ist selbstverständlich zu erwarten, daß beide Katalysatorsysteme bei der Datenanalyse unterschiedliche kinetische Parameter liefern werden.

Zunächst wurde auch für diesen Fe/Mn-Katalysator eine Auswertung mit einem einfachen Ansatz 1. Ordnung in H_2 versucht. Allerdings ohne Erfolg, denn die errechneten k_1 -Daten erwiesen sich als deutlich abhängig von der Gasgeschwindigkeit. Da eine Stoffaustauschhemmung auch für diese Katalysatoren ausgeschlossen werden kann, zeigt dieser Befund, daß der einfache Ansatz unzureichend ist. Es wurden deshalb wiederum die in Tabelle 2.1 angegebenen kinetischen Modellansätze A bis D in die nichtlineare Regression zur Auswertung der Meßdaten herangezogen.

Für die Läufe 541 bis 548 mit dem ursprünglichen Katalysator Fe/Mn(VP) zeigte sich, daß Modell C mit simultaner CO_2 - und H_2O -Hemmung die beste Anpassung ergibt. Für die bei $T = 563$ K gemessenen Synthesegasverbrauchsgeschwindigkeiten ergibt die Optimierung

$$b_1 = k = 1,48 \text{ cm}^3/\text{gs}$$

$$b_2 = K_{CO_2}/K_{CO} = 5,91$$

$$b_3 = K_{H_2O}/K_{CO} = 6,01$$

bei einem mittleren Fehler von 3,9%. Überraschenderweise tritt für diesen Katalysator (Fe/Mn(VP)) eine simultane In-

hibierung durch CO_2 und H_2O auf, die bisher in der Art nicht beobachtet wurde. Zusätzlich ist bemerkenswert, daß die Chemisorptionskonstanten für CO_2 und H_2O praktisch gleich groß sind, so daß das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz lautet

$$-r_{\text{CO}+\text{H}_2} = \frac{1,48 C_{\text{H}_2}}{1 + 6 \frac{C_{\text{CO}_2} + C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{CO}}}} \quad (7.13)$$

mit C_{H_2} in mol/cm^3 und $-r_{\text{CO}+\text{H}_2}$ in mol/g.s. Gl. (7.13) läßt sich in die linearisierte Form

$$\frac{C_{\text{H}_2}}{-r_{\text{CO}+\text{H}_2}} = 0,676 + 4,054 \frac{C_{\text{CO}_2} + C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{CO}}} \quad (7.14)$$

überführen. Wie Abb. 7.8 zeigt, folgen die 6 Meßdaten der Geradendarstellung hinreichend gut.

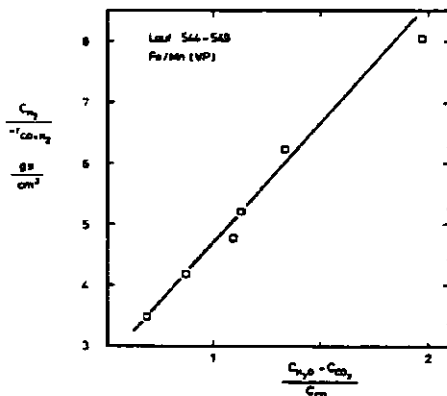


Abb. 7.8: Beschreibung der experimentellen Daten für Fe/Mn (VP) nach Gl. (7.14)

Nimmt man an, daß das Verhältnis der Adsorptionskonstanten nicht von T abhängig ist, dann lassen sich auch die T-abhängigen Läufe (541 - 543) noch auswerten. Die errechneten Werte für b_1 sind in Abb. 7.9 nach Arrhenius aufgetragen. Die Punkte für den Temperaturbereich von 533 bis 563 K lassen sich durch eine Gerade approximieren. Die aus der Steigung errechnete Aktivierungsenergie von 149 kJ/mol ist im Vergleich zu den anderen Fe-Fällungskatalysatoren allerdings als ausgesprochen hoch zu bezeichnen. Die hohe E_A ist möglicherweise eine Folge der Konstantsetzung von K_{CO_2}/K_{CO} und K_{H_2O}/K_{CO} . Im Hinblick auf die Messungen von Dry et al. /36/ ist die Annahme von $K_{CO_2}/K_{CO} = \text{konstant}$ zumindest plausibel, da diese Autoren über praktisch gleiche Chemisorptionswärmen für CO und CO_2 an Fe-Katalysatoren berichteten.

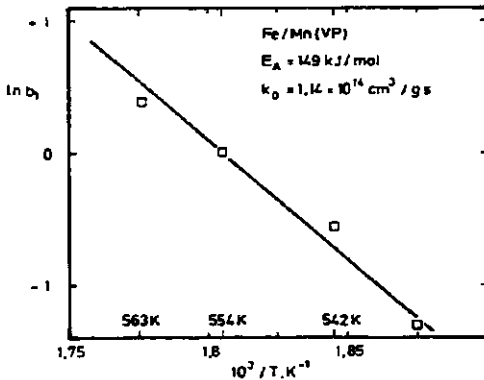


Abb. 7.9: Arrhenius-Diagramm für die T-abhängigen Messungen mit Fe/Mn(VP)

Auch für den nach der ersten Druckerhöhung erhaltenen Katalysator Fe/Mn(NP) zeigte Modell C den geringsten Anpassungsfehler. Für die unter Variation des Drucks, des Gasdurch-