



DE83900335

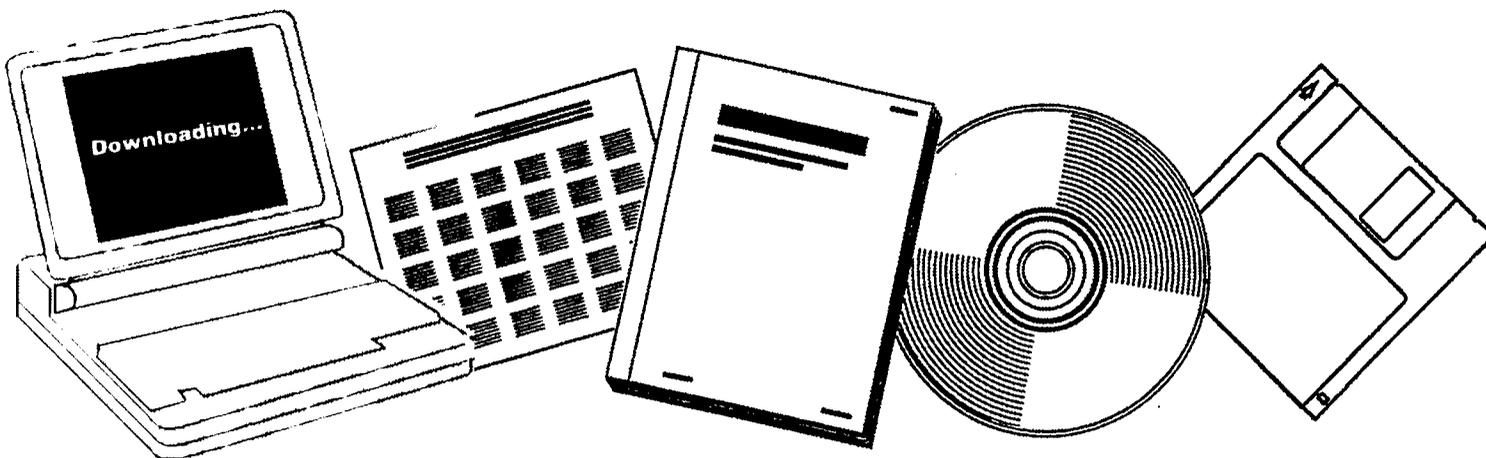
NTIS

One Source. One Search. One Solution.

INVESTIGATIONS ON THE HETEROGENEOUS CATALYZED HYDROGENATION OF CARBON MONOXIDE (FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS)

BOCHUM UNIV. (GERMANY, F.R.). ABT. FUER
CHEMIE

12 MAR 1980



U.S. Department of Commerce
National Technical Information Service

One Source. One Search. One Solution.

NTIS



Providing Permanent, Easy Access to U.S. Government Information

National Technical Information Service is the nation's largest repository and disseminator of government-initiated scientific, technical, engineering, and related business information. The NTIS collection includes almost 3,000,000 information products in a variety of formats: electronic download, online access, CD-ROM, magnetic tape, diskette, multimedia, microfiche and paper.



Search the NTIS Database from 1990 forward

NTIS has upgraded its bibliographic database system and has made all entries since 1990 searchable on www.ntis.gov. You now have access to information on more than 600,000 government research information products from this web site.

Link to Full Text Documents at Government Web Sites

Because many Government agencies have their most recent reports available on their own web site, we have added links directly to these reports. When available, you will see a link on the right side of the bibliographic screen.

Download Publications (1997 - Present)

NTIS can now provides the full text of reports as downloadable PDF files. This means that when an agency stops maintaining a report on the web, NTIS will offer a downloadable version. There is a nominal fee for each download for most publications.

For more information visit our website:

www.ntis.gov



U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Technology Administration
National Technical Information Service
Springfield, VA 22161



LEGIBILITY NOTICE

A major purpose of the Technical Information Center is to provide the broadest dissemination possible of information contained in DOE's Research and Development Reports to business, industry, the academic community, and federal, state and local governments.

Although a small portion of this report is not reproducible, it is being made available to expedite the availability of information on the research discussed herein.

DE83900335



DP--3900335

DE83 900335

D: 8208054364

**„Untersuchungen zur heterogen katalysierten
Hydrierung von Kohlenmonoxid
(Fischer-Tropsch Synthese)“**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Ulrich Gantz
aus Neustadt/Holstein

Bochum 1980

Die vorliegende Arbeit wurde in der
Zeit von Oktober 1975 bis November 1979
am Lehrstuhl für Technische Chemie der
Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Die experimentellen Arbeiten wurden
durch die Ruhrchemie AG aus Mitteln
des Bundesministeriums für Forschung
und Technologie gefördert.

Herrn Prof. Dr. M. Baerns danke ich
für sein lebhaftes Interesse am Fort-
gang dieser Arbeit und für seine
hilfreiche Unterstützung.

Herrn Otto Unger danke ich für
seine zuverlässige Mitarbeit im
experimentellen Bereich.

Zusammenfassung

1. Die Zielsetzung dieser Arbeit war, die Fischer-Tropsch-Synthese an einem für die Bildung kurzkettiger Olefine geeigneten Eisen/Mangan-Katalysator formalkinetisch zu untersuchen und gleichzeitig Hinweise über die Beeinflussung der Produktverteilung durch die Reaktionsbedingungen zu erhalten. Damit sollte die Möglichkeit geschaffen werden, Aussagen über eine optimale Durchführung der Synthese zu erhalten.
2. Als Grundlage hierfür wurden die Partialdruck- und Temperaturabhängigkeiten der Bildungsgeschwindigkeiten in der Versuchsanlage erarbeitet. Durch Zudosieren von Zwischenprodukten wurden einzelne Schritte im Reaktionsablauf einer quantitativen Erfassung zugeführt.
3. Von zwei Eisen/Mangan-Katalysatoren annähernd gleicher Zusammensetzung, einer als Fällungs-, der andere als Sinterkontakt hergestellt, erwies sich der letztere für die Erzeugung kurzkettiger Olefine als geeigneter. Dieser Sinterkatalysator, in einem Kreislaufreaktor nach Berty angeordnet, wurde zur Synthese im Temperaturbereich von 255 - 333°C bei Drucken bis zu 20 bar eingesetzt. Die Analyse der Reaktionsteilnehmer erfolgte gaschromatographisch.
4. Voruntersuchungen sicherten experimentell und rechnerisch ab, daß konstante Katalysatoraktivität vorlag und daß Konzentrations- und Temperaturgradienten ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeiten waren.
5. Die Bildungsgeschwindigkeiten der synthetisierten Kohlenwasserstoffe werden vom CO- und H₂-Partialdruck bestimmt. Die Produkte selbst hemmen die Synthese nicht.

Das Produktverhältnis Olefine/Paraffine kann mit dem Wasserstoffdruck im Reaktor beeinflusst werden. Das Olefin/Paraffin-Verhältnis hat bei ca. 310°C ein Optimum. Versuche mit Zugabe von Äthylen zum Eingangsgemisch ergaben, daß nur etwa 5 % des gebildeten Äthans aus adsorbiertem Äthylen entstehen, da die Geschwindigkeit der direkten Bildung von Äthan aus Äthylen sehr niedrig ist.

6. Die Meßdaten wurden mit Hilfe nichtlinearer Regression durch Potenzansätze der Art

$$r_i = k_i P_{CO}^m P_{H_2}^n$$

beschrieben. Daraus ergaben sich für die Paraffine H_2 -Exponenten um den Wert 1. Die H_2 -Exponenten der Olefine sind um den Betrag 0,5 niedriger. - Sowohl für die olefinischen als auch für die paraffinischen C_2 - und C_3 -Kohlenwasserstoffe ergaben sich CO-Exponenten um den Wert -0,1, für Methan jedoch ein solcher von -0,33.

Am Beispiel der Methanisierung konnte der Reaktionsablauf gleichermaßen gut durch einen hyperbolischen, sog. Hougen-Watson-Ansatz nachstehender Art beschrieben werden

$$r_{CH_4} = \frac{k P_{CO} P_{H_2}}{(1 + a P_{CO})^2}$$

7. Im technisch interessanten Druckbereich geben die gefundenen Potenz- und Hougen-Watson-Ansätze die experimentellen Daten gleich gut wieder. Im Bereich sehr niedriger CO-Drucke kann nur der hyperbolische Ansatz allein die Abhängigkeiten der Bildungsgeschwindigkeiten von den Partialdrücken zufrieden beschreiben.

Eingehende Erörterungen des Teilsystems Äthylen/Äthan zeigten, daß Paraffine und Olefine sehr wahrscheinlich aus einem gemeinsamen Vorläufer, einem sorbierten Äthylrest, entstehen. Dessen reversible β -H-Eliminierung führt zu Olefinen, seine Hydrierung zu Paraffinen.

Dadurch, daß es möglich ist, die Bildung sowohl von Paraffinen als auch von Olefinen formalkinetisch zu beschreiben, kann für einen Reaktor das Produktspektrum vorausgesagt werden. Dies stellt einen Fortschritt gegenüber der bisherigen Vorgehensweise dar, die nur eine Vorhersage des Umsatzes mit

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Literaturübersicht	2
2.1. Zum Mechanismus der Synthese	3
2.1.1. Kondensationsmechanismus	4
2.1.2. Carbonyl-Einschubmechanismus	6
2.1.3. Polymerisation von Methylengruppen	10
2.1.4. Carbid-Theorie	11
2.2. Neue Katalysatoren	13
2.3. Zur Reaktionskinetik der Fischer-Tropsch-Synthese	15
3. Methodik der Versuchsdurchführung und -auswertung	30
3.1. Laborreaktor	30
3.2. Statistische Planung und Auswertung der Versuche	32
3.2.1. Versuchsplanung	32
3.2.2. Lineare Regression	34
3.2.3. Nichtlineare Regression	35
4. Meßapparatur	39
4.1. Meßanordnung und verwendete Materialien	39
4.2. Analytik	44
5. Voruntersuchungen	45
5.1. Katalysatorauswahl	46
5.2. Charakterisierung des verwendeten Katalysators	51
5.3. Verhalten des Reaktors	53
5.3.1. Leerraumversuch	53
5.3.2. Strömungsgeschwindigkeit durch die Schüttung	55
5.3.3. Kreislaufverhältnis	59
5.3.4. Stoff- und Wärmetransport zwischen den Phasen	59
5.4. Transportvorgänge im Korn	63
5.4.1. Wärmetransport im Korn	64
5.4.2. Porendiffusion	65

5.4.2.1.	Diffusion in wachsfreien Poren	65
5.4.2.2.	Diffusion in wachsgefüllten Poren	67
5.5.	Experimentelle Tests auf Porendiffusion	68
5.5.1.	Abhängigkeit vom Gesamtdruck	68
5.5.2.	Abhängigkeit vom Korndurchmesser	70
5.6.	Langzeitverhalten des Katalysators	74
6.	Messungen und Ergebnisse	83
6.1.	Partialdruckabhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeiten	84
6.2.	Umsatzabhängigkeit der Reaktion	92
6.3.	Olefin/Paraffin-Verhältnis	95
6.4.	Untersuchungen mit zusätzlicher Einspeisung von Olefinen zum Synthesegas	99
6.5.	Temperaturabhängigkeit der Reaktion	105
7.	Formalkinetische Beschreibung der Reaktion	109
8.	Diskussion	122
8.1.	Formalkinetische Beschreibung der Reaktion	122
8.2.	Bildung der Olefine und Paraffine am Beispiel von Äthylen und Äthan	126
8.3.	Porendiffusion und Reaktionsnetzwerk	128
9.	Symbolverzeichnis	130
10.	Literaturverzeichnis	132
	Anhang	138

1. Einleitung und Problemstellung

Mit der schwieriger werdenden Versorgungslage an petrochemischen Rohstoffen ist das Interesse gestiegen, Ausgangsmaterialien für die chemische Industrie auf anderem Wege als dem der Verarbeitung von Erdöl zu gewinnen. Die Forschung auf dem Gebiet der Hydrierung von Kohlenmonoxid zu Kohlenwasserstoffen, der sogenannten Fischer-Tropsch-Synthese, ist seitdem in den Vordergrund gerückt. Insbesondere wird versucht, die Synthese mit Schwerpunkt auf kurzkettige Olefine und hochwertige Wachse auszurichten ^{1, 2)}.

In der vorgelegten Arbeit wird die Bildung kurzkettiger Olefine eingehend untersucht. Für den im experimentellen Teil eingesetzten Eisen/Mangan-Kontakt wird in der Patenlliteratur eine hohe Selektivität hinsichtlich der ungesättigten C_2 - C_4 -Kohlenwasserstoffe beschrieben.

Das Meßprogramm zielt darauf ab, Erkenntnisse über die Bildungs- und Verbrauchsgeschwindigkeiten zu gewinnen. Die Auswertung der Untersuchungen erbringt eine formalkinetische Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten, mit der eine Maßstabsübertragung auf einen großtechnischen Reaktor und die angestrebte Produktoptimierung ermöglicht werden kann.

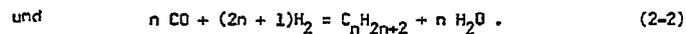
Es wird mit der Literaturlauswertung über den Mechanismus und die Kinetik der Fischer-Tropsch-Synthese begonnen. In Kap. 3 folgt eine Beschreibung der eigenen Versuchsmethodik sowie der Auswertungsverfahren. Meßapparatur und Analytik werden in Kap. 4 dargestellt. Im dann folgenden Abschnitt werden Vorversuche besprochen, die zur Ermittlung der günstigsten Bedingungen für das endgültige Meßprogramm führten. Kap. 6 umfaßt die durchgeführten Messungen; deren Ergebnisse werden in Kap. 7 quantitativ ausgewertet. Die Interpretation der Versuchsergebnisse und ihrer kinetischen Erfassung im Vergleich mit dem Stand der Literatur beschließt die Arbeit.

2. Literaturübersicht

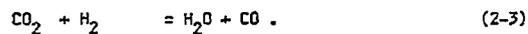
Setzt man Kohlenmonoxid und Wasserstoff an einem metallischen Katalysator miteinander um, erhält man je nach Art des Katalysators und der angewandten Betriebsbedingungen Methan, Kohlenwasserstoffe, Methanol oder andere sauerstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen.

Im folgenden soll die Synthese von Kohlenwasserstoffen durch Hydrierung von Kohlenmonoxid, nach den Autoren der ersten Veröffentlichung³⁻⁵⁾ "Fischer-Tropsch-Synthese" genannt, ausführlicher dargestellt werden.

Bei dieser Synthese läuft am Kontakt eine Vielzahl von Folge- und Parallelreaktionen ab, auf die im einzelnen weiter unten eingegangen wird. Die Bruttogleichung für die Bildung von Olefinen bzw. Paraffinen lautet



Weiterhin läuft an Eisen die Wassergasreaktion in erheblichem Ausmaß ab



Ferner ist noch die Kohlenstoffabscheidung nach der Boudouard-Reaktion zu berücksichtigen



Die Synthese wird im Temperaturbereich von 200 - 350°C und bei Drucken zwischen 1 und 80 bar durchgeführt.

Dabei gibt es z.Zt. in der technischen Durchführung drei verschiedene Verfahrensvarianten:

- Festbettsynthese an Eisenfällungs-Katalysatoren in Röhrenöfen mit über 2000 Einzelrohren bei 25 bar und ca. 240°C;
- Flugstaubreaktor mit etwa 25 bar bei 300 - 340°C. Er hat den Vorteil guter Wärmeableitung und leichten Austausches von desaktiviertem Katalysator;
- Flüssigphasen-Synthese im Blasensäulenreaktor, bei dem der Katalysator in geschmolzenem Hartparaffin suspendiert ist. Diese Verfahrensvariante, von der nur eine Versuchsanlage gebaut wurde, hat ebenfalls den Vorteil guter Wärmeableitung.

In der nachstehenden Literaturübersicht wird das Schwergewicht auf den Mechanismus und die Kinetik der Synthese gelegt.

2.1. Zum Mechanismus der Synthese

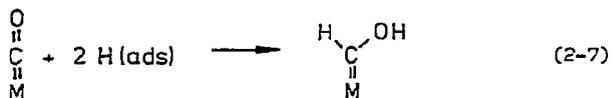
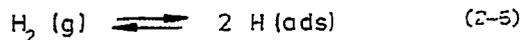
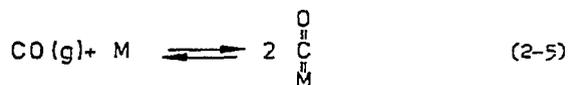
Die Betrachtungen über den Reaktionsablauf der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenmonoxiden gehen allgemein davon aus, daß die gemeinsame Adsorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an der Katalysator-Oberfläche einen Primärkomplex bildet, an den sich in einer anschließenden Reaktionskette weitere Kohlenstoffeinheiten angliedern, so daß Olefine und Paraffine mit C-Zahlen bis zu 30 im Endprodukt nachgewiesen werden können.

Art und Entstehung des Primärkomplexes sowie der Ablauf des Kettenwachstums in ihren einzelnen Schritten sind bisher nicht eindeutig erfaßt und beschrieben, vielmehr werden folgende Hypothesen diskutiert ⁷⁾:

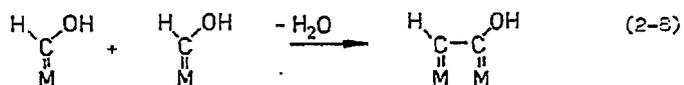
- a) Kondensation von Enol-Oberflächenkomplexen;
- b) Einschub von Kohlenmonoxid in eine Metallalkylbindung;
- c) Polymerisation von Methylgruppen;
- d) Hydrierung von Oberflächencarbenen.

2.1.1. Kondensationsmechanismus

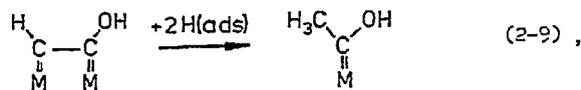
Im Kondensationsmechanismus, der von Anderson ⁶⁾ vorgeschlagen wurde, wird die Bildung eines enolischen Oberflächenkomplexes aus adsorbiertem Kohlenmonoxid und Wasserstoff als Startreaktion angenommen.



Zwei Primärkomplexe kondensieren unter Wasserabspaltung und starten die wachsende Kette.



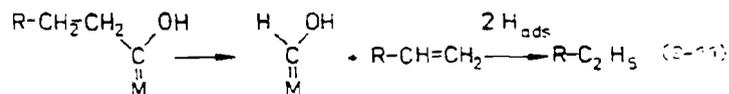
Durch Hydrierung des Zwischenprodukts entsteht ein neuer Enolkomplex



der seinerseits wieder mit einem Primärkomplex reagieren kann und auf diese Weise lange Ketten bildet. Dabei können auch Methylverzweigungen entstehen.

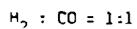
Als Abbruchreaktionen werden die Bildung von Aldehyden und Alkoholen

sowie die Bildung von Olefinen und Paraffinen in Betracht gezogen.



Für die Hypothese eines enolischen Primärkomplexes mit obigen Folge-reaktionen spricht:

- Bei gleichzeitiger Adsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid nimmt der Katalysator mehr Gas auf als bei der Adsorption der Einzelgase 16, 17, 18a);
- die Sorptionswärme obiger Simultanadsorption an Eisen übersteigt die der reinen Komponenten um 21 kJ/mol 16, 17, 18a);
- Desorptionsmessungen von gemeinsam auf Eisen- bzw. Kobaltkatalysatoren adsorbiertem Wasserstoff und Kohlenmonoxid hatten eine molare Zusammensetzung des Absorbats



zum Ergebnis 16, 17, 18a);

- quantenmechanische Rechnungen führten zu der Erkenntnis, daß ein stark enolischer CO-H₂-Komplex auf Eisenoberflächen möglich ist 18) und daß auf (100)-Oberflächen des Eisens eine optimale Anordnung von zwei Fe-CHOH-Gruppen vorkommt, die eine Wasserabspaltung und die Knüpfung einer C-C-Bindung möglich machen;
- der massenspektrometrische Nachweis von Formaldehyd als Primärprodukt 20).

Gegeben die Anderson'schen Kondensationsvorstellungen sprechen:

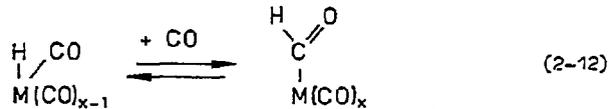
- Belegungsversuche mit Formaldehyd an Eisenkatalysatoren liefern neben den Zersetzungsprodukten CO, H₂, H₂O und CO₂ nur Methanol und keine Kohlenwasserstoffe 21). Daraus ließe sich folgern, daß

der (H₂CO)-Komplex zwar bei der Methanol-, nicht jedoch bei der Fischer-Tropsch-Synthese eine Rolle spielt;

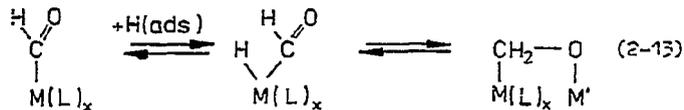
- die Metalle, an denen die Fischer-Tropsch-Synthese abläuft, weisen eine hohe Hydrier/Dehydrieraktivität auf, können die Dehydratation allein jedoch nicht katalysieren (22).

2.1.2. Carbonyl-Einschubmechanismus

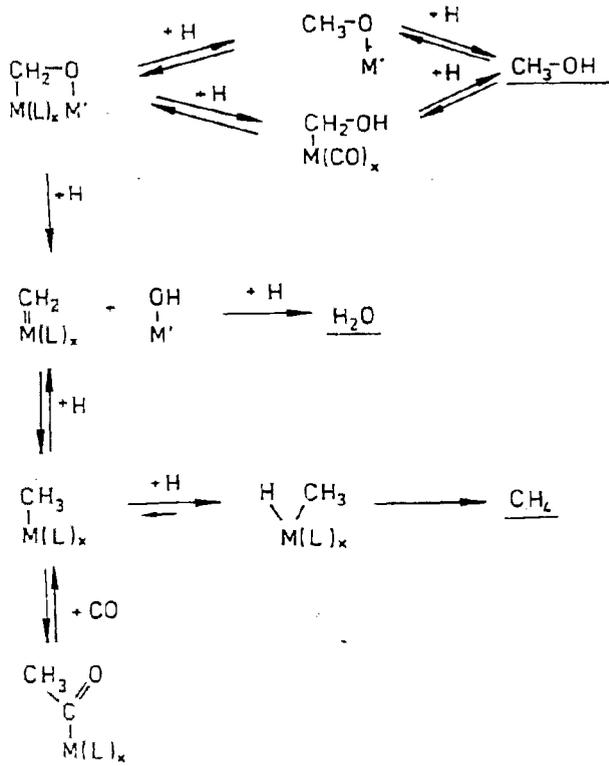
Die Vorstellungen vom Carbonyl-Einschubmechanismus (22, 24, 25) gehen davon aus, daß an den aktiven Zentren des Katalysators mehrere CO-Moleküle carbonylartig chemisorbiert sind. Die Reaktion beginnt damit, daß bei gemeinsamer Adsorption mit Wasserstoff ein Carbonylligand in die Wasserstoff-Metall-Bindung eingeschoben wird.



Durch weitere Hydrierung entsteht ein (CH₂O)-Komplex, der sowohl über den Kohlenstoff als auch über das Sauerstoffatom an die Katalysatoroberfläche gebunden ist. Durch fortschreitende Hydrierung kann aus diesem Formaldehydkomplex sowohl ein chemisorbierter Alkohol entstehen, als auch durch Dissoziation der C-O-Bindung ein Keten, das zum Methylrest weiter reagiert. Die Hydrierung der Methylgruppe führt zum Methan. Moleküle mit höherer Kohlenstoffzahl entstehen durch weiteren Einschub eines Carbonylliganden.



Das folgende Reaktionsschema wurde, leicht gekürzt, der Veröffentlichung von Schulz und Zeigler (22) entnommen.



Die Acylspezies $(\text{RCO})\text{M(L)}_x$ wird nun schrittweise durch H-Atome reduziert. Die Desorption der verschiedenen Zwischenstufen führt zu der beobachteten Vielfalt von Reaktionsprodukten wie Olefinen, Paraffinen, Alkoholen und Aldehyden. Bei jedem Wachstumsschritt wiederholen sich Einschub eines

Eine Stütze für diesen Reaktionsmechanismus ist die Analogie zu zahlreichen anderen heterogenen und homogenen Einschubreaktionen in der metallorganischen Chemie.

Der Prototyp dieser Reaktion wurde an einer Verbindung mit Mangan als Zentralatom gefunden ²⁶⁾.



Die sogenannte Oxo-Synthese, das ist die Hydroformylierung von Olefinen mit CO und H₂ an Kobalt- und Rhodiumkatalysatoren in homogener Phase, verläuft ebenfalls nach diesem Einschubmechanismus ²⁷⁾. Bei der Polymerisation von Olefinen an Ziegler-Natta-Katalysatoren erfolgt ein ähnlicher Einschub eines π -Liganden in eine Metall-Alkyl-Bindung ²⁸⁾.

Durch eine ausführliche quantenchemische Untersuchung konnte der Reaktionsweg dieses Einschubs als Wanderung eines Alkylrestes zu einem Carbonyl-Liganden korrekt beschrieben werden ²³⁾.

Für die Richtigkeit der Vorstellungen von Reaktionsabläufen durch Einschub von Kohlenmonoxid in Metallalkylbindungen werden genannt ²⁹⁾:

- Markierte Olefine im Synthesegas wurden in die Ketten mit eingebaut ³⁰⁻³²⁾;
- bei der Adsorption von Äthylen, CO und H₂ an Eisen wurde IR-spektroskopisch ein Carboxylatkomplex nachgewiesen, der vermutlich durch Wanderung eines Alkylrestes an eine CO₂-Gruppe gebildet wird ³³⁾;
- die Zersetzung von Äthanol zu Methan und Kohlenmonoxid an Eisenkatalysatoren scheint in Umkehrung dieses Mechanismus zu verlaufen ²¹⁾.

Gegen obige Vorstellungen kann eingewendet werden:

- Der Sauerstoff ist im Übergangszustand nicht so fest an die Oberflächentome gebunden, daß es für eine Dissoziation der C-O-Bindung ausreichen würde ³⁴⁾;

- Metallcarbonylwasserstoffe, die dem die Kette startenden Acylkomplex $H-CO-M(CO)_x$ entsprechen, sind unter Synthesebedingungen instabil ⁷⁾.

Für den Einschub eines CO-Liganden in eine Wasserstoff-Übergangsmetallbindung gibt es kein Beispiel ^{35, 36)}. Die Wanderung eines Hydrid-Liganden an eine am gleichen Zentrum koordinativ gebundene Carbonylgruppe scheint gegenüber der Wanderung eines Alkylrestes energetisch benachteiligt zu sein ²³⁾.

Adsorptionsversuche weisen darauf hin, daß der Kettenstart über bereits dissoziierten Oberflächenkohlenstoff verlaufen kann ²¹⁾. Dies führt zu einem etwas modifizierten Vorschlag für den Reaktionsmechanismus, auf den weiter unten eingegangen wird.

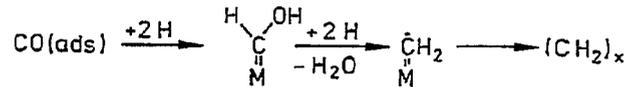
Die Bildung der Olefine durch β H-Übertragung von einem Alkyl-Liganden ans Metallatom



wird von Henrici-Olivé und Olivé vorgeschlagen ⁵⁾.

2.1.3. Polymerisation von Methylengruppen

Die Polymerisation von Methylengruppen gilt als Ablauf, der in Konkurrenz mit dem Kondensationsmechanismus gleichzeitig verläuft ³²⁾, wobei das Schwerkraft beider Reaktionen sich je nach den aktuellen Bedingungen auf den einen oder anderen Reaktionsweg verlegt. Aus adsorbiertem Kohlenmonoxid werden durch Hydrierung und Wasserabspaltung Methylenradikale gebildet, die miteinander polymerisieren.



Der Ableitung dieser Interpretation ³²⁾ lagen Arbeiten ^{37, 38)} mit Zusätzen von radioaktiv markiertem Keten zum Synthesegas sowie die Analogie zur mit Kohlenmonoxid initiierten Hydropolymerisation von Äthylen zugrunde. Hierbei dissoziiert das adsorbierte Äthylen zu Methylenradikalen, die ihrerseits polymerisieren ³²⁾.

2.1.4. Carbic-Theorie

Die ersten mechanistischen Vorstellungen stammen von Fischer und Tropsch ³⁾ sowie von Craxford und Ridcal ³⁹⁾. Sie gingen davon aus, daß in einem Primärschritt aus adsorbiertem Kohlenmonoxid Metallcarbide gebildet werden, die dann in einem Folgeschritt hydriert werden.

Diese Hypothese wurde jedoch wegen vielerlei Gründe, die im Detail u.a. bei Pichler ⁴⁾ nachzulesen sind, als nicht vertretbar angesehen. Neuere Ergebnisse führten jedoch dazu, daß Metallkohlenstoffverbindungen, etwa in der Form von "Oberflächencarbiden", von vielen Autoren als Zwischenstufen diskutiert werden. Kohlenstoff kann an Nickel zu Methan hydriert werden ⁴⁰⁾. Oberflächencarbide auf Nickel werden mit Wasserstoffpulsen quantitativ zu Methan hydriert. Diese Reaktion ist schneller als die Hydrierung von adsorbiertem Kohlenmonoxid am gleichen Kontakt ⁴¹⁾.

Matsumoto und Bennett ⁴²⁾ arbeiteten mit Eisenkatalysatoren. War der Katalysator nach Behandlung mit CO/Ar-Gemischen mit Oberflächenkohlenstoff, ungefähr Fe₂C, Hägg-Carbid, belegt, wurde bei anschließendem Spülen mit Wasserstoff nur Methan gebildet, und zwar mit geringer Reaktionsgeschwindigkeit. Belegten sie die Oberfläche dagegen mit H₂/CO-Gemischen, entstand eine reaktive Spezies X, die mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur Methan, sondern auch höhere Homologe bildete. Die Autoren unterscheiden zwei Kohlenstoff enthaltende Komponenten auf der Katalysatoroberfläche: zum einen das wenig reaktive Hägg-Carbid, aus dem nur Methan entsteht, zum anderen die für die Fischer-Tropsch-Synthese wichtige Zwischenstufe X.

Diese aktive Zwischenstufe X ist jedoch auch ein Vorläufer des Carbids, so daß eine wasserstofffreie Struktur des Typs $-C^*$ oder $-CO^*$ wahrscheinlich ist. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Hydrierung dieser Zwischenstufe. Abschätzungen ergaben, daß etwa ein Fünftel des adsorbierten CO als X vorliegt.

Ähnliche Erkenntnisse über die Zwischenstufe wurden mit einer Pulstechnik an Nickel, Kobalt und Ruthenium gewonnen ⁴⁶⁾.

Van Baarneveld und Poncc ⁴³⁾ beobachteten an Nickel/Kupfer-Legierungen, daß - nach Erreichen eines stationären Syntheseverhaltens - ein Abstellen der Kohlenmonoxidzufuhr zum sofortigen Verschwinden von Äthan und Propan im Produkt führte, während weiterhin Methan gebildet wurde. Bei temperaturprogrammierten Desorptionsversuchen fand Kitzelmann ²¹⁾ bei der Beladung von polykristallinen Eisen-Whiskern mit CO und H₂, daß zuerst die Bildung von Kohlendioxid, welches durch Dissoziation des Kohlenmonoxids entsteht, und im zweiten Schritt die Bildung von Methan erfolgt. Ähnliche Ergebnisse wurden auch an anderen Katalysatoren gewonnen ⁴⁴⁻⁴⁶⁾.

Von Poncc ¹¹⁾ und Kitzelmann ²¹⁾ wurde daher vorgeschlagen, als ersten Schritt in der Synthese die Dissoziation des Kohlenmonoxids an der Metalloberfläche mit darauffolgender Hydrierung des Oberflächenkohlenstoffs anzusehen. Der weitere Aufbau höherer Kohlenwasserstoffe soll über den Einschub von Kohlenmonoxid in die Kohlenstoff-Metall-Bindung verlaufen, wie er bereits weiter oben ausführlich dargestellt wurde. Damit ist einer der wesentlichen Einwände gegen den Einschubmechanismus berücksichtigt, der in Bedenken gegen die Formulierung eines CO-Einschubs in eine Metall-Wasserstoffbindung besteht.

Sachtler u.a. ⁴⁷⁾ belegten Nickel, Kobalt und Ruthenium mit radioaktiv markiertem Kohlenstoff und führten die Synthese mit diesen Kontakten durch. Trotz Verwendung von unmarkiertem CO und H₂ als Eingangsgas fanden sie in den Produkten Kohlenwasserstoffe mit mehr als einem markiertem Kohlenstoffatom. Daraus wird gefolgert, daß die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe aus

Oberflächenkohlenstoff durch Polymerisation von Methylengruppen erfolgt. Sie schlagen Reaktionsschritte vor, in denen CH_3 -ads auf CH_2 -ads hinaufspringt und so CH_3CH_2 -ads bildet.

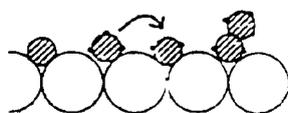


Fig. 5. CH_3 -ads. \odot jumps on top of CH_2 -ads, \odot to form CH_3CH_2 -ads.

Eine ausführliche Darstellung der Argumente für und gegen diesen Mechanismus findet sich in ihrer Arbeit.

Zusammenfassend soll festhalten werden, daß keiner der vorgeschlagenen Mechanismen alle beobachteten Phänomene vollständig erklärt. Es hat den Anschein, daß die Entstehung der Paraffine und Olefine in der Fischer-Tropsch-Synthese über mehrere Wege erfolgen kann, wobei es von den Betriebsbedingungen und vom Katalysator abhängt, welcher dieser Wege jeweils dominiert. In dieser Hypothese wirken die experimentellen Beispiele für das Hydrieren von Oberflächencarbiden überzeugend. Dafür müßten jedoch notwendigerweise extreme Versuchsbedingungen gewählt werden, nämlich solche, bei denen die Oberfläche praktisch total mit Kohlenstoff belegt ist. Ob dieses unter normalen Synthesebedingungen erreichbar ist, bleibt vorerst dahingestellt.

2.2. Neue Katalysatoren

In älteren Arbeiten über die katalytische Hydrierung von Kohlenmonoxid wurde herausgestellt, daß insbesondere die Metalle der VIII. Nebengruppe wirksame Katalysatoren für diese Reaktionen sind. Vannice⁴⁹⁾ untersuchte die spezifischen Aktivitäten und Produktverteilungen dieser Kontakte und bezog die Verteilung auf das mittlere Molekulargewicht der am Katalysator gebildeten Produkte. Das Molekulargewicht der Produkte nimmt in der Kontakt-Reihenfolge

Ru > Fe > Co > Rh > Ni > Ir > Pt > Pd

ab. Die spezifischen Aktivitäten verglich er anhand der Umsetzungszahlen der Methanisierungsreaktion bei 275°C und kam zu der Rangordnung

Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir .

Die Suche nach neuen Materialien für Kontakte, die selektiv kurzkettige Olefine katalysieren, überschritt den Bereich der bisher verwendeten Metalle. Kölbel und Tillmetz^{18, 19)} benutzten aufgrund ihrer Berechnungen von Bindungsenergien von CO und H₂ an Übergangsmetallen der 4. Periode mit der Extended-Hückel-Methode Mangan als Katalysatorkomponente und entwickelten einen Eisen/Mangan-Kontakt¹⁰⁴⁾.

Die Ruhrchemie AG entwickelte Katalysatoren für die selektive Olefin-Synthese, die als Hauptbestandteil Vanadin, Titan oder Mangan, daneben Eisen sowie Zink und Kaliumcarbonat als Promotoren enthalten^{105, 106)}. Der in dieser Arbeit verwendete Eisen/Mangan-Kontakt gehört dazu. Unter Synthesebedingungen liegt das Mangan jedoch als Oxid und nicht als reines Metall vor. Die Aussagen über die Bindungsenergien sind daher nicht auf diesen Katalysator unmittelbar zu übertragen.

Mit dem Ziel, die Selektivität der Fischer-Tropsch-Synthese über das Verhältnis geeigneter Katalysator-Komponenten zu beeinflussen, wurden Legierungen von Metallen mit hoher Hydrieraktivität (z.B. Pd, Pt) und solchen, die wie Eisen langkettige Moleküle bilden, eingesetzt^{43, 50-52)}. Desgleichen wurde mit den als "Wasserstoffschwämme" bekannten Mischverbindungen von seltenen Erden mit Übergangsmetallen wie etwa LaNi₅ experimentiert, welche die Synthese ebenfalls katalysieren⁵³⁾.

Bei diesen Arbeiten wurde vorwiegend anorganisches Trägermaterial wie Aluminiumoxid oder Siliciumoxid eingesetzt. Es zeigte sich, daß die katalytischen Eigenschaften der Metalle durch Wechselwirkungen mit dem Träger verändert wurden, ohne daß die Ursache, vermutlich eine Elektronenübertragung vom Metall an das adsorbierte Kohlenmonoxid, endgültig

zu klären waren ⁵⁴⁻⁵⁶). Ausgeprägte Effekte sind beispielsweise für Titandioxid ⁵⁴) und Graphit ⁵⁶) als Träger gefunden worden. Ichikawa konnte experimentell einen Zusammenhang zwischen der Anzahl der Atome im Metallcluster an der Oberfläche des Trägers und der bevorzugten Kettenlänge der Produkte nachweisen ⁵⁷).

Von den Trägerkatalysatoren sind die Schichtverbindungen des Graphits mit Alkalimetallen zu unterscheiden. Diese Intercalativverbindungen zeichnen sich zwar durch eine sehr hohe Selektivität zu C_2 -Kohlenwasserstoffen aus, desaktivieren allerdings sehr rasch unter Zerstörung der katalytisch aktiven Zentren ⁵⁸⁻⁶⁰).

Die postulierte Analogie der Metall-Cluster-Verbindungen einerseits und der Übergangsmetalle andererseits in Prozessen der Adsorption und Katalyse ⁶⁰) legte den Gedanken nahe, die Fischer-Tropsch-Synthese in homogener Phase mit Metallclustern als Katalysatoren durchzuführen.

$Os_3(CO)_{12}$, $Ir_4(CO)_{12}$ und $Cp_2Ti(CO)_2$ (Cp = Cyclopentadienyl-) bilden in Lösungsmitteln wie Toluol aus CO und H_2 selektiv Methan ^{61, 62}). Verwendet man jedoch als Lösungsmittel Aluminiumhalogenidschmelzen, etwa $NaCl$ 2 $AlCl_3$, erhält man mit $Ir_4(CO)_{12}$ ⁶³) oder $Rh_4(CO)_{12}$ ⁶⁴) als Katalysator überwiegend iso-Butan als Primärprodukt.

Alkylbenzole, die sich entsprechend der Fischer-Tropsch-Synthese bilden, erhält man bei Umsetzung einer homogenen Lösung von $W(CO)_6$ und $AlCl_3$ in Benzol mit Synthesegas unter Druck ⁶⁵). Die selektive, allerdings nicht katalysierte Synthese von Äthylen gelingt durch Reduktion von Hexacarbonylen des Chroms, Molybdäns oder Wolframs mit Alan, AlH_3 ⁶⁶).

2.3. Zur Reaktionskinetik der Fischer-Tropsch-Synthese

Die Vielzahl von Daten, die im U.S.Bureau of Mines an Eisenkatalysatoren unterschiedlicher Zusammensetzung und Vorbehandlung gewonnen wurden,

werden durch die folgende Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit am besten beschrieben ¹⁵⁾

$$r_{(\text{CO}+\text{H}_2)} = \frac{k P_{\text{CO}}^a P_{\text{H}_2}^b}{P_{\text{CO}} + a P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2-16)$$

Die Gültigkeit dieser Gleichung reicht bis zu Umsätzen von 60 %. Auch die SASOL in Südafrika, die Betreiberin der einzigen z.Zt. arbeitenden technischen Anlage, sieht in diesem Ansatz die zutreffendste Beschreibung für die Synthese unter Verwendung verschiedener Katalysatoren und bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen ⁶⁷⁾.

Dieser und alle anderen Geschwindigkeitsansätze, in denen nur der Gesamtverbrauch des Synthesegases beschrieben wird, haben diesen Nachteil: ohne zusätzliche Angaben, z.B. über Zusammensetzung des Synthesegases und Selektivitäten oder ähnliches können quantitative Angaben über die zu erwartenden Produkte nicht gemacht werden, und eine Reaktorberechnung für ein verändertes Produktspektrum ist nicht möglich. Ähnliches gilt für Verbrauchsgeschwindigkeiten des Kohlenmonoxids, wenn nicht zwischen der Bildungsgeschwindigkeit der eigentlichen Synthese und der Geschwindigkeit der Wassergasreaktion unterschieden werden kann.

Bei niedrigen Umsätzen, d.h. bei geringen Wasserpartialdrücken, vereinfacht sich die Gleichung (2-17) zu einem Ansatz 1. Ordnung.

$$r_{(\text{CO}+\text{H}_2)} = k P_{\text{H}_2} \quad (2-17)$$

Messungen in einem Differentialreaktor bei Umsätzen bis zu 2 % bestätigten diese Vereinfachung ⁷³⁾. Ein weiterer Ansatz, der für ein älteres Geschwindigkeitsgesetz ⁷⁹⁾ zusätzlich den hemmenden Einfluß berücksichtigt, der

für das gebildete Wasser beobachtet wird, stammt vom U.S. Bureau of Mines ⁷²⁾:

$$r_{(\text{CO}+\text{H}_2)} = a P_{\text{H}_2}^{0.64} P_{\text{CO}}^{0.4} - \sqrt{r_{(\text{CO}+\text{H}_2)} P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2-18)$$

In diesem Ansatz tritt störend hervor, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zweimal eingeht.

Der in dieser Arbeit verwendete $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}/\text{ZnO}/\text{K}_2\text{O}$ -Katalysator wurde in einer früheren Untersuchung in einem gradientenfreien Laborreaktor bei unterschiedlicher Vorbehandlung geprüft; für den Verbrauch an CO ergab sich eine scheinbare Aktivierungsenergie von 105 kJ/mol, für die Bildung von Methan eine solche von 127 kJ/mol ⁷⁴⁻⁷⁶⁾. Ein ähnlicher Katalysator - ohne den Zusatz von Zink und Kalium als Promotor - wurde unter gleichen Bedingungen vermessen. Die Daten ließen sich durch einen formalen Ansatz der Art

$$r_{\text{CO}} = \frac{k P_{\text{H}_2}}{(1 + a P_{\text{H}_2} + b P_{\text{CO}})^m} \quad (2-19)$$

beschreiben. Dabei war die Güte der Anpassung für $m = 1$ und $m = 2$ etwa gleich ⁷⁷⁾. In Fortführung dieser Versuche wurden für einen einfachen Potenzansatz die folgenden Exponenten gefunden ⁷⁸⁾

$$r_{\text{CH}_4} = k P_{\text{H}_2}^{0.4} P_{\text{CO}}^{-0.6} \quad (2-20)$$

Eine Übersicht der veröffentlichten Ergebnisse für die Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivierungsenergie für die Synthesereaktion ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Ferner sind dort noch der Katalysator, die Versuchsbedingungen und das Reaktionssystem aufgeführt, mit denen diese Ergebnisse gewonnen wurden.

Übereinstimmend werden von allen Autoren Reaktionsordnungen um 1 für Wasserstoff und um 0 für Kohlenoxid gefunden, wobei für letzteres die Reaktionsordnung auch negative Werte annehmen kann. Die Aktivierungsenergien liegen um 100 kJ/mol. Einen erheblich niedrigeren Wert findet man für die Synthese in der Flugstaubwolke. Dies kann jedoch an den hohen Synthesetemperaturen liegen, bei denen möglicherweise Transporteinflüsse eine Rolle spielen.

Tabella 1: In der Literatur vorhandene Reaktionsgeschwindigkeitsansätze für die Fischer-Tropsch-Synthese

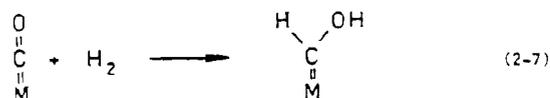
Literatur	Katalysator	Geschwindigkeitsansatz	r_n (kJ/mol)	P (bar)	T (°C)	Reaktor
/15/,/67/	Eisen	$r = \frac{k P_{H_2}}{(1 + a P_{H_2O} + b P_{CO})}$	63			Festbett
/67/			25			Flugstaubwolke
/68/			05	20	230-315	gradientenfreier Laborreaktor
/69/	Kobalt	$r_{CO} = k P_{H_2}^m P_{CO}^{-0.5}$		1-52	225-275	Festbett
/70/	Rh/In auf SiO ₂	$r = k P_{H_2}^{0.64} P_{CO}^{-0.33}$	100	20-62	205-315	gradientenfreier Laborreaktor
/71/	Ru auf SiO ₂	$r_{CH_4} = k P_{H_2}^{1.5} P_{CO}^{-0.6}$	100	0.04-0.5	190-275	IR-Zelle mit Kreislauf
/72/	Eisen, nitriert	$r = a P_{H_2}^{0.6} P_{CO}^{0.4} - r \sqrt{P_{H_2O}}$	05	21.4	225-265	Festbett
/73/	Eisen	$r = k P_{H_2}$	70	10-20	240	Differentialreaktor
/74/-/76/	Eisen/Mangan		105	5-20	245-335	gradientenfreier Laborreaktor
/77/	Eisen/Mangan	$r_{CO} = \frac{k P_{H_2}}{(1 + a P_{H_2} + b P_{CO})^m}$ m = 1 oder 2	132	10-20	247-295	dito
/78/	Eisen/Mangan	$r_{CH_4} = k P_{H_2}^{0.49} P_{CO}^{-0.55}$	09	5-20	250-290	dito

Reaktor	Geschwindigkeitsansatz	E_a (kJ/mol)	P (bar)	T (°C)	Reaktor
Al ₂ O ₃	$r_{CH_4} = k p_{H_2}^{1.14} p_{CO}^{-0.05}$	89	1	240	mikrokatalyt. Reaktor
	$r_{CH_4} = k p_{H_2}^{1.22} p_{CO}^{-0.31}$	113			
	$r_{CH_4} = k p_{H_2}^{1.6} p_{CO}^{-0.6}$	101			
	$r_{CH_4} = k p_{H_2}^{1.04} p_{CO}^{-0.2}$	100			

Es werden nun die publizierten Herleitungen für die Geschwindigkeitsansätze, unterschieden nach der jeweiligen Grundannahme, dargestellt, wobei auf die im Abschnitt 2.1.1. diskutierten Mechanismen Bezug genommen wird.

- Bildung des Primärproduktes geschwindigkeitsbestimmend

Für liegt den Kondensationsmechanismus zugrunde und geht davon aus, daß der langsamste Schritt die Bildung des enolischen Primärkomplexes ist ⁶⁷⁾.



Daraus folgt für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$r = k \theta_{\text{CO}} P_{\text{H}_2} \quad (2-21)$$

Für den Bedeckungsgrad von Kohlenmonoxid, θ_{CO} , wird eine Langmuir-Isotherme angenommen

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{K_{\text{CO}} P_{\text{CO}}}{1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} \quad (2-22)$$

Diese wird aufgrund von gemessenen Adsorptionswärmen ⁸⁰⁾ vereinfacht zu

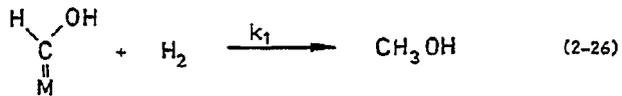
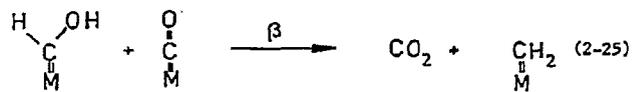
$$\theta_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}} + a P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad a = K_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{CO}} \quad (2-23)$$

$K_{\text{CO}} \gg 1$

Durch Einsetzen des so erhaltenen Bedeckungsgrades für CO in den Geschwindigkeitsausdruck (2-21) erhält man den bereits besprochenen Ansatz (2-16).

- Quasistationarität von $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ || \\ \text{M} \end{array}$

Hall, Kokes und Emmett beschreiben die Gesamtreaktion in Abhängigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeit des Primärkomplexes, der durch die folgenden Schritte gebildet und verbraucht wird⁸¹⁾



Nach einigen Vereinfachungen, deren Fehler mit 20 - 30 % abgeschätzt werden, erhält man

$$r \approx k' X_1 \quad (2-27)$$

wobei X_1 die Konzentration des Primärkomplexes ist. Nimmt man X_1 als stationär an und geht davon aus, daß damit der größte Teil der Oberfläche bedeckt ist, ergibt sich

$$k \cdot P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2 = dP_{\text{H}_2\text{O}}/dt$$

Mit der Begründung, daß unter Synthesebedingungen der Produktsauerstoff nur als CO_2 oder H_2O auftritt, werden die letzten beiden Glieder des Nenners von Gleichung (2-28) vernachlässigt. Da die Ausbeute an H_2O in jedem Volumelement klein ist, wird auch das zweite Glied im Zähler vernachlässigt, und man erhält

$$X_1 = \frac{k'' P_{\text{H}_2}}{1 + a (P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{CO}})} \quad (2-29)$$

Wird dieser Ausdruck für X_1 in die Geschwindigkeitsgleichung (2-28) eingesetzt, erhält man wieder den schon erwähnten Ansatz (2-16). Die Konstanten ändern sich jedoch systematisch mit dem $\text{CO}:\text{H}_2$ -Verhältnis im Synthesegas. Nach Angaben von Anderson ist dieser Ansatz bis zu Umsätzen von 50 % gültig (15).

Anderson geht von ähnlichen Annahmen aus (72), allerdings betrachtet er andere Verbrauchsreaktionen des Primärkomplexes. Er berücksichtigt neben dessen Bildung (2-7) den Verbrauch durch Kondensation mit Komplexen der C-Zahl n zu X_{n+1} (2-8) sowie die Bildung von CO_2 (2-25). Für die Konzentration aller Kohlenwasserstoff-Spezies wird eine Schulz-Flory-Verteilung (siehe weiter unten) angenommen. Man erhält dann

$$X_n = X_1 \alpha^{n-1} \quad \text{und weiter} \quad \sum X_n = X_1 / (1 - \alpha) \quad (2-30)$$

Wie oben wird Quasistationarität des enolischen Primärkomplexes angenommen. Durch Auflösen der entstehenden Gleichungen erhält man die Bildungsgeschwindigkeit der Kohlenwasserstoffe, die gleich der Verbrauchsgeschwindigkeit von CO und H_2 ist:

$$r = a \theta_{\text{H}_2\text{CO}}^2 - (\text{const.}) \sqrt{r \theta_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2-30a)$$

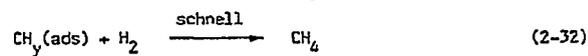
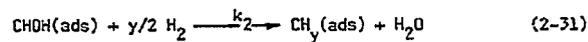
Die Bedeckungsgrade werden durch Freundlich-Isothermen $\theta_j = m_j P_j^n$ beschrieben. Dabei werden die Exponenten der Freundlich-Isothermen so

angepaßt, daß die resultierenden Geschwindigkeitsgleichungen die experimentellen Daten möglichst gut beschreiben. Das Ergebnis ist die schon vorgestellte Gleichung (2-20).

Sie berücksichtigt den Befund, daß Wasserdampf ein starker, CO_2 ein schwacher Inhibitor ist und daß Methan nur einen Verdünnungseffekt bewirkt.

- Lösen der C-O-Bindung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt

Vannice ⁴⁹⁾ hat die Synthesereaktion an allen Metallen der VIII. Nebengruppe (ausgenommen Osmium) auf Aluminiumoxid-Trägern untersucht. Da er gleichzeitig die spezifische Oberfläche und die Dispersion der Metalle bestimmt hatte, war er in der Lage, spezifische Aktivitäten, ausgedrückt durch turn-over-numbers (Umschlagszahlen), anzugeben. Er geht bei seiner Herleitung einer Geschwindigkeit davon aus, daß die Reaktionsprodukte CH_4 und H_2O nicht als Inhibitoren wirken. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt soll die Hydrierung des CO-H_2 Oberflächenkomplexes sein. Ferner soll CHOH(ad) in großem Überschuß auf der Oberfläche vorliegen (masi).



Die Oberflächenbedeckung des masi ist

$$x_1 = \frac{K P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}{1 + K P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}} \approx (K P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2})^n \quad (2-33)$$

Für H_2 gelte

$$\theta_{\text{H}_2} = \frac{(1 - x_1) K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{1 + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}} \approx (1 - x_1) K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} \quad (2-34)$$

Da $K_{H_2} P_{H_2} \ll 1$, wird die Reaktionsgeschwindigkeit

$$r_{CH_4} = k_2 x_{H_2}^{y/2} = k_2 k^{n-y/2} p_{H_2}^{y/2} p_{CO}^{n-y/2} p_{H_2}^n \quad (2-35)$$

Für jedes Metall wird n , die Reaktionsordnung von Wasserstoff, aus den Experimenten bestimmt, und y , die Zahl der am Hydrierschritt beteiligten Wasserstoffatome, so gewählt, daß es die Daten sinnvoll beschreibt. Für Eisen ergeben sich $n = 1.1$ und $y = 2$.

- Hydrierung zu Methan geschwindigkeitsbestimmend

Ekerdt und Bell ⁷¹⁾ führten reaktionskinetische Messungen in einer IR-Zelle mit äußerem Gaskreislauf als Reaktor durch. Als Katalysator diente 5% Ruthenium auf einem SiO_2 -Träger. Auf Ruthenium wird kein CO_2 und nur gradkettige Alkane gebildet, was die reaktionskinetische Betrachtung wegen des Fehlens von Parallelreaktionen vereinfacht. Ihre Daten wurden durch den Potenzansatz

$$r_{CH_4} = k p_{H_2}^{1.5} p_{CO}^{-0.6} \quad (2-36)$$

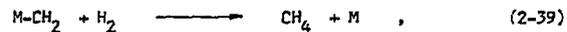
beschrieben. Aufgrund von Beobachtungen, die auf eine Hydrierung von Oberflächenkohlenstoff und anschließende Polymerisation von Methylengruppen hinweisen, leiteten sie einen Geschwindigkeitsausdruck für die Methanbildung ab. Die Adsorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff, die Dissoziation des adsorbierten Kohlenmonoxids und die Hydrierschritte bis zur Methylgruppe $-CH_3$ sollen Gleichgewichtsschritte sein und sich auch tatsächlich im Gleichgewicht befinden. Geschwindigkeitsbestimmend soll die Bildung von Methan sein



Weiter postulierten sie, daß die Oberfläche des Katalysators nahezu mit adsorbiertem CO gesättigt sei und erhielten für die Bildung von Methan

$$r_{CH_4} = k p_{H_2}^{1.5} p_{CO}^{-1} \quad (2-38)$$

Da die Abhängigkeit vom CO-Partialdruck nicht mit den Aussagen ihrer Versuche übereinstimmte, schlugen sie alternativ die folgende Reaktion als geschwindigkeitsbestimmend vor



man erhält dann den Ausdruck

$$r_{\text{CH}_4} = k P_{\text{H}_2}^{1.5} P_{\text{CO}}^{-0.5} \quad . \quad (2-40)$$

Rautavuoma ¹³⁸⁾ beschrieb die Synthese an einem Co/Al₂O₃-Kontakt mittels einfacher Potenzansätze. Dabei wurden jedoch keine für den gesamten untersuchten Bereich der Partialdrücke gültigen Exponenten angegeben. Die Exponenten einer Komponente änderten sich mit dem Partialdruck des anderen Reaktionsteilnehmers. Verschiedene mögliche Einzelreaktionen wurden als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen und die resultierenden Geschwindigkeitsgleichungen gegen die experimentell gefundenen Abhängigkeiten getestet. Für die Gesamtreaktion stimmte die Gleichung

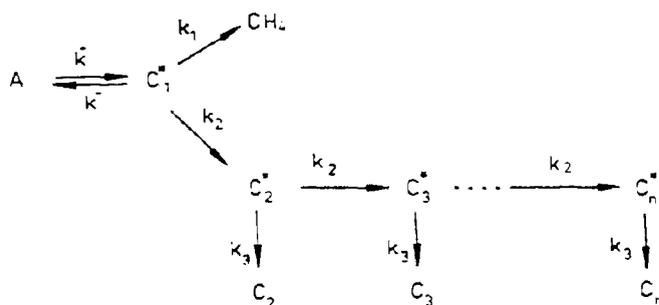
$$r = \frac{k P_{\text{H}_2} \sqrt{P_{\text{CO}}}}{(1 - K P_{\text{CO}})^3} \quad (2-40a)$$

mit den Versuchsergebnissen am besten überein.

Gleichung (2-40a) erhält man aus folgendem Modell:

- a) Kohlenmonoxid dissoziiert sehr rasch an der Oberfläche;
- b) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Hydrierung von Oberflächenkohlenstoff;
- c) der adsorbierte Sauerstoff wird als Wasser entfernt.

Dautzenberg u.a. ^{B2)} untersuchten die Kinetik der Produktbildung an Ruthenium-Katalysatoren mit einer Pulsmethode. Für ihre Auswertung legten sie ein einfaches Polymerisationschema zugrunde:



Hierin ist A ein Primärprodukt aus der Reaktion von adsorbiertem Kohlenmonoxid und Wasserstoff, $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$ sind adsorbierte Zwischenprodukte der Kohlenstoffzahl n . Die Pseudogeschwindigkeitskonstanten für die Kettenfortpflanzung, k_2 , und den Kettenabbruch, k_3 , seien unabhängig von der Zahl der C-Atome in Molekül. Weiter wurden die Partialdrücke von CO und H_2 wegen differentieller Umsätze als konstant angesetzt, ebenso die Konzentration einer nicht näher spezifizierten Oberflächenverbindung C_1 , die bei jedem Wachstumsschritt eingebaut wird. Somit sind alle Schritte pseudo 1. Ordnung. Eine Lösung des entstehenden Differentialgleichungssystems für den instationären Fall und die Anpassung an die Ergebnisse der Pulsexperimente gestatten es, die Größe von k_2 und k_3 zu bestimmen. Bei 270°C , 10 bar und $H_2:CO = 1:1$ wurde für $k_2 = 1.4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ und für $k_3 = 7.3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ gefunden. Eine Analyse der Produktverteilung ergab, daß 13 % der Oberfläche mit C_1 bedeckt sind, während sämtliche wachsenden Ketten 70 % der Oberfläche belegen.

2.3.2. Produktverteilung

Die Produktverteilung der gebildeten Kohlenwasserstoffe läßt sich durch eine Molekulargewichtsverteilung nach Schulz-Flory²⁸⁾ beschreiben^{6,15,35,84)}. Sie ist gegeben durch

$$m_n = A \cdot n \alpha^n \quad (2-41)$$

Dabei ist m_n der Gewichtsanteil eines Kohlenwasserstoffs der C-Zahl n , A eine Konstante und α die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit

$$\alpha = \frac{r_{\text{Wachstum}}}{r_{\text{Wachstum}} + r_{\text{Abbruch}}} \quad (2-42)$$

d.h. der Anteil der Wachstumsgeschwindigkeit an der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit einer Zwischenstufe C_n .

Gleichung (2-41) gestattet es, für ein gegebenes Produkt die maximal mögliche Ausbeute zu ermitteln.

Von dieser Verteilung weichen im allgemeinen die Ausbeuten der C_1 - C_2 -Fraktion ab. Für Methan kann die Hydriergeschwindigkeit von der Kettenabbruchgeschwindigkeit der höheren Produkte abweichen. Der Wert für die Ausbeute an Äthylen und Äthan liegt im allgemeinen niedriger als nach diesem einfachen Schema vorhergesagt. Dieses kann damit erklärt werden, daß Äthylen genau wie Kohlenmonoxid in wachsende Ketten eingebaut werden kann. Eine weitere mögliche Erklärung ist, daß beide C-Atome des Moleküls für einen Wachstumsschritt zur Verfügung stehen und so die Wahrscheinlichkeit der Reaktion und damit die Geschwindigkeitskonstante verdoppelt wird.

Die Verteilung gilt streng nur dann, wenn die Homologen jeder Strukturklasse getrennt für sich betrachtet werden²²⁾. Anderson erweiterte die Schulz-Flory-Gleichungen, in dem er auch die Bildung verzweigter Kohlenwasserstoffe berücksichtigte^{6, 15)}.

Während bisher die Kinetik der chemischen Reaktion diskutiert wurde, sind bei einer Modellierung, z.B. für die Auslegung von Reaktoren, die Transporteinflüsse zu berücksichtigen. Unter technischen Synthesebedingungen sind die Katalysatorporen mit hochsiedenden Produkten gefüllt. Es muß daher der Phasenübergang von der Gasphase in den das Korn umgebenden Flüssigkeitsfilm und die Diffusion durch die mit Flüssigkeit gefüllten Poren berücksichtigt werden. Anderson hat unter Anwendung einer modifizierten Wheeler-Gleichung ermittelt, daß der Transport der Reaktionspartner durch die Flüssigkeit erheblich langsamer als die chemische Reaktion ist und daß nur eine äußere Schale des Katalysators aktiv ist, deren Tiefe etwa dem mittleren Porendurchmesser entspricht ⁸⁶⁾.

Untersucht man die Fischer-Tropsch-Flüssig-Phasen-Synthese, kommt zur komplizierten Kinetik und zu den Transportprozessen noch die schwierig zu beschreibende Hydrodynamik des verwendeten Blasensäulenreaktors hinzu. Mohamed verzichtete daher bei seiner Studie dieses Verfahrens auf eine deterministische Beschreibung des Systems. Stattdessen benutzte er Regressionsmodelle, um die Synthese in Richtung auf eine maximale Selektivität von C₂-C₄-Olefinen zu optimieren ⁸⁷⁾.

Z u s a m m e n f a s s e n d ergibt sich aus den reaktionskinetischen Arbeiten folgendes Bild:

- Die Kinetik der Reaktion wird bis jetzt über die Verbrauchsgeschwindigkeit der Reaktanten oder die Bildung von Methan beschrieben. Dazu werden Potenzansätze oder Hougen-Watson-Ansätze benutzt.
- Eine der Elementarreaktionen, an denen der Primärkomplex beteiligt ist, wird als geschwindigkeitsbestimmend betrachtet. Bei der Formulierung eines kinetischen Ansatzes geht man von Gasphasenreaktionen aus, die über Adsorptionsisothermen mit den Oberflächenbedeckungen gekoppelt werden.
- Für einen Kobaltkatalysator werden die aus den denkbaren geschwindigkeitsbestimmenden Schritten resultierenden Geschwindigkeitsgleichungen formuliert und experimentell überprüft.

- Für ein vereinfachtes Reaktionsschema, in dem Kettenwachstum und -abbruch berücksichtigt werden, werden relative Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Dabei werden die Partialdrücke der Ausgangsstoffe als konstant vorausgesetzt.
- Die Beschreibung der Produktverteilung erfolgt durch Anpassung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α an gemessene Produktspektren. Eine a priori Bestimmung von α wurde, soweit bekannt, nicht vorgeführt.

3. Methodik der Versuchsdurchführung und -auswertung

3.1. Laborreaktor

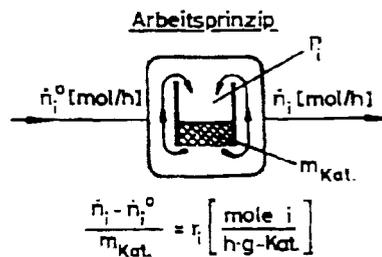
Als Versuchsreaktor wurde ein gradientenfreier Reaktor mit innerem Kreislauf und fest angeordnetem Katalysator nach Berty⁸⁹⁾ gewählt. Hierfür waren folgende Gründe ausschlaggebend:

- Wegen der gradientenfreien Arbeitsweise ist eine Auswertung der Meßergebnisse einfach. Man kann direkt Reaktionsgeschwindigkeiten und dazugehörige Konzentrationen messen (s.u).
- Es werden hohe Strömungsgeschwindigkeiten durch die Schüttung erreicht. Dies bedeutet, daß die Konzentrationsänderungen und damit die freiwerdenden Wärmemengen bei einem einmaligen Durchgang durch die Schüttung sehr gering sind. So wird bei der stark exothermen Synthese ein nahezu isothermes Reaktorverhalten erreicht. In dem im Abschnitt 5.1. beschriebenen Festbettreaktor lagen die axialen Temperaturdifferenzen demgegenüber im günstigsten Fall bei 12°C.
- Aufgrund der hohen Gasgeschwindigkeiten durch das Katalysatorbett verlieren die äußeren Stofftransporteinflüsse an Bedeutung.

Das Wirkprinzip des Reaktors wird anhand der Abbildung erläutert. Das eintretende Gas strömt durch die Katalysatorschüttung, wird durch eine Turbine

im Reaktor zwangsweise umgewälzt und verläßt dann den Reaktor. Ist das Kreislaufhältnis groß genug, über etwa 20⁸⁹⁾, werden die Umsätze bei einem einmaligen Durchgang durch die Schüttung differentiell klein. Das Katalysatorbett ist hinsichtlich Temperatur und Konzentration als gradientenfrei anzusehen, und der Reaktor kann als idealer Rührkessel in Bezug auf die Gasphase betrachtet werden.

Abbildung 1 : Arbeitsprinzip



Die Umsetzungsgeschwindigkeiten der an der Reaktion beteiligten Stoffe sind über eine Bilanz der ein- und austretenden Massenströme zugänglich. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente i ist gleich der Differenz zwischen dem eintretenden und dem das System verlassenden Molenstrom, bezogen auf die Katalysatormasse. Da die Fischer-Tropsch-Synthese unter starker Volumenkontraktion abläuft, empfiehlt sich eine Bilanzierung in Molenströmen.

$$\frac{\dot{n}_i^0 - \dot{n}_i^c}{m_{\text{Kat}}} = r_i \quad (3-1)$$

Es gibt in der Literatur eine Vielzahl von Konstruktionen, mit denen das Arbeitsprinzip des gradientenfreien Reaktors mit innerem Gaskreislauf und fester Schüttung verwirklicht wurde. Eine ausführliche, kommentierte Zusammenstellung findet sich bei Nelles e.a. (39, 140).

3.2. Statistische Planung und Auswertung der Versuche ^{*)}

Zielsetzung einer reaktionskinetischen Arbeit ist es, einen funktionellen Zusammenhang zwischen den Umsetzungsgeschwindigkeiten und den Betriebsvariablen, im allgemeinen Konzentrationen bzw. Partialdrucke und Temperatur, zu finden.

$$r_i = f_i(P_j, T) \quad (3-2)$$

Dabei unterscheidet man zwischen einer reinen Formalkinetik, die eine rein empirisch bestimmte Abhängigkeit von den Reaktionsvariablen beschreibt, und einer aus einem vollständig aufgeklärten Mechanismus hergeleiteten Kinetik. Daneben gibt es - besonders in der heterogenen Katalyse - Zwischenformen, bei denen eine Kinetik aus einigen vereinfachten Vorstellungen über den Mechanismus abgeleitet wird.

3.2.1. Versuchsanordnung

Unter Anwendung der Methoden der Statistischen Versuchsplanung werden die Meßpunkte so in den Variablenraum gelegt, daß man signifikante Effekte mißt, so daß eine effektive Auswertung ermöglicht wird ^{93, 94}). Ein solcher Plan stellt eine regelmäßige Anordnung der Versuchspunkte im Raum der Einflußgrößen dar, wobei mit einem Minimum an Versuchspunkten ein Maximum an Information erzielt werden soll.

In dieser Arbeit wurden orthogonale 2^n - und 3^n -Faktorenversuchspläne verwendet.

Im Regelfall beschränkt man sich bei der Aufstellung von Versuchsplänen auf zwei Niveaus, weil die Zahl der notwendigen Versuchspunkte mit der Zahl der Niveaus exponentiell ansteigt. Ist das vermutete Modell jedoch nicht linear, sind für eine effektive Anpassung mehr als zwei Niveaus je

^{*)} Für den Hinweis auf dieses Gebiet bin ich Herrn Dr.-Ing. G. Bub zu Dank verpflichtet.

Variable notwendig. Als Beispiel wird ein orthogonaler 3^2 -Versuchsplan vorgestellt, in dem zwei Einflußgrößen auf drei Niveaus variiert werden. Zur Veranschaulichung werden als Einflußgrößen zwei Partialdrücke, P_A und P_B , gewählt. Vor der Aufstellung der Planmatrix werden die Variablen normiert und eine Blindvariable x_0 eingeführt.

$$x_0 = 1 \quad (3-3)$$

$$x_{i,1} = \frac{P_{A,i} - \bar{P}_A}{P_{A,\max} - \bar{P}_A} \quad (3-4)$$

$$x_{i,2} = \frac{P_{B,i} - \bar{P}_B}{P_{B,\max} - \bar{P}_B} \quad (3-5)$$

\bar{P}_k : Mittelwert der $P_{k,i}$

$P_{k,\max}$: größter vorkommender Wert von $P_{k,i}$

Nach der Normierung lautet die vollständige Matrix X der unabhängigen Variablen wie folgt:

$$X = \begin{bmatrix} 1 & +1 & +1 \\ 1 & -1 & +1 \\ 1 & +1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 \\ 1 & +1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & +1 \\ 1 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3-6)$$

Die Reihenfolge der einzelnen Versuche wird durch Zufallszahlen festgelegt. Die letzte Zeile in der Planmatrix, das Zentrum des Versuchsplans, wird

mehrfach wiederholt. Grund: Die Varianz der Zielgrößen um Zentralpunkt wird als Maß für den Meßfehler genommen. Weiter dienen die Wiederholungen zur Überprüfung, ob das Meßergebnis vom Zeitpunkt der Messung unabhängig ist. Beim Beispiel einer heterogenen Gasphasenreaktion ist dies die Kontrolle der Katalysatoraktivität.

Die Spannweite zwischen oberem und unterem Niveau wird möglichst groß gewählt, damit der Effekt in den gemessenen Variablen signifikant größer als der Meßfehler wird. Nach der Durchführung des Plans faßt man das Ergebnis in der Matrix der beobachteten Variablen zusammen. In einem System mit Mehrfachantworten, z.B. den Reaktionsgeschwindigkeiten mehrerer Komponenten, hat die Beobachtungsmatrix folgende Form:

$$\bar{Y} = \begin{bmatrix} \bar{y}_{1,k} \\ \vdots \\ \bar{y}_{i,k} \\ \vdots \\ \bar{y}_{n,k} \end{bmatrix} \quad (3-7)$$

$\bar{y}_{i,k}$: Mittelwert der beobachteten Variablen für die Komponente k am i-ten Meßpunkt.

3.2.2. Lineare Regression

Zur Untersuchung des funktionalen Zusammenhangs zwischen Einfluß- und Zielgrößen bedient man sich der Regressionsanalyse. Bei der multiplen linearen Regression wird eine Funktion zwischen gemessenen und unabhängigen Variablen vorausgesetzt, die linear in den Regressionsparametern β_j ist.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_j x_j \quad (3-8)$$

Den Lösungsvektor (β) findet man durch die Minimierung der Summe der Abweichungsquadrate. Im Falle der linearen Regression ist die Bestimmung des Minimums für die Zielfunktion G analytisch möglich.

$$G(\beta) = \sum_{i=1}^m (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (3-9)$$

Y_i : gemessener Wert

\hat{Y}_i : nach (3-8) berechneter Wert

Der Vektor (b) , der ein Schätzwert für den wahren Wert von (B) ist, und der der Bedingung

$$\frac{dG(b)}{d(b)} = 0 \quad (3-10)$$

genügt, wird, in Matrixschreibweise ausgedrückt, durch das folgende Gleichungssystem bestimmt

$$(b) = (X^T X)^{-1} (X^T Y) \quad (3-11)$$

Zur Lösung von (3-11) wurde das in der Bibliothek des Rechenzentrums der Ruhr-Universität Bochum vorhandene Programm MLREG benutzt⁹⁵⁾. Mit diesem Programm wird nicht nur (3-11) gelöst, sondern auch die Signifikanz der einzelnen Regressionskoeffizienten für eine vom Benutzer vorgegebene Sicherheitswahrscheinlichkeit überprüft⁹⁶⁾.

3.2.3. Nichtlineare Regression

Ist der Zusammenhang von beobachteter und unabhängigen Variablen nichtlinear, beispielsweise der Art

$$y = \frac{b_1 x_1}{1 + b_2 x_2} \quad (3-12)$$

so ist das Optimum der Zielfunktion G nur noch iterativ zu bestimmen. Hier sind zwei generelle Vorgehensweisen zu unterscheiden: Die ableitungsfreien Suchverfahren und die mit Ableitungen arbeitenden Verfahren. Nach dem letzten Verfahrenstyp wurde in dieser Arbeit vorgegangen. Es wurde ein am Lehrstuhl vorhandenes Programm zur Parameterschätzung⁹⁷⁾ benutzt, das nach dem Marquardt-Verfahren⁹⁸⁾ arbeitet. Grundlage dieses Verfahrens ist eine

modifizierte Gauß-Newton-Methode^{93, 99}). Dabei wird die Zielfunktion G durch Entwicklung einer Taylor-Reihe, die nach dem 1. Glied abgebrochen wird, linearisiert und das Optimum iterativ bestimmt.

$$G \cong G^{(0)} + \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial G}{\partial \beta_j} \right) (\beta_j - \beta_j^{(0)}) \quad (3-13)$$

(0) : an der Stelle 0

Für den Fall, daß nur eine abhängige Variable untersucht wird, wird als Zielfunktion wie in (3-9) die Summe der Abweichungsquadrate verwendet.

Abbildung 2 gibt die Struktur des benutzten Programms für diesen Fall wieder. Hat man jedoch ein System mit Mehrfach-Antworten, in dem die Modellgleichungen für die abhängigen Variablen gemeinsame Parameter besitzen, ist die Summe der Abweichungsquadrate als Zielfunktion ungeeignet. Stattdessen wählt man in diesem Fall die maximum-likelihood-Funktion¹⁰⁰). Mit ihr wird die Wahrscheinlichkeit maximiert, daß ein Satz von Schätzwerten die wahren Werte aller Parameter gleichzeitig annähert.

In Abbildung 3 ist die Struktur der Programmmodifikation für diese Vorgehensweise dargestellt.

Das Verfahren arbeitet umso effektiver, je dichter bereits die Startwerte für die Parameter, $\beta_j^{(0)}$ in (3-13), an den wahren Werten liegen. Aus diesem Grunde wurde bei der Parameterschätzung, wenn möglich, das Modell in einem Schritt linearisiert, die Parameter der linearisierten Form mit dem bereits erwähnten Bibliotheksprogramm MLREG angepaßt und die Ergebnisse dieser Rechnung als Startwerte der nichtlinearen Regressions verwendet.

Abbildung 2 : Struktur des Parameterschätzprogramms.
Single least squares-Methode

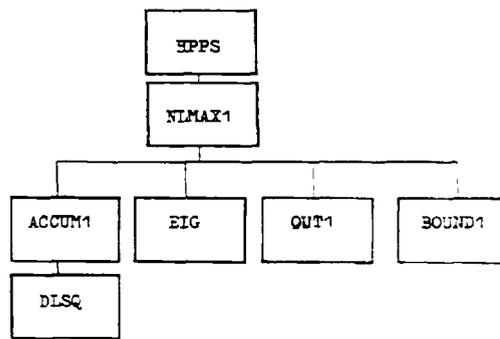
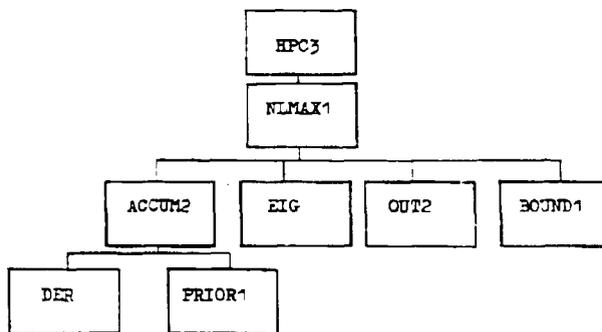


Abbildung 3 : Struktur des Parameterschätzprogramms.
Maximum-likelihood-Funktion



Erläuterungen zu den Abbildungen 2 und 3 :

HPPS, HPC3	- Hauptprogramm, ruft NLMAX auf
NLMAX1	- Liest die Steuerparameter ein. Findet das Optimum der Zielfunktion und druckt es aus. Ruft ACCUM, EIG, OUT und BOUND auf
ACCUM	- Berechnet den Wert der Zielfunktion und ihrer Ableitungen. ACCUM 1: Summe der Abweichungsquadrate ACCUM 2: Likelihoodfunktion
EIG	- Skaliert symmetrische Matrizen. Berechnet Eigenwerte und/oder Eigenvektoren
OUT	- Berechnet, nachdem die Lösung gefunden wurde, die statistischen Angaben am Ende des Ausdrucks. Ruft EIG auf. OUT1: Wird in Verbindung mit ACCUM1 benutzt. OUT2: Wird in Verbindung mit ACCUM2 benutzt.
BOUND1	- Berechnet die Straffunktionen und ihre Ableitungen. Untere und obere Grenzen für die Parameter sind vorzugeben.
DLSQ	- Berechnet die explizite Modellgleichung und ihre Ableitung für single-least-squares-Problem. Muß vom Benutzer erstellt werden.
DER	- Berechnet die Modellgleichungen und ihre Ableitungen. Muß vom Benutzer geschrieben werden.
PRIORI	- Berechnet die Logarithmen der prior-Wahrscheinlichkeit und deren 1. und 2. Ableitung.

4. Versuchsanlage

4.1. Meßanordnung und verwendete Materialien

Die Versuchsanlage mit einem kontinuierlich betriebenen Kreislaufreaktor wurde für Drücke bis 10 bar, Temperaturen bis 400°C und Synthesogasdurchsätze bis 1 Nm³/h ausgelegt. Gegen Ende der Untersuchungen wurde der Druckbereich auf 20 bar erweitert. Das Fließschema der Meßapparatur ist in Abbildung 4 wiedergegeben. Im Anhang A 7 sind die verwendeten Geräte näher spezifiziert.

Im unter Druck stehenden Teil der Anlage wurde V2A-Stahl, im drucklosen Teil Glas und PVC-Schläuche als Baumaterial verwendet.

Die Anlage besteht aus folgenden Einheiten:

- Gaszufuhr
- Reaktionssystem
- Produktabscheidung
- Analytik
- Temperaturmessung und -regelung
- Sicherheits- und Alarmanlage.

Die verwendeten Gase Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Argon sowie gegebenenfalls deren Gemische werden in 50 l Stahlflaschen aufbewahrt, die mit Druckminderern für Hinterdruckbereiche bis zu 10 bar ausgestattet sind. Eine Aufstellung der eingesetzten Gase findet sich im Anhang A.8. In den Leitungen der brennbaren Gase befinden sich Magnetventile. Diese Ventile sind im Normalfall geöffnet. Die Gasströme werden mit Schwebekörperdurchflußmessern, die mit Feinnadelventilen versehen sind, gemessen und geregelt. Die zusammengeführten Gase werden zur Entfernung von Verunreinigungen über eine Schüttung von Molekularsieb 5 Å geleitet. In einer Vorheizstrecke wird der Reaktandenstrom auf 150°C aufgeheizt und dann seitlich in den Reaktor geführt.

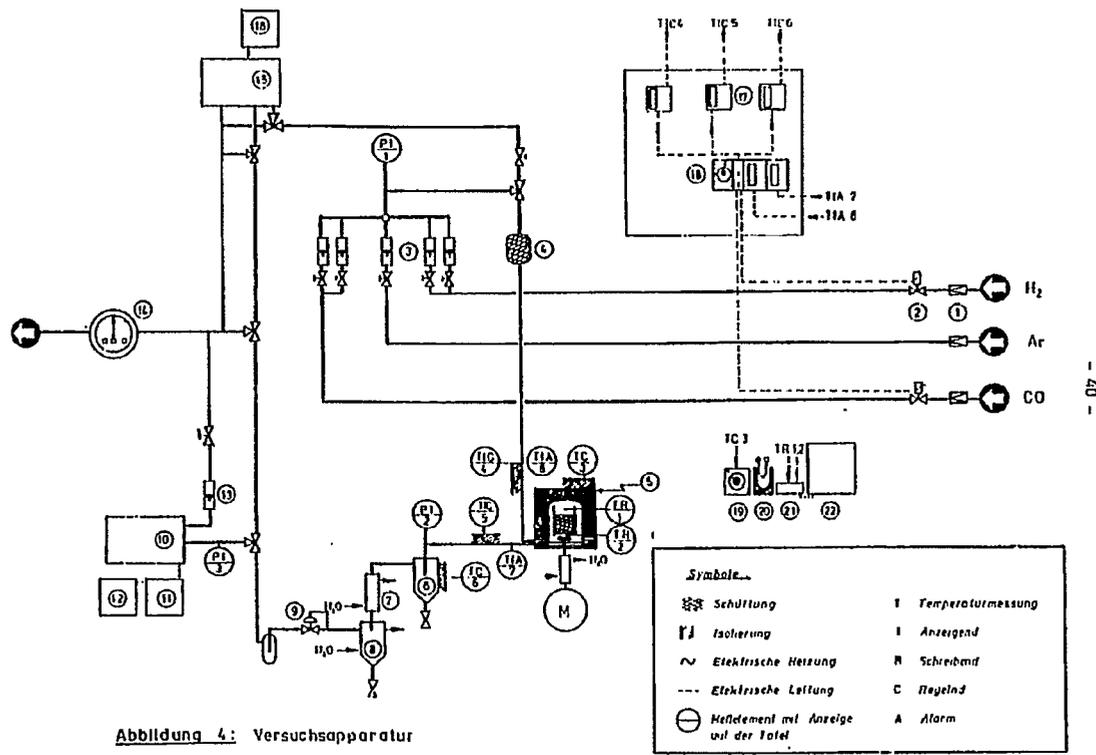


Abbildung 4: Versuchsapparatur

Symbole

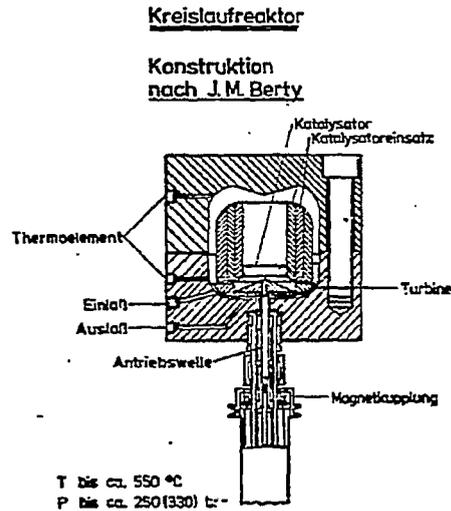
Schüttung	Temperaturmessung
Isolierung	Anzeigend
Elektrische Heizung	Schreibend
Elektrische Leitung	Regelnd
Meßelement mit Anzeige auf der Tafel	Alarm

Erläuterungen zu Abbildung 4 :

1. Druckminderer
2. Magnetventil
3. Durchfließmesser (Rotameter) mit Nadelventil
4. Gasreinigung (Molsieb 5 A)
5. Kreislaufreaktor
6. Wachsfall
7. Intensivkühler
8. Flüssigkeitsabscheider
9. Druckregulierventil
10. Gas-Chromatograph
11. Integrator
12. mV-Schreiber
13. Durchfließmesser (Rotameter)
14. Gasuhr
15. Janák-Gas-Chromatograph
16. Revolex-Schreiber
17. Regler für Vorheizung, Nachheizung und Heizung für Wachsfall
18. Hauptschalter und Übertemperatur/Gasalarmschutz
19. Regler für Reaktorheizung
20. Dewargefäß mit Vergleichsstelle für Thermoelemente
21. Meßstellenumschalter für Thermoelemente
22. mV-Schreiber für Reaktortemperatur

Der in Abbildung 5 dargestellte Reaktor ist ein kommerziell erhältlicher Kreislaufreaktor mit innerer Rückführung nach Berty^{89, 101}). Der Katalysator liegt als Schüttung in einem Tubus. Verschieden große Einsätze ermöglichen es, den Querschnitt des Tubus und damit das Totvolumen des Reaktors zu verringern. Die unter der Katalysatorhalterung angebrachte Turbine wälzt das Kreislaufgas um. Als Antrieb ist ein Elektromotor eingebaut. Die Kraftübertragung vom Motor auf die Antriebswelle erfolgt über eine Magnetkupplung, so daß keine drehenden Teile abgedichtet werden müssen. Das den Reaktor durch die untere seitliche Bohrung verlassende Gas strömt durch die Wachsfall, wo bei 150°C wachsartige Bestandteile abgeschieden werden. In einer wassergekühlten Kupferrohrschlange wird das Endgas auf Raumtemperatur gebracht. Die bei Systemdruck flüssigen Anteile werden in einem Abscheider aufgefangen.

Abbildung 5 : Kreislaufreaktor



Der Betriebsdruck wird mit einem Membranventil hinter dem Flüssigabscheider eingestellt und an zwei Manometern, je eins vor und hinter dem Reaktor, abgelesen. Ein Teil des Abgases wird durch die Probenschleife der Gaschromatographen geleitet, wobei mit einem Nadelventil der Druck vor dem Gasprobeneinlaßteil und der Volumenstrom konstant gehalten werden.

Das die Produktabscheidung verlassende Gas kann weiter über einen Dreiweghahn zum Janák-Gaschromatographen geleitet werden. Ebenso existiert eine zusätzliche Leitung, um auf diesem Gerät Frischgasanalysen durchzuführen. Die gesammelten Gasströme werden, bevor sie in den Abzug gelangen, mit einer Gasuhr gemessen.

Der Reaktor wird mit einer Haube, die drei parallele Heizkreise à 1000 W enthält, geheizt. Die Temperatur wird über ein Thermoelement in der Haube geregelt. Die Temperatur im Reaktor wird mit zwei Thermoelementen ober- und unterhalb der Katalysatorschüttung gemessen. Ein Meßstellenumschalter gestattet es, jeweils eine der Temperaturen oder die Temperaturdifferenz über die Schüttung auf dem dazugehörigen Schreiber einzustellen. Das Bezugsthermoelement wird in einem mit Eiswasser gefüllten Dewar-Gefäß auf 0°C gehalten.

Im Labor ist eine Explosionsschutzanlage installiert, die brennbare Gase im Bereich von 0 - 300 ppm anzeigt und bei Überschreiten einer vorher einstellbaren Konzentration ein akustisches und elektrisches Warnsignal gibt. Das Meßprinzip besteht aus der Messung der Verbrennungswärme der an einem Katalysator adsorbierten Gase. Ein Meßkopf befindet sich über der Versuchsapparatur. Zwei Thermoelemente vor und hinter dem Reaktor sind auf einen Grenzwertgeber geschaltet, der bei Überschreiten einer vorher eingestellten Temperatur ebenfalls ein elektrisches Signal gibt.

Sobald von der CO-Warnanlage oder vom Übertemperaturschutz ein Signal kommt, werden über Relais alle Heizkreise ausgeschaltet und die Magnetventile für brennbare Gase geschlossen.

4.2. Analytik

Bei der Umsetzung von Wasserstoff mit Kohlenmonoxid erhält man ein Reaktionsgemisch, in dem Kohlenwasserstoffe mit 1 bis zu über 35 Kohlenstoffatomen, sauerstoffhaltige Verbindungen sowie H_2 , CO, CO_2 und H_2O und als Spur- und Verdünnungsgas Argon enthalten sind. Entsprechend der Themenstellung dieser Arbeit wurde im Regelfall nur die Gasphase (Permanentgase und C_1 - C_4 -Kohlenwasserstoffe) analysiert. Die quantitative Analyse der organischen Verbindungen wurde mit einem Gaschromatographen des Typs F 3920 der Firma Bodenseewerk Perkin Elmer durchgeführt. Die Trennung der Komponenten erfolgte auf einer 2 m langen Stahlsäule mit Porapak Q als stationärer Phase. Es wurde ein Flammenionisationsdetektor (FID) und Helium als Trägergas benutzt. Tabelle A.9. führt die Arbeitsbedingungen für diese Analyse auf. Die Identifizierung der einzelnen Substanzen erfolgte durch den Vergleich der Retentionszeiten mit denen von Reinsubstanzen. Der Gas-Chromatograph wurde an jedem MeStag mit einem Gemisch von ca. 10 % CH_4 in N_2 eingeeicht. Die Korrekturfaktoren wurden aus der Literatur entnommen¹⁰²⁾. Diese Eichfaktoren wurden mit einem Benzol/Pentan-Gemisch, in Heptan gelöst, für Pentan überprüft. Weiter wurde in einer Gasbürette eine Mischung von 10 % Methan in Luft hergestellt und mit einer Gasspritze ein Probevolumen von 0.02 cm^3 in den Gaschromatographen injiziert. Die Fläche des Methanpeaks wurde mit der vorher bestimmten Fläche einer bekannten Menge Benzol in Heptan verglichen. Die ermittelten Faktoren stimmen mit den Literaturdaten überein.

Die Retentionszeiten sowie die Korrekturfaktoren finden sich im Anhang in Tabelle A.9.4, die Analysenbedingungen in Tabelle A.9.1. Ein Chromatogramm ist in Abbildung A.9.1 wiedergegeben.

Die Permanentgase CO, H_2 und Ar werden auf dem Janák-Gaschromatographen quantitativ bestimmt¹⁰³⁾. Als Trägergas wird hochreines Kohlendioxid verwendet, das nach Passieren der mit Aktivkohle gefüllten Trennsäule in 30 %-iger KOH adsorbiert wird. Die nacheinander in der Reihenfolge H_2 - Ar - CO austretenden Gase werden vom Detektor, einer in die KOH-Oberfläche eintauchenden Elektrode, erfaßt und auf einem Schreiber integral

aufgezeichnet. Die Bestimmung des CO_2 -Gehalts im Endgas erfolgt volumetrisch in einem eingebauten Orsatteil. Die Betriebsbedingungen für den Janák-Gaschromatographen stehen in Tabelle A.9.2.

In der wässrigen Phase des im Flüssigabscheider aufgefangenen Produkts sind kurzkettige Alkohole enthalten. Sie werden auf dem Gaschromatographen F 3920 auf einer mit Carbowax 20 M gepackten Stahlsäule bestimmt. Die einzelnen Komponenten werden durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen von in Wasser verdünnten Reinsubstanzen identifiziert. Nachdem für Äthanol und Propanol, die als größte Peaks im Chromatogramm auftauchten, überprüft worden war, daß sich der FID noch im linearen Bereich befand, wurde für jede der anderen untersuchten Substanzen der Eichfaktor bei einer Konzentration bestimmt. Die Analysenbedingungen finden sich in Tabelle A.9.3, die Retentionszeiten und Eichfaktoren in Tabelle A.9.5, Abbildung A.9.2 zeigt ein Chromatogramm.

5. Voruntersuchungen

Die Vorversuche gliedern sich in die drei Komplexe Katalysatorauswahl, Kontrolle auf Transporteinflüsse und Untersuchung des Desaktivierungsverhaltens.

- Aus zwei zur Verfügung stehenden Katalysatoren war derjenige mit dem höheren Olefinanteil im Produkt zu ermitteln. Mit diesem Katalysator sollten dann die weiteren Messungen durchgeführt werden.
- Für die weiteren Messungen sollte der Bereich der Betriebsvariablen festgelegt werden, in dem direkt die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion ohne den Einfluß von Transportvorgängen gemessen werden konnte. Dazu war die Größe der Transportprozesse rechnerisch zu bestimmen. Falls die Rechnungen die Abwesenheit von Transportvorgängen nicht eindeutig bestätigten, war dies experimentell zu überprüfen.
- Durch Messungen zum Desaktivierungsverhalten des Katalysators war festzustellen, ob es in Abhängigkeit von der Betriebszeit einen Bereich konstanter Katalysatoraktivität gibt.

5.1. Katalysatorauswahl

Zur selektiven Synthese von kurzkettigen Olefinen aus CO und H₂ wurden von verschiedenen Autoren Katalysatoren auf der Basis Eisen/Mangan entwickelt (87, 88, 104-106). Davon standen zwei Kontakte¹⁰⁵⁾ zur Durchführung dieser Arbeit zur Verfügung^{*)}. Sie hatten fast die gleiche chemische Zusammensetzung, waren jedoch als Sinter- bzw. als Fällungskatalysator hergestellt worden. Für die kinetischen Messungen war derjenige auszuwählen, der die höhere Selektivität an kurzkettigen Olefinen aufwies.

Tabelle 2 : Zusammensetzung der beiden Katalysatoren in Massen-%.
(nach Angaben des Herstellers)

Katalysator	SIN (Sinterkatalysator)	PREC (Fällungskatalysator)
Mn	71.4 %	69.4 %
Fe	17.7 %	19.8 %
ZnO	8.7 %	8.9 %
K ₂ O	2.2 %	1.9 %

Die Zusammensetzung der beiden Katalysatoren steht in der Tabelle 2. Dabei sind der Sauerstoffgehalt der Mangan- und Eisenoxide nicht berücksichtigt. Mangan wird unter Synthesebedingungen nicht vollständig reduziert, sondern liegt als MnO vor. Beide Katalysatoren wurden nach ihrer Herstellung 18 h bei 115° C getrocknet. Zum Vergleich sind weiter die strukturellen Daten der unbehandelten Katalysatoren, wie sie als Grünkorn vorliegen, in der Tabelle 3 zusammengestellt. Sie wurden, mit Ausnahme der BET-Oberfläche, an einem Quecksilberdruckporosimeter¹⁰⁷⁾ gewonnen.

*) Die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren wurden freundlicherweise von der Ruhrchemie AG, Oberhausen, zur Verfügung gestellt.

Tabelle 3 : Strukturelle Daten der untersuchten Katalysatoren *)

Katalysator	SIN	PREC
BET-Oberfläche (m ² /g)	1.87	36.7
Spez. Oberfläche (m ² /g)	1.74	13.1
Porenvolumen (cm ³ /g)	0.208	0.319
mittl. Porenradius (nm)	240	49
Porenradienbereich (nm)	61 - 750	6 - 220

Die Syntheseveruche wurden in einem Festbettreaktor ⁹⁰⁾ von 2.20 m Länge und einem inneren Durchmesser von 10 mm durchgeführt. Nach der Temperung und der Reduktion mit Wasserstoff, beides bei 300°C, wurde die Synthese bei einem Gesamtdruck von 4 bar, einem H₂:CO-Verhältnis von 1.5:1 bei 275°C begonnen. Die Temperatur wurde in Intervallen von 20°C erhöht, sobald ein stationärer Umsatz erreicht war. Bei beiden Katalysatoren mußten die Messungen bei 315°C wegen Verstopfung des Reaktors, deren Ursache Verkokung war, abgebrochen werden. Die Betriebsbedingungen und Aktivitätsdaten sind im Anhang in Tabelle A.1.1 für den als "PREC" bezeichneten Fällungskatalysator und in Tabelle A.1.2 für den als "SIN" bezeichneten Sinterkatalysator zusammengestellt. Die Produktverteilungen, ausgedrückt in integralen Selektivitäten $S_i = n_i U_i / U_{CO}$ (C-Atom-%), sind in den Abbildungen 6 und 7 für gleiche Betriebsbedingungen wiedergegeben. Vergleicht man die Aktivitäten beider Katalysatoren bei identischen Betriebsbedingungen, zeigt es sich, daß der Fällungskatalysator von beiden die geringere Aktivität besitzt. Er springt im Gegensatz zum Sinterkatalysator erst oberhalb von 275°C an und erreicht nur jeweils ein Viertel bis die Hälfte vom Umsatz des anderen Kontakts.

Eine Betrachtung der Produktverteilung anhand der Abbildungen 8 und 9 zeigt weitere Unterschiede. Am Fällungskatalysator werden verhältnismäßig viel

*) Die Messungen wurden freundlicherweise von Herrn Dipl.-Chem. W. Bresser durchgeführt.

Alkohole bis C_3 und Methan gebildet. Demgegenüber sind am Sinterkatalysator mehr Olefine im Produktspektrum vorhanden. Propanol trat in so geringen Mengen auf, daß es quantitativ nicht bestimmt werden konnte. Beiden Katalysatoren ist gemeinsam, daß bei $315^\circ C$ ein Ansteigen der Selektivitäten zu den kurzkettigen Produkten, insbesondere Methan, zu beobachten ist. Es werden im Integralreaktor für Butan und höhere Kohlenwasserstoffe mehr Paraffine als Olefine gebildet.

Wegen der höheren Selektivitäten von Äthen und Propen wurde für die weiteren Untersuchungen der Sinterkatalysator SIN eingesetzt.

Abbildung 5: Fällungskatalysator
 integrale Selektivitäten (Festbett)
 $P_{ges} = 4 \text{ bar}$ $P_{H_2} = 1.88 \text{ bar}$ $P_{CO} = 1.24 \text{ bar}$
 $RG = 500 \text{ h}^{-1}$

Olefin Paraffin Alkohol

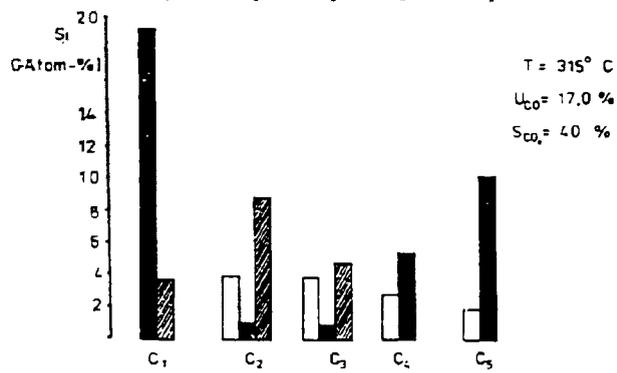
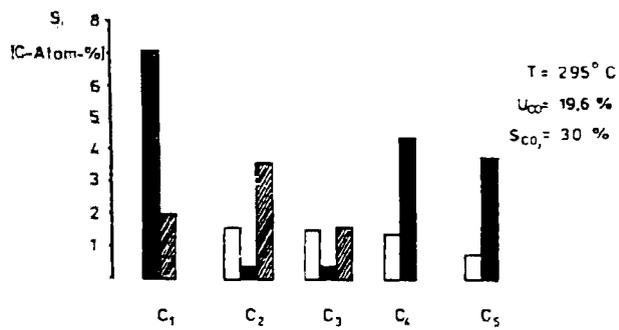


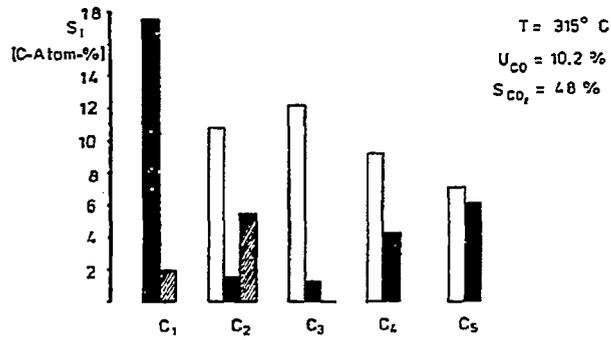
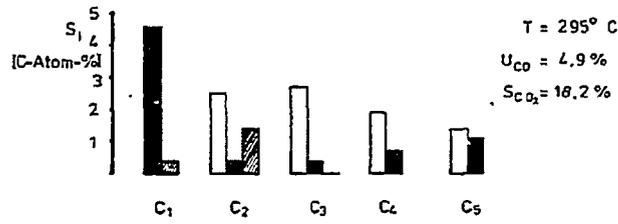
Abbildung 7: Sinterkatalysator

Integrale Selektivitäten (Festbett)

$P_{ges} = 4 \text{ bar}$ $P_{H_2} = 1,93 \text{ bar}$ $P_{CO} = 1,26 \text{ bar}$

$RG = 500 \text{ h}^{-1}$

□ Olefin ■ Paraffin ▨ Alkohol



5.2. Charakterisierung des verwendeten Katalysators

Der Sinterkatalysator, von dem jetzt nur noch die Rede sein wird, wurde in seiner Oberflächenstruktur genauer untersucht. Um die reaktionstechnischen Größen, die Auskunft über den Transporteinfluß geben, berechnen zu können, ist ein Studium der Oberflächen- und Porendaten unter Synthesebedingungen notwendig.

Eine vom Institut für Spektrochemie, Dortmund, durchgeführte Analyse ergab für diesen Kontakt die folgende Zusammensetzung:

	Mn	Fe	Zn	K	Cu	Si	Al
Massen-%	73.5	16.2	5.7	1.5	0.9	1.1	1.1

Das Grünkorn wurde in Form von Strangpreßlingen geliefert, die die folgenden Daten hatten:

Länge	: 6.3 ± 2.0 mm
Durchmesser	: 3.6 ± 0.14 mm
Durchmesser der volumengleichen Kugel	D_p : 4.8 mm
scheinbare Dichte	ρ : 2.172 g/cm ³
Schüttdichte	ρ : 1.49 g/cm ³

Die Struktur des reduzierten Katalysators und seine katalytischen Eigenschaften sind in Abhängigkeit von der angewendeten Vorbehandlung systematisch untersucht worden (74-76, 109-111). Für einen Katalysator, der die gleiche Vorbehandlung erfahren hatte, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurde, ergaben sich die in der Tabelle 4 zusammengestellten Daten.

Tabelle 4 : Strukturelle Daten des vorbehandelten Katalysators 109, 110)

Temperung : 300^o C, 20 h, Ar

Reduktion : 300^o C, 50 h, H₂

BET-Oberfläche	14.8 ± 2.2 m ² /g
Monoschichtkapazität (H ₂ -Adsorption)	(1.4 ± 0.3) 10 ¹⁴ Moleküle/cm ²
Oberflächenverteilung zwischen den Porenradien	
< 1.5 nm	5.5 ± 2.2 m ² /g
1.5 bis 50 nm	6.7 ± 0.4 m ² /g
50 bis 7500 nm	2.6 m ² /g
Porenvolumen zwischen den Porenradien	
1.5 bis 50 nm	0.017 cm ³ /g
50 bis 7500 nm	0.424 cm ³ /g
Mittlerer Porenradius zwischen den Porenradien	
0 bis 7500 nm	60 nm
1.5 bis 50 nm	4.6 nm
50 bis 7500 nm	326 nm

5.3. Verhalten des Reaktors

Nachdem der zu untersuchende Katalysator ausgewählt und charakterisiert ist, sind nun die Betriebsbedingungen festzulegen, bei denen die Kinetik der chemischen Umsetzung ohne Verfälschung durch andere Einflüsse gemessen werden kann.

Zunächst einmal sollen die Effekte überprüft werden, die durch Maßnahmen am Reaktor selbst zu kontrollieren sind. In einem ersten Schritt wird überprüft, ob der Reaktor selbst in Bezug auf die ablaufende Reaktion katalytisch inert ist. Dann ist zu prüfen, ob das Kreislaufverhältnis groß genug ist, um den Reaktor als idealen Rührkessel zu behandeln. Weiter ist zu kontrollieren, ob in dem die Katalysatorkörner umgebenden Gasfilm, dessen Dicke von der Geschwindigkeit des vorbeiströmenden Gases abhängt, Temperatur- und Konzentrationsgradienten auftreten. Die letzten beiden Punkte setzen eine Kenntnis der Strömungsgeschwindigkeiten durch die Schüttung voraus. Da diese nicht direkt meßbar ist, wird ihre Bestimmung vorher beschrieben.

5.3.1. Leerraumversuch

Um festzustellen, ob die Reaktion durch die Reaktorwand oder den Katalysatoreinsatz katalysiert wird, wurde ein Syntheseexperiment ohne Katalysator unter typischen Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Entsprechend der Standardvorbehandlung wurde der Reaktor 24 h bei 300° C mit Argon gespült und dann bei Atmosphärendruck und 301 ± 2° C mit 27.0 ± 1.7 NI/h Wasserstoff behandelt.

Die eigentliche Synthese wurde bei 290° C, einem Gesamtdruck von 8.5 bar und einem Wasserstoff/Kohlenmonoxid-Verhältnis von 2.75:1 betrieben. Die Bedingungen sind im einzelnen der Tabelle 5 zu entnehmen.

Die Konzentrationsunterschiede der Permanentgase zwischen Reaktorein- und -austritt liegen innerhalb der Genauigkeit des verwendeten Durchflußregel- und Analysensystems. Sie lassen keine eindeutige Aussage zu, ob tatsächlich

Umsatz stattgefunden hat. Diese läßt sich jedoch anhand der Bildung von Methan treffen. Der Umsatz von Kohlenmonoxid zu Methan wurde mit 0.014 % bestimmt. Er ist damit erheblich kleiner als der Fehler, mit dem die bei den kinetischen Messungen gewonnenen Umsatzdaten behaftet sind. Die katalytische Aktivität des Reaktormaterials kann somit vernachlässigt werden.

Tabelle 5 : Bedingungen und Ergebnisse des Leerraumversuchs
(Meßreihe 18)

Reaktionstemperatur	: $290 \pm 1^\circ \text{C}$	
Temperaturdifferenz zwischen oberem und unterem Thermoelement	: 2°C	
Gesamtdruck	: 8.5 bar	
Volumenstrom	: $74.4 \pm 1.1 \text{ Nl/h}$	
Rührerdrehzahl	: 1600 min^{-1}	
Gaskonzentrationen (Vol.-%)		
	Am Reaktoreingang	Am Reaktorausgang
H ₂	58.88 ± 0.11	59.11 ± 0.36
Ar	19.10 ± 0.06	19.38 ± 0.12
CO	22.01 ± 0.09	21.51 ± 0.28
CH ₄	0.012 ± 0.0005	0.015 ± 0.001
CO-Umsatz zu CH ₄	: 0.014 %	

5.3.2. Strömungsgeschwindigkeit durch die Schüttung

Wegen der kompakten Bauweise des Reaktors ist es nicht möglich, die Strömungsgeschwindigkeit des Gases durch das Katalysatorbett direkt zu messen. Aus den Kennlinien des eingebauten Impellers geht jedoch hervor, daß bei einer vorgegebenen Drehzahl auch der Druckabfall über die Schüttung festgelegt ist ¹¹²⁾. Es wurde daher, einem Vorschlag von Berty ⁸⁹⁾ folgend, der Druckabfall über den Katalysator innerhalb des Reaktors gemessen. Das Ergebnis findet sich in Abbildung 8 und Tabelle 6. Die Daten lassen sich durch den folgenden Ausdruck beschreiben

$$\Delta h_{AB} = K \left(\frac{n}{1000} \right)^m \quad (5-1)$$

Δh_{AB} : Vom Impeller erzeugter Staudruck (m Fluid)

n : Impellerdrehzahl (min^{-1})

$$K = 3.38 \pm 0.39$$

$$m = 1.79 \pm 0.17$$

In einem Glasrohr außerhalb des Reaktors, das den gleichen Querschnitt wie der Katalysatorrohr hat, wurde der Druckabfall über den verwendeten Katalysator in Abhängigkeit von der Gasgeschwindigkeit gemessen. Die Meßergebnisse sind in Abbildung 9 und Tabelle 7 dargestellt. Der Druckverlust über ein Festbett ist in weiten Bereichen durch die Lewa-Gleichung zu beschreiben ^{113, 114)}.

$$\frac{\Delta P}{\rho} = \Delta h = \frac{4 f_m}{\varphi^{3-n}} \frac{(1-\epsilon)^{3-n}}{\epsilon^3} \left(\frac{L}{D_p} \right) \frac{u^2}{2g} \quad (5-2)$$

Verwendet man in den betrachteten Fällen den gleichen Katalysator, so läßt sich die Gleichung (5-2) vereinfachen ⁸⁹⁾ zu

$$\Delta h_{\text{Kat}} = K' \frac{L}{D_p} \left(\frac{u^2}{2g} \right) = a u^2 \frac{L}{D_p} \quad (5-3)$$

Für die Konstante a in Gleichung (5-3) wurde ein Wert von $a = 3.77 \pm 0.25$ gefunden. Setzt man nun die rechten Seiten der Gleichungen (5-1) und (5-3) miteinander gleich, ergibt sich eine Beziehung für die Strömungsgeschwindigkeit des Gases in Abhängigkeit von der Drehzahl der Turbine

$$u = \sqrt{\frac{K (n/1000)^m}{a (L/D_p)}} = 0.95 \sqrt{\frac{(n/1000)^m}{(L/D_p)}} \quad (5-4)$$

Tabelle 6 : Kreislaufreaktor

Druckverlust über die Schüttung in Abhängigkeit von der Turbinendrehzahl

Katalysator : SiN, Gas : Ar, Temperatur : 22° C

P (bar)	6	10	10	8
L/D _p	5.0	5.0	3.13	3.13
U/min	Δp (m Fluid)			
1600				8.460
1700	8.874	8.422	9.126	9.250
1800	9.375	8.964	9.987	10.302
1900	10.177	9.505	10.829	11.280
2000	10.829	9.975	12.032	12.271
2100	12.383	11.491	13.144	13.912
2200	13.636			15.341

Tabelle 7 : Messung des Druckabfalls über die Katalysatorschüttung

Länge der Schüttung L : 336 mm

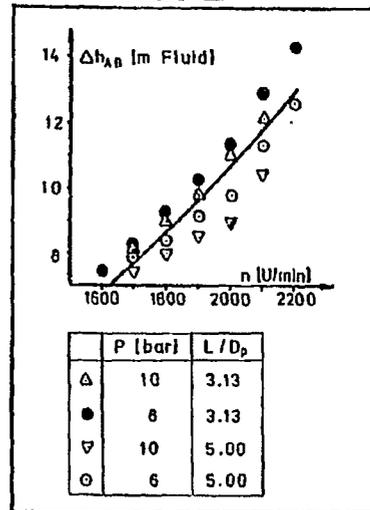
L/D_p : 70

Querschnitt der Schüttung : 20.2 cm²

P_{atm} = 743.5 Torr T = 21.5° C

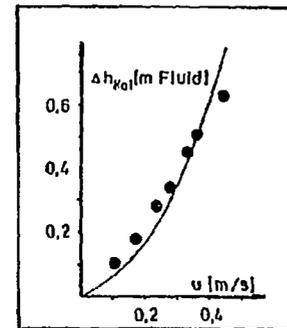
Δp (mm H ₂ O)	$\frac{\Delta h_{Kat}}{(L/D_p)}$ (m Fluid)	\dot{V} (m ³ /h)	u (m/s)	u^2 (cm ² /s ²)
8	0.097	0.755	0.104	0.0108
15	0.182	1.246	0.171	0.0293
23	0.279	1.672	0.230	0.0528
28	0.340	1.992	0.274	0.0751
37	0.449	2.363	0.325	0.105
41.5	0.504	2.596	0.357	0.127
52	0.631	3.205	0.441	0.194

Abbildung 8



Reaktor: Druckabfall über die Schüttung in Abhängigkeit
 * Impellerdrehzahl, Gas: Argon, Temperatur: 22°C

Abbildung 9



Druckverlust über die Schüttung, Δh_{vel} , in
 Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit u , bezogen auf $L/D_p = 1$

5.3.3. Kreislaufverhältnis

Die Rechnungen zur Größe der Transporteinflüsse sollen in diesem und in den folgenden Abschnitten beispielhaft an einem Betriebspunkt vorgeführt werden. Es wurde der Punkt 1 aus der Meßreihe 5 gewählt (vergleiche Tabelle A.1.3). Dieser Meßpunkt wurde bei hoher Temperatur (295°C) und hohem CO-Umsatz ($U_{\text{CO}} : 86\%$) gemessen. In der Tabelle 8 sind die benötigten Betriebsdaten zusammengestellt.

Für diesen Punkt ergibt sich aus Abbildung 8 und Tabelle 6 in Verbindung mit Gleichung (5-3) eine lineare Strömungsgeschwindigkeit

$$u = 0,61 \text{ m/s} ,$$

bezogen auf den freien Querschnitt. Der durch das Bett gehende Volumenstrom beträgt unter Reaktionsbedingungen

$$\dot{V} = 4432 \text{ l/h} .$$

Damit das Kreislaufverhältnis nicht unter den Grenzwert von 20 sinkt, darf der eintretende Gasstrom $211 \text{ l/h} \approx 807 \text{ ml/h}$ nicht überschreiten. Bei dem tatsächlichen Eingangsvolumenstrom $\dot{V}^0 = 19,6 \text{ ml/h}$ beträgt das Kreislaufverhältnis 864. Unter diesen Bedingungen werden bei einem einmaligen Durchgang durch den Kontakt $0,03\%$ CO umgesetzt. Das Reaktorbett ist als gradientenfrei anzusehen.

5.3.4. Stoff- und Wärmetransport zwischen den Phasen

Es wird nun rechnerisch, und wenn notwendig, experimentell überprüft, ob der Stofftransport zwischen dem strömenden Gas und der äußeren Katalysatoroberfläche die beobachteten Umsetzungsgeschwindigkeiten beeinflusst.

Die für die folgenden Überlegungen benötigten Stoffdaten der reinen Komponenten, das sind Dichten, Viskositäten, Diffusionskoeffizienten und

Wärmekapazitäten, wurden der Literatur (115-118) entnommen und nach bekannten Beziehungen (119-121) für das betrachtete Gasgemisch berechnet. Die so ermittelten Daten sowie die verwendeten Kennzahlen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8 : Betriebsbedingungen am betrachteten Meßpunkt.
(Meßreihe 5, Nr. 1)

Katalysatormasse	m_{Kat}	58.41 g
Schütthöhe	L	19 mm
	L/D	4.04
Eingangsvolumenstrom	\dot{V}_0	19.6 ± 0.4 NI/h
CO-Umsatz	U_{CO}	85.6 %
Verbrauchsgeschwindigkeit von CO	r_{CO}	4.09 mol/h g_{Kat}
Temperatur	T	298° C ≡ 571 K
Gesamtdruck	P_{ges}	8 bar
Partialdrücke von CO	P_{CO}	0.56 bar
H ₂	P_{H}	3.64 bar
Ar	P_{Ar}	2.53 bar
CO ₂	P_{CO_2}	1.16 bar
CH ₄	P_{CH_4}	0.13 bar
Eingangspartialdrücke von CO	P_{CO}	2.55 bar
H ₂	P_{H}	3.80 bar
Ar	P_{Ar}	1.63 bar
Porosität des Bettes	ϵ	0.31
Porosität des Katalysators	ϵ_{Kat}	0.20

Tabelle 9 : Stoffdaten und Kennzahlen für den Betriebspunkt von Tabelle 8.

Viskosität des Gasgemisches	μ	$0.8 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm s}$
Dichte des Gasgemisches	M	$3.64 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$
Diffusionskoeffizient für CO	$D_{\text{CO},M}$	$0.081 \text{ cm}^2/\text{s}$
Diffusionskoeffizient für H ₂	$D_{\text{H}_2,M}$	$0.399 \text{ cm}^2/\text{s}$
Colburn-Koeffizient für den Stofftransport	j_D	0.0871
Colburn-Koeffizient für den Wärmetransport	j_H	0.0937
Reynolds-Zahl	Re	1330
Prandtl-Zahl	Pr	0.71
Stoffübergangszahl für CO (mol/sec cm ² bar)	k_G	$2.4 \cdot 10^{-2}$
Stoffübergangszahl für H ₂ (mol/sec cm ² bar)	k_G	$2.0 \cdot 10^{-2}$
molare Gasbelastung (mol/s cm ²)	G_M	$1.35 \cdot 10^{-2}$

Die Stoffübergangszahl k_G , definiert durch die Beziehung

$$N = k_G (P_{1,G} - P_{1,S}) \quad (5-5)$$

kann auf bekannte Weise aus dem Colburn-Koeffizienten für den Stofftransport

$$j_D = \frac{k_G P_1}{G_M} Sc^{2/3} \quad (5-6)$$

ermittelt werden ¹²³⁾. Der Zahlenwert für j_D wurde nach der empirischen ¹²⁴⁾ Beziehung

$$j_D = \frac{0.357}{Re} \quad (5-7)$$

erhalten. Der aus Gleichung (5-6) und (5-7) bestimmte Wert für k_G ist für die beiden Schlüsselkomponenten CO und H₂ in Tabelle 14 zu finden.

Analog zur Stoffübergangszahl wurde die Wärmeübergangszahl h_m aus

$$j_H = \frac{h_m}{c_p G_M} Pr^{2/3} \quad (5-8)$$

berechnet. Der aktuelle Wert für j_H wurde nach Sen Gupta und Thodos mit

$$j_H = 1.076 j_D \quad (5-9)$$

angesetzt ¹²⁶⁾. Der Wert für die Prandtl-Zahl Pr wurde direkt der Literatur entnommen ¹²⁵⁾.

Ob der Stofftransport durch den das Katalysatorkorn umgebenden Gasfilm vernachlässigt werden kann, wurde anhand eines Kriteriums von Mears abgeschätzt ¹²⁷⁾. Die Filmdiffusion braucht dann nicht berücksichtigt zu werden, wenn die Ungleichung

$$\frac{R T}{P_i} \frac{\rho_{Kat} r_{CO}}{k_G} \frac{D_D}{2} < \frac{0.15}{n} \quad (5-10)$$

erfüllt ist. Mit den hier verwendeten Daten ergibt sich für die linke Seite von (5-10) ein Wert von 0.37. Da die Reaktionsordnung $n = 1$ ist, kann ein Transportwiderstand durch den Film rechnerisch nicht ausgeschlossen werden und muß experimentell überprüft werden.

Dies geschieht beim Berty-Reaktor durch eine Änderung der Impellerdrehzahl. Damit ändert sich die Gasgeschwindigkeit durch die Schüttung und die Dicke des den Katalysator umgebenden Grenzfilms.

Die Turbinenzahl wurde an zwei Betriebspunkten auf 900 bzw. 1500 U/min eingestellt. Die in Tabelle A.1.57 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten innerhalb des experimentellen Fehlers unabhängig von der Drehzahl sind. Die Strömungsgeschwindigkeit hat also auf die Umsetzungsgeschwindigkeit keinen Einfluß. Daher kann ein Konzentrationsgradient in dem das Katalysatorkorn umgebenden Gasfilm für

Besondere Aufmerksamkeit ist dem Temperaturgradienten über den Gasfilm zu widmen. Wegen des schlechten Wärmeübergangs vom Korn zum Gas darf er nicht immer vernachlässigt werden ¹²⁸⁾. Er braucht dann nicht in Betracht gezogen zu werden, wenn die folgende Beziehung von Mears ¹²⁷⁾ erfüllt ist

$$\frac{\Delta H D_p r_{CO} \rho_{Kat}}{2 h_m T_G} < 0.15 \frac{R T_G}{E_a} \quad (5-11)$$

Im konkreten Fall ergibt sich $10^{-4} < 7 \cdot 10^{-3}$, so daß ein Temperaturgradient über den Gasfilm nicht berücksichtigt zu werden braucht.

5.4. Transportvorgänge im Korn

Die Frage einer Transportlimitierung der Synthesereaktion soll rechnerisch überprüft werden. Drei mögliche Situationen im Inneren des Katalysatorpellets sind zu unterscheiden:

- Die innere Oberfläche des Katalysators ist direkt der Gasphase ausgesetzt;
- die katalytisch wirksame innere Oberfläche ist mit einem Film hochsiedender Kohlenwasserstoffe bedeckt;
- die Katalysatorporen sind vollständig mit flüssigem Wachs gefüllt.

Eine ähnliche Vielfalt eröffnet sich bei einer Betrachtung der Transportprozesse in den Poren. Neben der Gas- und Knudsen-Diffusion sowie der Diffusion in einer Flüssigkeit sind zusätzlich denkbar

- Konvektion, da die Reaktion unter Molzahlverkleinerung abläuft;
- Konvektion aufgrund von Siedevorgängen im Wachs;
- Oberflächendiffusion.

Für eine Abschätzung der Transportlimitierung sollen zwei Extremfälle betrachtet werden. Im ersten wird davon ausgegangen, daß außer dem Adsorbat nur gasförmige Moleküle in den Poren vorhanden sind. Die Transportmechanismen seien Gasdiffusion sowie möglicherweise Knudsendiffusion. Dieser Zustand ist zu Beginn eines Experiments gegeben, wenn noch keine Produkte gebildet worden sind. Im zweiten Fall seien die Poren mit hochsiedenden Reaktionsprodukten gefüllt. Dann ist die Diffusion des in diesem flüssigen Wachs gelösten Gases zu betrachten.

Als Transportprozesse werden nur Gas-, Knudsen- und Diffusion in der Flüssigkeit berücksichtigt. Die anderen Prozesse laufen parallel hierzu ab und würden die Transportgeschwindigkeit erhöhen.

5.4.1. Wärmetransport im Korn

Der Kürze halber soll zuerst geprüft werden, ob im Katalysator ein Temperaturgradient existiert. Dieser ist dann vernachlässigbar klein, wenn die Bedingung

$$\Delta H r_{\text{CO}} \rho_{\text{Kat}} \frac{1}{T_c} \frac{D_p^2}{4 \lambda} < \frac{3}{4} \frac{R T_G}{E_a} \quad (5-12)$$

gilt (29). Mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 104 \text{ kJ/mol}$, wie sie weiter unten für die Verbrauchsgeschwindigkeit von CO bestimmt wurde, nimmt das Kriterium (5-12) im betrachteten Fall die Zahlenwerte

$$2.97 \cdot 10^{-5} < 3.4 \cdot 10^{-2}$$

an. Damit kann das Pellet als isotherm angesehen werden.

5.4.2. Porendiffusion

In diesem Abschnitt soll rechnerisch überprüft werden, ob unter den Reaktionsbedingungen der Tabelle 13 die Diffusionsvorgänge in den Poren des Katalysators einen Effekt auf die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten haben.

Wie weiter unten gezeigt wird, läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Synthese im Bereich bis 10 bar gut durch den folgenden Ansatz beschreiben

$$r_{\text{CO}} = k P_{\text{H}_2} \quad (5-13)$$

Es wird daher im folgenden davon ausgegangen, daß die Reaktion in Bezug auf Wasserstoff 1. Ordnung ist und daß nur der Transport dieser Komponente zu betrachten ist. (Setzt man Kohlenmonoxid als Schlüsselkomponente an, kommt man zu den gleichen Aussagen).

5.4.2.1. Diffusion in wachsfreien Poren

Der Diffusionskoeffizient von Wasserstoff in dem Gasgemisch ist

$$D_{\text{H}_2, \text{M}} = 0.339 \text{ cm}^2/\text{s} .$$

Unter den betrachteten Bedingungen liegt für den hier untersuchten Katalysator mit einem mittleren Porenradius von

$$\bar{r}_p = 60 \text{ nm}$$

keine Knusenddiffusion vor.

Der effektive Diffusionskoeffizient wird über

$$D_{i, \text{eff}} = \frac{\epsilon_{\text{Kat}}}{\chi} D_{i, \text{M}} \quad (5-14)$$

bestimmt. Im vorliegenden Fall erhält man mit einem Labyrinthfaktor $\chi = 4$ ¹³¹⁾

$$D_{H_2, \text{eff}} = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Das Weisz-Prater-Kriterium ^{132, 133)}, in das außer dem Diffusionskoeffizienten nur gemessene Größen eingehen, lautet für den Fall, daß Diffusionshemmung vorliegt

$$\phi = \frac{(3L)^2}{D_{i, \text{eff}}} \left(\frac{R}{P_i} r_{CO} \rho_{\text{Kat}} \right) < 1 \quad (5-15)$$

Mit $\phi = 6.3 \cdot 10^{-2}$ ist die Hypothese, daß Diffusionshemmung vorliegt, nicht bestätigt.

Für den Fall einer Reaktion 1. Ordnung wird der Thiele-Modulus wie folgt definiert ¹³⁴⁾

$$\psi = L \sqrt{\frac{k_s}{D_{\text{eff}}}}. \quad (5-16)$$

Dabei wird die auf die spezifische Oberfläche bezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_s verwendet, die wegen Gl. (5-13) so

$$k_s = \frac{1}{S} \cdot \frac{r_{CO}}{P_{H_2}} R T \quad (5-17)$$

bestimmt wird.

Für die behandelten Bedingungen sind $k_s = 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ und $L = 0.09 \text{ cm}$, so daß $\psi = 2.5 \cdot 10^{-4}$ wird.

Damit kann der Porennutzungsgrad

$$\eta = \frac{\text{tats. } r_{CO}}{r_{CO}} \quad (5-18)$$

zu $\eta = 1$ berechnet werden.

Nach den verwendeten Kriterien ist für den ersten der beiden erwähnten Grenzfälle eine Diffusionshemmung in den Poren auszuschließen.

5.4.2.2. Diffusion in wachsgefüllten Poren

Die Berechnungen der einzelnen Größen erfolgen in diesem Fall analog zum vorhergehenden Abschnitt. Die Diffusionskoeffizienten im flüssigen Wachs wurden von Anderson und Hofer⁸⁶⁾ übernommen

$$D_{H_2} = 1.9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s} .$$

Mit Gleichung (5-14) erhält man als effektiven Diffusionskoeffizienten

$$D_{H_2, \text{eff}} = 9.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} .$$

Damit erhält man einen Wert von

$$\phi = 11.3$$

für das Weisz-Prater-Kriterium. Das bedeutet, daß für den Fall vollständig mit Wachs gefüllter Poren mit Diffusionshemmung zu rechnen ist.

Da a priori zwischen den beiden behandelten Extremfällen nicht zu unterscheiden ist und daher auch die Frage der Porosdiffusion so nicht entschieden werden kann, ist eine mögliche Transportlimitierung der Reaktion experimentell zu überprüfen.

5.5. Experimentelle Tests auf Porendiffusion

Die berechneten Kriterien lassen für den Fall, daß Diffusion in einer vollständig mit hochsiedenden Kohlenwasserstoffen gefüllten Pore angenommen wird, eine eindeutige Aussage über das Nicht-Vorhandensein von Porendiffusion nicht zu.

Die Frage, ob eine Transportlimitierung vorliegt oder nicht, wurde daher experimentell überprüft. Dabei wurden zwei Methoden benutzt:

- Erhöhen des Gesamtdrucks bei konstanten Partialdrücken;
- Variation des Korndurchmessers.

5.5.1. Abhängigkeit vom Gesamtdruck

Der Koeffizient der Gasdiffusion ist umgekehrt proportional dem Gesamtdruck. Wird die Reaktion durch Porendiffusion in der Gasphase gehemmt, sollte daher eine Erhöhung des Gesamtdruckes bei gleichzeitiger Konstanthaltung der Partialdrücke der Ausgangsstoffe zu einer Verminderung der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit führen.

Es wurde daher bei 255°C und $P_{\text{CO}}=1.5$ bar und $P_{\text{H}_2} = 2.4$ bar der Gesamtdruck auf 8 bar (Meßreihe 9; Nr. 2, Nr. 4) und auf 5 bar (Meßreihe 9; Nr. 6, Nr. 8) eingestellt. Wie die Tabelle A.1.58 zeigt, wird der erwartete Effekt nicht beobachtet.

Es zeigt sich im Gegenteil bei Kohlenmonoxid eine starke Zunahme der Verbrauchsgeschwindigkeit mit ansteigendem Gesamtdruck, von

$$r_{\text{CO}} = (0.8 \pm 0.25) 10^{-3} \text{ mol/h } g_{\text{Kat}} \quad (P_{\text{ges}} = 5 \text{ bar})$$

auf

Dieser Anstieg ist bei Methan mit

$$r_{\text{CH}_4} = (5.2 \pm 0.5) 10^{-5} \text{ mol/h g}_{\text{Kat}} \quad (P_{\text{ges}}: 5 \text{ bar})$$

und

$$r_{\text{CH}_4} = (7.6 \pm 1.2) 10^{-5} \text{ mol/h g}_{\text{Kat}} \quad (P_{\text{ges}}: 8 \text{ bar})$$

nicht mehr so ausgeprägt. Bei Äthylen und Propylen ist eine eindeutige Abhängigkeit vom Gesamtdruck nicht mehr zu erkennen.

Der Anstieg bei CO und CH_4 mit zunehmendem Gesamtdruck kann nicht durch erhöhte Konzentration von CO oder H_2 in flüssigem Wachs erklärt werden, da die Partialdrücke und dementsprechend auch die Konzentration in der Lösung bei dem Experiment konstant gehalten werden.

Um das bisherige Ergebnis zu überprüfen, wurde in einer nach den Methoden der Statistischen Versuchsplanung angelegten Meßreihe neben dem Kohlenmonoxid- und dem Wasserstoffpartialdruck auch der Einfluß des Gesamtdrucks auf die Reaktionsgeschwindigkeiten untersucht (Meßreihe 16, Tabellen A.1.36 - A.1.38). Diese Messungen werden im einzelnen weiter unten diskutiert. Ein Teilergebnis soll jedoch vorab erwähnt werden. Im untersuchten Bereich, $T = 225^\circ \text{C}$, 10 bar als oberes und 7 bar als unteres Niveau für den Gesamtdruck, konnte auf einem Signifikanzniveau von 90 % eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten vom Gesamtdruck nicht festgestellt werden.

Nach diesen Ergebnissen liegt Hemmung durch Gasdiffusion in den Poren bei 225°C nicht vor.

5.5.2. Abhängigkeit vom Korndurchmesser

Eine weitere Methode, Diffusionslimitierung nachzuweisen, ist die Variation der Korngröße. Liegt Transporthemmung in den Poren vor, sollte die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmendem Korndurchmesser zunehmen.

Die Korngröße wurde bei einer Temperatur von 305° C variiert. Um eine rasche Verkokung des Katalysators zu verhindern, wurde mit einem hohen Wasserstoffüberschuß gearbeitet.

Die folgenden Katalysatoren wurden eingesetzt:

- der ursprüngliche Katalysator (Meßreihe 13, Tabellen A.1.27 - A.1.29),
- eine zerkleinerte und gesiebte Fraktion mit Korndurchmessern von 1.4. bis 0.7 mm (Meßreihe 14, Tabellen A.1.30 - A.1.32),
- eine Fraktion mit Korndurchmessern von 0.16 bis 0.25 mm (Meßreihe 15, Tabellen A.1.33 - A.1.35).

Alle drei Meßreihen mußten nach kurzer Zeit wegen starker Desaktivierung abgebrochen werden. Ursache hierfür sind die hohen Synthesetemperaturen, die die Desaktivierung begünstigen.

Das in Tabelle A.1.59 und Abbildung 12 dargestellte Ergebnis entspricht nicht dem erwarteten Verhalten. Für den Vergleich der Katalysatoren mit verschiedenem Durchmesser wird der Betriebspunkt mit $T = 305^{\circ} \text{C}$, $P_{\text{CO}} = 0.9 \text{ bar}$ und $P_{\text{H}_2} = 5.9 \text{ bar}$ gewählt.

Für die Verbrauchsgeschwindigkeit von CO wird ein Minimum bei einem mittleren Korndurchmesser $D_p = 1 \text{ mm}$

$r_{\text{CO}} = 6.56 \cdot 10^{-3} \text{ mol/h g}_{\text{Kat}}$ ($D_p = 1.4 - 0.7 \text{ mm}$)
gemessen.

Während für das unzerkleinerte Korn

$$r_{\text{CO}} = 18.89 \cdot 10^{-3} \text{ mol/h g}_{\text{Kat}} \quad (D_p = 4.8 \text{ mm})$$

gefunden wird, beträgt der entsprechende Wert für einen Durchmesser:
 $D_p = 0.16 - 0.25 \text{ mm}$

$$r_{\text{CO}} = 16.12 \cdot 10^{-3} \text{ mol/h g}_{\text{Kat}}$$

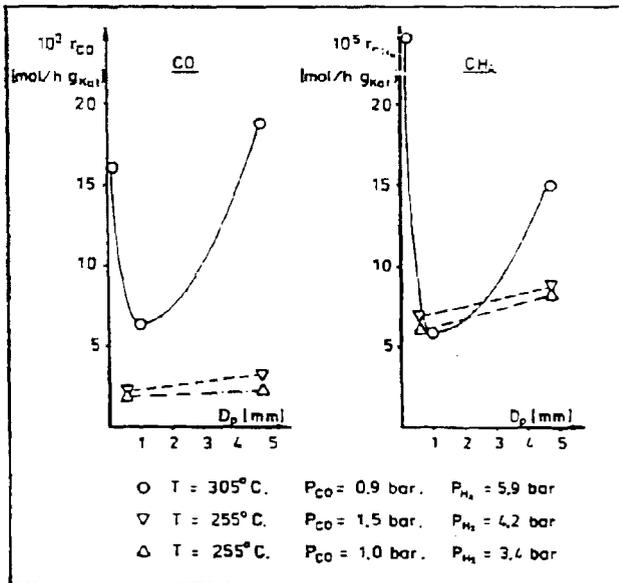


Abbildung 10: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten vom Durchmesser des Katalysatorkorns

Bei den Kohlenwasserstoffen ist ebenfalls ein Minimum der Bildungsgeschwindigkeiten bei einem Katalysatorkorn mit $D_p = 1.4 - 0.7$ mm zu beobachten. Beim Vergleich vom größten zum kleinsten Korn ist jedoch ein leichtes Ansteigen zu erkennen. Die Verhältnisse der Kohlenwasserstoffe untereinander sind vom Kornradius unabhängig. Eine Ausnahme bildet Methan, das beim kleinsten betrachteten Radius überproportional synthetisiert wird.

Daß die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Kornradius abfällt, war zu erwarten. Daß bei weiter zunehmendem Kornradius auch die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit wieder zunimmt, konnte zum Zeitpunkt des Experiments nicht erklärt werden. Die Messungen wurden daher verworfen und die Korngröße erneut, jedoch bei niedrigerer Temperatur (siehe weiter unten) verändert.

Vor kurzem ist jedoch gezeigt worden, daß eine scheinbare Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Transportvorgänge auftreten kann, wenn sich bei einer Hougen-Watson-Kinetik die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Komponenten stark unterscheiden, wie dies für CO und H₂ zutrifft¹³⁷). Dieser Effekt wird weiter unten in Zusammenhang mit der Kinetik diskutiert. Es soll hier vorab festgehalten werden, daß die Synthesereaktion bei 305° C transportkontrolliert ist, wie das Experiment zeigt.

Es wurde nun bei einer Temperatur von 255° C überprüft, ob eine Transportlimitierung der Reaktion vorliegt. Bei möglichst gleichen Bedingungen wurden folgende Kontakte untersucht:

- das Originalkorn (Meßreihe 20, Tabellen A.1.45 - A.1.47),
- eine zerkleinerte und ungesiebte Fraktion mit einem Durchmesser von 0.5 bis 0.71 mm (Meßreihe 21, Tabellen A.1.48 - A.1.50).

Die Ergebnisse sind ebenfalls in der Tabelle A.1.59 und der Abbildung 12 wiedergegeben.

Bei dem zerkleinerten Korn mit $D_p = 0.6$ mm zeigt eine Verdoppelung des Gesamtdrucks bei konstanten Partialdrücken, daß eine Variation des Gesamtdrucks keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

Die experimentellen Tests auf Porendiffusion zeigen übereinstimmend, daß bei 255° C eine Limitierung durch Porendiffusion auszuschließen ist.

Bei 305° C werden unerwartete Effekte beobachtet, die auf Transporteinflüsse hinweisen. Dieses wird in Zusammenhang mit der Kinetik weiter unten ausführlich abgehandelt.

Auf Grund dieser Ergebnisse werden die kinetischen Messungen bei 255° C durchgeführt.

5.6. Langzeitverhalten des Katalysators

Um Aufschluß über das Verhalten des Katalysators bei langen Standzeiten zu erhalten, wurde eine Messung bei 255° C und 8 bar sowie einem mittleren CO-Umsatz von 30 % durchgeführt. Die Synthese wurde mit einer konstanten Gaszusammensetzung am Reaktoreingang, dem Gasgemisch A, betrieben. Nachts, im unbeaufsichtigten Betrieb, wurde der Reaktor auf Reaktionstemperatur unter Argon gehalten.

Die Bedingungen und Ergebnisse dieser Meßreihe 6 sind in den Tabellen A.1.6 - A.1.8 aufgelistet.

Um den gewünschten CO-Umsatz zu erzielen, wurde eine Raumgeschwindigkeit von 800 h⁻¹ eingestellt. Bei $U_{CO} = 35\%$ sind die Konzentrationsdifferenzen zwischen Frisch- und Produktgas groß genug, um den Meßfehler bei der Bestimmung der Verbrauchsgeschwindigkeit von CO auf 10 % zu halten. Nach 138 h wurde die Temperatur auf 205° C erhöht, um Aussagen über die Aktivierungsenergie im desaktivierten Zustand machen zu können.

Die Reaktionsgeschwindigkeit von CO, die im folgenden als Maß für die Aktivität des Katalysators gelten soll, fiel kontinuierlich mit der Betriebszeit. Dabei sind, wie die Abbildung 11 zeigt, deutlich zwei verschiedene Bereiche zu unterscheiden. Ein Anfangsbereich mit schwachem Aktivitätsverlust dauert bis zu einer Betriebszeit von 73 h. Danach schließt sich ein Bereich an, in dem die Aktivitätsabnahme pro Zeiteinheit um einen Faktor 5 größer ist als im vorhergehenden Zeitraum. Betrachtet man die Bildungsgeschwindigkeit von Methan, so ist diese während der ersten 73 h konstant, um dann nach dieser Phase konstanter Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls abzufallen, jedoch mit einer wesentlich geringeren Steigung als die Reaktionsgeschwindigkeit von CO.

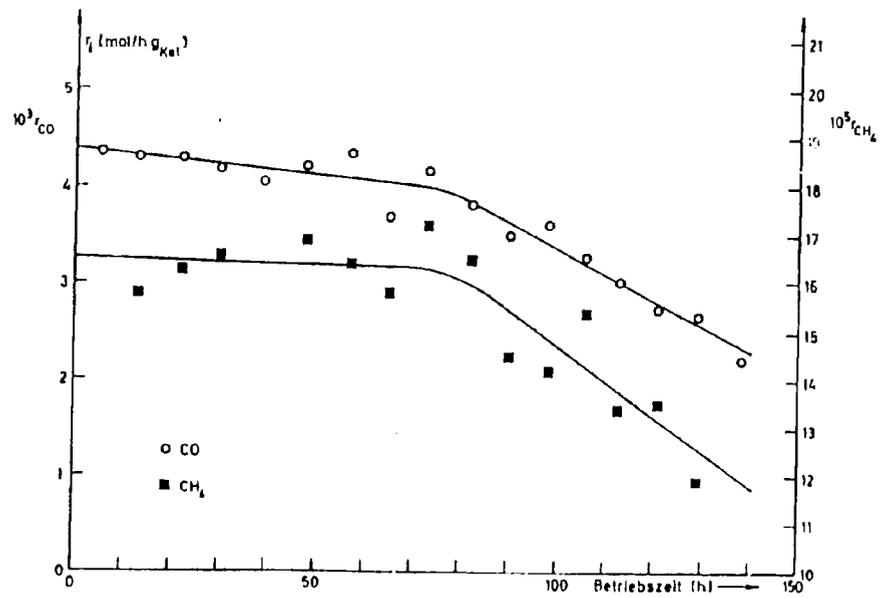


Abb. 11: Langzeilverhalten des Katalysators (Meßreihe 6)

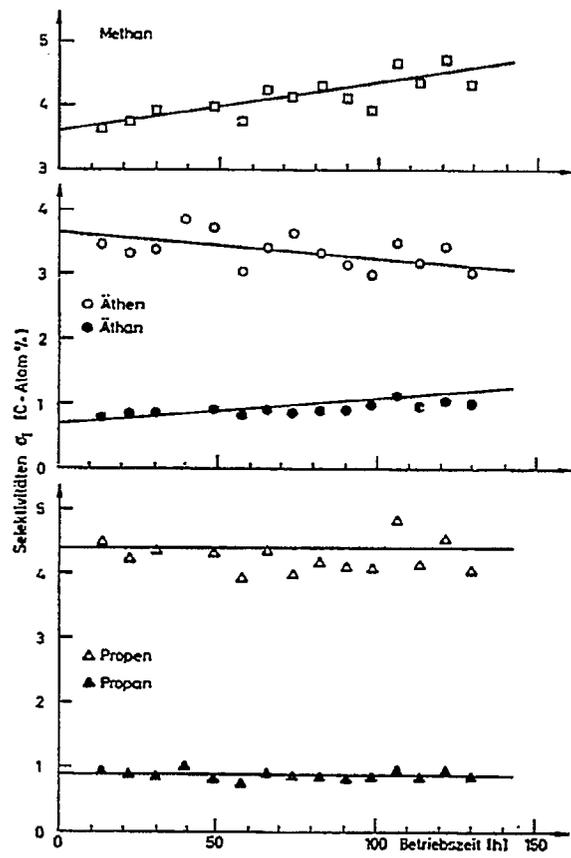


Abb.12: Langzeitverhalten des Katalysators (Meßreihe 6)

Betrachtet man das zeitliche Verhalten der Produkte, so ergeben sich interessante Details. Eine genauere Untersuchung der Selektivitäten von Äthylen und Äthan (vgl. Abbildung 12) zeigt, daß die Summe der gebildeten C_2 -Kohlenwasserstoffe während der Versuchszeit immer konstant ist. Die Bildung der C_2 -Kohlenwasserstoffe verläuft immer im gleichen Verhältnis wie der Verbrauch von Kohlenmonoxid und unterliegt im gleichen Maße wie dieser der Desaktivierung. Die Selektivitäten von Äthylen und Äthan ändern sich, das Olefin nimmt ab, während das Paraffin zunimmt. Die Tabelle A.1.7 zeigt, daß die Bildungsgeschwindigkeit von Äthan während der ganzen Versuchsdauer konstant bleibt. Der Hydrierschritt unterliegt also nicht der Desaktivierung. Bei der Diskussion der möglichen Desaktivierungsmechanismen wird darauf noch eingegangen.

Ein weiterer Langzeitversuch diente folgenden Fragen:

1. Stellt sich nach dem Abfall der Aktivität nach den ersten 100 Betriebsstunden erneut ein Bereich konstanter, wenn auch niedrigerer Aktivität ein?
2. Ist der Aktivitätsverlust möglicherweise damit zu erklären, daß die in der Synthese gebildeten sauerstoffhaltigen Produkte einzelne katalytisch wirksame Komponenten, etwa Promotoren, aus der Oberfläche des Kontakts herauslösen?

Nach der Vorbehandlung wurde dieser Langzeitversuch, Meßreihe 17 (Tabellen A.1.39 - A.1.41) bei $255^{\circ}C$, einem Gesamtdruck von 8.5 bar und $P_{CO} = 1.65$ bar sowie $P_{H_2} = 4.25$ bar im Reaktor begonnen. Um einen CO-Umsatz von 35 % zu erreichen, wurde die Temperatur nach 21 h auf $290^{\circ}C$ erhöht.

Der Verlauf der Katalysatoraktivität ist in Abbildung 13 dargestellt. Durch Mischen der drei Gase CO, H_2 und Ar wurde versucht, die Partialdrücke im Reaktor konstant zu halten.

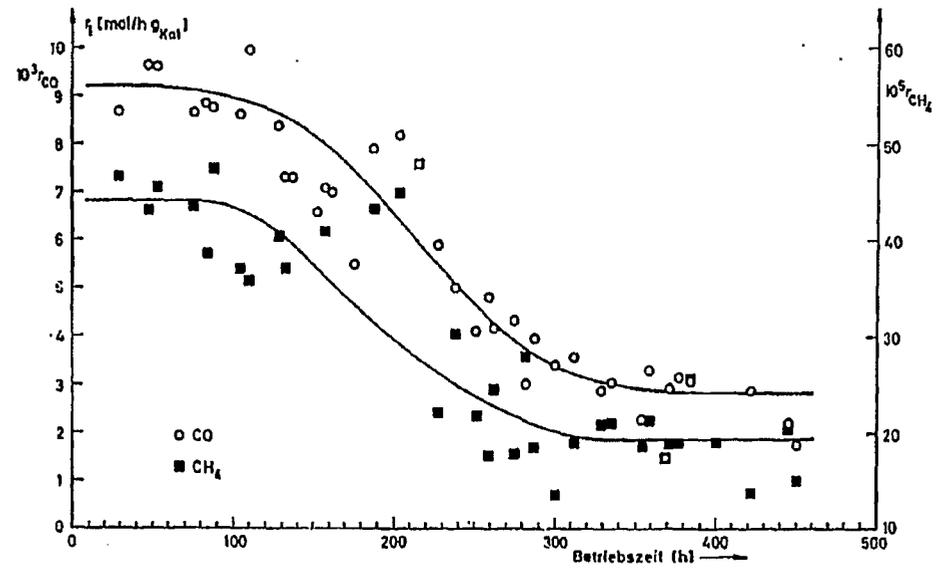


Abb.13: Langzeitverhalten des Katalysators (Meßreihe 17)

Die Verbrauchsgeschwindigkeit von CO fällt von einem Anfangswert

$$r_{\text{CO}} = 9.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/h g}_{\text{Kat}}$$

nach 150 h ab und erreicht dann bei 300 Betriebsstunden ein konstantes Niveau mit

$$r_{\text{CO}} = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/h g}_{\text{Kat}}$$

Die Bildungsgeschwindigkeiten der Kohlenwasserstoffe verlaufen ähnlich. Eine exakte Beschreibung ist jedoch wegen unbefriedigender Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse schwierig.

Eine mögliche Erklärung für den Aktivitätsabfall bei etwa 100 h wäre, daß erst zu diesem Zeitpunkt die Poren vollständig mit Wachs gefüllt sind und die Diffusion durch das Wachs die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten erniedrigt. Es wurde eine Probe eines Katalysators aus der Meßreihe 9, der mit 55 h eine Standzeit hatte, die unter dieser Grenze lag, bei 0.2 Torr im 350 - 400° C heißen Luftbad trocken destilliert. Bei einer Kopftemperatur von 94 - 101° C ging weißes bis hellgelbes Wachs über. Auf das wachsfreie Korn bezogen, ergab die destillierte Menge 0.47 g Wachs/g Katalysator. Vergleicht man diese Menge mit dem Porenvolumen von 0.44 cm³/(g Katalysator) (Tabelle 9), so kommt man zu dem Schluß, daß bereits nach dieser Betriebszeit die Poren vollständig mit Wachs gefüllt sind.

Damit scheidet die Erklärung aus, daß der Aktivitätsabfall durch die Füllung der Poren mit Wachs erfolgt.

Eine andere Erklärung könnte darin gesucht werden, daß durch sauerstoffhaltige Verbindungen, die während der Synthese entstehen, bestimmte Spezies, beispielsweise Promotoren, aus der Katalysatoroberfläche herausgelöst werden.

Im Reaktionswasser wurden Kupfer und Eisen nachchemisch nachgewiesen. Ihren Ursprung dürfte allerdings im Material der Rohrleitungen hinter dem Reaktor zu finden sein. Die wässrige Produktphase wurde mithilfe der Atomabsorptionsspektroskopie auf Mangan, Zink und Kalium untersucht^{•)}. Die nachgewiesenen Konzentrationen von $10 \mu\text{g}/(\text{g Reaktionswasser})$ sind jedoch gegenüber den im Katalysator enthaltenen Mengen so gering, daß auch obige Deutungsmöglichkeit ausscheidet.

Der Verlauf der Selektivitäten und Bildungsgeschwindigkeiten der Produkte mit der Standzeit läßt erkennen, daß nicht alle Reaktionsschritte im gleichen Maße der Desaktivierung unterliegen. Der CO -Verbrauch und die Bildung der Kohlenwasserstoffe mit mehr als zwei C-Atomen nimmt mit der Zeit stark ab. Der Aktivitätsabfall der Methanisierung ist wesentlich geringer, was sich in einer Zunahme der Methanselektivität ausdrückt. Nicht der Desaktivierung unterworfen ist die Hydrierung zum Äthan.

•) Diese Analysen wurden freundlicherweise in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Jackwerth durchgeführt.

Diese Ergebnisse zeigen, daß insbesondere der Kettenwachstumsschritt der Desaktivierung unterliegt. Dieses läßt sich daraus erklären, daß einzelne Oberflächenplätze vergiftet oder beispielsweise durch Koks blockiert werden. Durch die Blockierung einzelner Oberflächenplätze wird die Zahl der einen Primärkomplex umgebenden, nächsten Nachbarn verringert; das führt zu einer Verringerung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit. Als Folge nimmt, wie beobachtet, die Methanselektivität zu, während die Bildung höherer Produkte verlangsamt wird. Für die Tatsache, daß die Äthanbildungsgeschwindigkeit nicht herabgesetzt wird, gibt es zwei mögliche Erklärungen, zwischen denen aufgrund der Experimente nicht unterschieden werden kann:

- Die C_2 -Zwischenstufe, aus der sowohl Äthylen als auch Äthan gebildet werden, reagiert mit molekularem Wasserstoff aus der Gasphase zum Äthan.
- Die C_2 -Zwischenstufe reagiert mit adsorbiertem Wasserstoff zum Äthan. Dann müßte dieser Wasserstoff auf anderen Oberflächenplätzen als Kohlenmonoxid adsorbiert werden, die nicht der Verkokung oder Vergiftung unterliegen.

Als Desaktivierungsmechanismus ist daher eine Verkokung oder Vergiftung einzelner Oberflächenplätze anzunehmen. Das Füllen der Poren mit Wachs oder das Herauslösen einzelner aktiver Katalysatorkomponenten scheiden dagegen als möglicher Mechanismus aus.

Zusammengefaßt ergeben die Vorversuche:

- Wegen der höheren Oiefinausbeute wurde für die weiteren Messungen der zur Verfügung stehende Sinterkatalysator ausgewählt;
- die strukturellen Daten dieses Katalysators nach seiner Vorbehandlung wurden ermittelt;
- es wurde bestätigt, daß der Reaktor sich wie ein Rührkessel verhält und daß an einem typischen Betriebspunkt Konzentrations- und Temperaturgradienten im Film um das Pellet nicht vorliegen;
- bei einer rechnerischen Überprüfung auf Porendiffusion wurden zwei mögliche Extremfälle untersucht:
 - a) außer dem Adsorbat befinden sich nur gasförmige Moleküle in den Katalysatorporen;
 - b) die Poren sind vollständig mit hochsiedenden Kohlenwasserstoffen gefüllt;

die Anwendung der aus der Literatur bekannten Kriterien ergab, daß im Fall b) mit Transportlimitierung zu rechnen ist, während im Fall a) eine solche Limitierung ausgeschlossen werden kann;

- eine experimentelle Überprüfung des Transporteinflusses ergab, daß die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit bei 305° C durch Transporteffekte kontrolliert wird, was bei 255° C nicht der Fall ist. Daher wurde 255° C als Betriebstemperatur für die durchzuführenden kinetischen Messungen festgelegt;
- eine Untersuchung des Langzeitverhaltens zeigte, daß ab etwa 100 Betriebsstunden Desaktivierung einsetzt. Die zukünftigen Messprogramme müssen deshalb so ausgelegt werden, daß sie bis zu diesem Zeitpunkt abgeschlossen sind. Ein Desaktivierungsmechanismus, der

6. Messungen und Ergebnisse

Zur formalkinetische Erfassung des Anfalls an kurzkettigen Kohlenwasserstoffen während der Fischer-Tropsch Synthese werden Meßdaten über Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeiten benötigt, die sich in erster Linie auf den CO- und H₂-Druck sowie auf die Temperatur beziehen. Dazu dienen die nachfolgend beschriebenen Versuchsschritte:

- Ermittlung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von den Partialdrücken der Reaktanden unter gleichbleibenden Temperaturbedingungen; das Meßprogramm wurde mit den Methoden der Statistischen Versuchsplanung aufgestellt;
- Klärung der Frage, ob die Produkte einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeiten haben; dazu Messung der Umsatzabhängigkeiten;
- Ermittlung der Abhängigkeit des Olefin:Paraffin-Verhältnisses von den Betriebsvariablen;
- Zusatz von Äthylen zum Frischgas, um die Hydrierung von Olefinen quantitativ zu erfassen;
- Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion.

6.1. Partialdruckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten

Zur Bestimmung der Formalkinetik wurden die Partialdrücke von Wasserstoff und Kohlenmonoxid variiert und ihr Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen. Erste Versuche (Anhang A.10) zeigten, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten von CO und CH₄ für CO-Druckbereich von 1.5 bis 2.7 bar durch den der Literatur entnommenen Ansatz

$$r = k P_{H_2} \quad (2-17)$$

beschrieben werden können. Dieser vereinfachte Ansatz war lediglich Grundlage für die Vorausplanung der Versuche.

Für die Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten vom Gesamtdruck sowie von den CO- und H₂-Partialdrücken diente ein statistischer Versuchsplan mit zwei Niveaus pro Variable. Der Gesamtdruck sollte danach auf den Niveaus 7 und 10 bar, der CO-Druck auf 0.8 und 2.5 bar und der H₂-Druck auf 3 und 5.5 bar variiert werden. Diese Versuchsreihe, die Meßreihe 16, ist in den Tabellen A.1.36 - A.1.38 wiedergegeben.

Die Reihenfolge der Versuchspunkte wurde durch Zufallszahlen festgelegt. Zwischen den einzelnen Punkten wurde zur Kontrolle der Katalysatoraktivität der Zentralpunkt des Versuchsplans eingestellt.

Für die Auswertung wurden die Meßergebnisse nach der Einlaufphase von 53 h herangezogen.

Der tatsächliche Versuchsplan sah folgendermaßen aus :

	(bar)		
	P _{CO}	P _{H₂}	P _{ges}
c	1.02	2.97	10
a	2.41	3.08	7
b	0.82	5.23	7
abc	2.25	5.45	10
(0)	1.70	4.31	8.5
(0)	1.72	4.13	8.5
(0)	1.57	4.30	8.5
(0)	1.68	4.16	8.5
(0)	1.64	4.22	8.5

Es ergeben sich die Mittelwerte

$$\bar{P}_{CO} = 1.65 \text{ bar}, \quad \bar{P}_{H_2} = 4.21 \text{ bar} \text{ und } \bar{P}_{ges} = 8.5 \text{ bar.}$$

Mit einem t-Test wurde bestätigt, daß die Mittelwerte der Bildungsgeschwindigkeiten der Wiederholungsmessungen am Zentralpunkt der gleichen Grundgesamtheit entstammen. Da diese Hypothese akzeptiert werden konnte, wurde weiter vorausgesetzt, daß alle Meßpunkte zu einem Niveau konstanter Aktivität gehören.

Zur Auswertung der Messungen wurde folgendermaßen vorgegangen:

- a) Da die Messungen durch einen formalen Potenzansatz nach Gl. (6-3) beschrieben werden sollten, wurden die Variablen mit der Beziehung

$$x_{ij} = \frac{\ln P_{ij} - (\ln P_i)}{(\ln P_{ij})_{\max} - (\ln P_i)} \quad (6-1)$$

transformiert.

Die transformierte Planmatrix lautet dann

$$X = \begin{bmatrix} 1 & -1.228 & -1.199 & 1.000 \\ 1 & 1.000 & -1.062 & -1.104 \\ 1 & -1.782 & 0.851 & -1.104 \\ 1 & 0.810 & 1.000 & 1.000 \\ 1 & 0.105 & 0.156 & 0.045 \\ 1 & 0.123 & 0.002 & 0.045 \\ 1 & -0.111 & 0.145 & 0.045 \\ 1 & 0.071 & 0.029 & 0.045 \\ 1 & 0.006 & 0.079 & 0.045 \end{bmatrix} \quad (6-2)$$

b) Nach den Methoden der Statistischen Versuchsplanung wurden die Effekte der drei Variablen bestimmt, und mit einer Varianzanalyse wurde überprüft, welche Effekte auf einem Niveau von 95 % signifikant sind ⁹⁴⁾.

c) Für einen Ansatz

$$\ln r_i = a_0 + a_1 \ln P_{CO} + a_2 \ln P_{H_2} + a_3 \ln P_{ges} \quad (6-3)$$

wurde auf den Signifikanzniveaus 75 % und 90 % mit dem Bibliotheksprogramm MLREG eine multiple lineare Regression durchgeführt.

Die Methoden b) und c) ergaben, das nur die Variable P_{H_2} einen signifikanten Effekt auf das Versuchsergebnis hat.

Es wurde dann

d) mit den Ergebnissen der Methode c) als Startwerte für die Konstanten die Bestimmung der Exponenten von P_{H_2} mit dem Parameterschätzverfahren durchgeführt. Tabelle 10 gibt das Ergebnis wieder.

Tabelle 10: Ergebnis der Parameterschätzung für den Ansatz

$$r_i = k_i \frac{P_{H_2}^{n_i}}{H_2} \quad . \quad (\text{Meßreihe 16})$$

	$10^5 k_i$	n_i
Methan	3.44 ± 0.78	1.18 ± 0.15
Äthylen	3.59 ± 0.83	0.69 ± 0.16
Äthan	0.34 ± 0.08	1.18 ± 0.15
Propen	3.01 ± 0.63	0.69 ± 0.15
Propan	0.23 ± 0.06	1.22 ± 0.19

Wie die Tabelle 10 zeigt, wird für die Paraffine eine Ordnung in Wasserstoff von 1.2, für die Olefine von 0.7 gefunden. D.h. die formalkinetischen Ausdrücke unterscheiden sich für die beiden Substanzklassen durch den Term $\sqrt{P_{H_2}}$. Weiterhin sei noch einmal festgehalten, daß ein signifikanter Einfluß des Gesamtdrucks auf die Reaktionsgeschwindigkeiten nicht festgestellt wurde.

Für den untersuchten Bereich der CO-Partialdrücke von 0.8 bis 2.4 bar und der H₂-Drücke von 3.3 bis 5.5 bar lässt sich die Bildung der kurz-kettigen Kohlenwasserstoffe durch den Ansatz

$$r_i = k_i P_{H_2}^{n_i} \quad (6-4)$$

mathematisch beschreiben. Damit wird das Ergebnis der ersten Messungen bestätigt, wonach sich die Methanisierungsgeschwindigkeit in erster Näherung durch einen Ansatz erster Ordnung für H₂ gut wiedergeben lässt. Literaturangaben lassen zwar eine nichtlineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von P_{CO} vermuten; die Mehrzahl der Autoren (Tabelle 1) beobachteten einen hemmenden Einfluß des CO-Drucks. Hier wird ein solcher Einfluß nicht gefunden. Das hat zwei Gründe:

- Der CO-Druckbereich, in dem die Meßreihe 16 durchgeführt wurde, war für diese Beobachtung ungünstig. Ein Effekt tritt erst bei höheren CO-Drücken meßbar auf;
- ein Versuchsplan mit zwei Niveaus reicht für die Bestimmung nicht-linearer Abhängigkeiten als Datenbasis nicht aus.

Das bisherige Resultat ist daher als Zwischenergebnis zu werten. In einem neuen Versuchsplan wurden daher P_{CO} und P_{H₂} auf drei Niveaus variiert, und die Intervalle zwischen dem oberen und dem unteren Niveau wurden vergrößert. Damit sollten Aussagen über einen erweiterten Bereich der Partialdrücke erzielt werden können.

Für die Variablen wurden folgende Niveaus gewählt

$$x_1 = P_{CO} \quad x_2 = P_{H_2}$$

x ₁	-1 = 1.5 bar	0 = 4.5 bar	+1 = 7.5 bar	Δ x ₁ = 3 bar
x ₂	-1 = 5 bar	0 = 8 bar	+1 = 11 bar	Δ x ₂ = 3 bar

Es wurde ein 3²-Versuchsplan mit der in Gleichung (3-6) wiedergegebenen

Am Zentralpunkt (0,0), der zur Kontrolle der Aktivität mehrfach eingestellt war, wurde Äthylen bzw. Propylen mit den Gasgemischen D und E zudosiert und damit eine quantitative Untersuchung der Hydrierung von adsorbierten Olefinen ermöglicht.

Die ersten 50 Betriebsstunden wurde der Punkt (-1,-1) des Versuchsplans eingestellt, dies entspricht $P_{CO} = 1.5$ bar und $P_{H_2} = 5$ bar, um den Katalysator während dieser Zeit durch Behandlung mit Wasserstoffüberschuß auf ein stabiles Aktivitätsniveau zu bringen.

Die Bedingungen und Ergebnisse dieser Meßreihe 23 sind in den Tabellen A.1.54 - A.1.56 aufgelistet. In der Abbildung 14 sind die eingestellten Betriebsbedingungen im Variablenraum (P_{H_2} , P_{CO}) graphisch dargestellt.

Die Auswertung dieser Meßreihe wird im Abschnitt 7 eingehend besprochen.

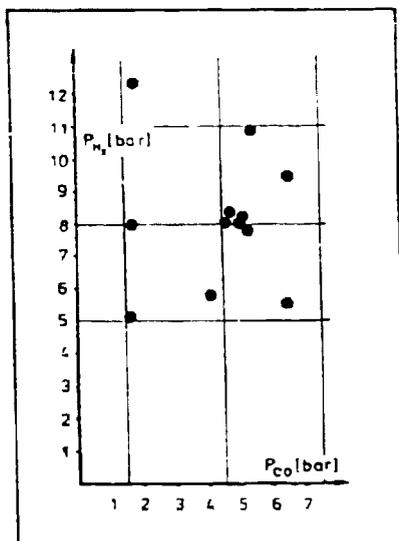


Abbildung 14: Meßreihe 23

Lage der gemessenen Punkte im untersuchten Variablenraum

Die Produktverteilung ergab mit Ausnahme der Werte für die C_2 -Fraktion in der Schulz-Flory-Auftragung eine Gerade. Aus den molaren Anteilen von C_1 und $C_3 - C_5$ wurde nach Gleichung (2-41) die Wachstumswahrscheinlichkeit α bestimmt. Die Tabelle 10 und die Abbildung 15 zeigen eine schwache Abhängigkeit der Wachstumswahrscheinlichkeit α vom CO-Partialdruck, während ein Zusammenhang mit dem Wasserstoffdruck nicht erkennbar ist.

Die Wachstumswahrscheinlichkeit nimmt mit steigendem CO-Druck zu. Der Mittelwert von $\alpha = 0.66 \pm 0.04$ ist relativ hoch. Das bedeutet, daß das Produktspektrum dieses Kontakts weit in den Bereich der mittel- und hochsiedenden Kohlenwasserstoffe hineinreicht.

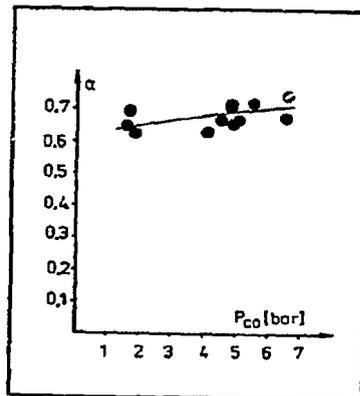


Abbildung 15:
Abhängigkeit der Wachstumswahrscheinlichkeit α vom CO-Partialdruck P_{CO}

Tabelle 10 : Abhängigkeit der Wachstumswahrscheinlichkeit
 α von den Partialdrücken (Meßreihe 23)

(bar)		α
P_{CO}	P_{H_2}	
1.62	5.10	0.642
1.68	7.93	0.696
1.81	12.33	0.621
4.07	5.73	0.629
4.50	8.12	0.666
4.72	8.34	0.720
4.76	8.37	0.707
4.83	8.29	0.652
5.05	8.02	0.665
5.46	11.88	0.719
6.48	5.54	0.670
6.57	9.46	0.741

6.2. Umsatzabhängigkeit der Reaktion

Die Möglichkeit, daß adsorbierte Produkte aktive Oberflächenplätze belegen könnten, führt zur Untersuchung des Umsatzeinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeiten. Mit steigendem Umsatz nimmt auch die Konzentration der Kohlenwasserstoffe zu, so daß am Ende der Messungen Aussagen über einen etwaigen reaktionshemmenden Einfluß der Produkt- hemmung gemacht werden können.

In der Meßreihe 10 wurde daher mit einer konstanten Gaszusammensetzung (Gasgemisch A) am Reaktoreingang bei zwei Temperaturen und jeweils vier verschiedenen Gesamtdrücken der Umsatz auf drei Niveaus eingestellt. (Tabelle A.1.18 - A.1.20).

Bei 255° C wurden durch Änderung der Raumgeschwindigkeit CO-Umsätze von 10 %, 20 % und 35 % eingestellt. Ein Effekt des Umsatzes auf die Umsetzungsgeschwindigkeiten, der über den Meßfehler hinausgeht, ist für diese Bedingungen nicht zu erkennen.

Bei 275° C wurde bei gleichen Gesamtdrücken wie vorher der Umsatz auf 20 %, 35 % und 55 % eingestellt. Abbildung 16 zeigt die Ergebnisse. Die Verbrauchsgeschwindigkeit an Kohlenmonoxid nimmt mit steigendem Umsatz ab. Ursache hierfür ist eine Verschiebung des Wassergasgleichgewichts durch den zunehmenden Wasserpartialdruck, wie an der ebenfalls abnehmenden Bildungsgeschwindigkeit von Kohlendioxid abzulesen ist. Die Bildungsgeschwindigkeit der Synthesereaktion bleibt demgegenüber konstant. Für die Bildungsgeschwindigkeiten von Methan, Propen und Propan wird keine Umsatzabhängigkeit festgestellt; davon abweichend verhält es sich mit Äthan und Äthylen. Bei der C₂-Fraktion nimmt die Bildungsgeschwindigkeit des Olefins mit steigendem Umsatz ab, während sich für das Paraffin eine Zunahme zeigt. Das läßt allerdings nicht auf eine Produkthemmung schließen, sondern erklärt sich vielmehr daraus, daß das Paraffin in einer Folgereaktion aus dem Olefin gebildet wird.

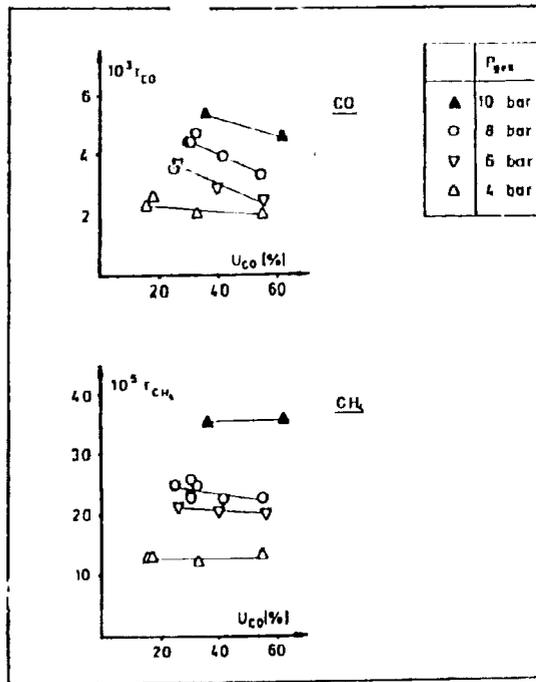
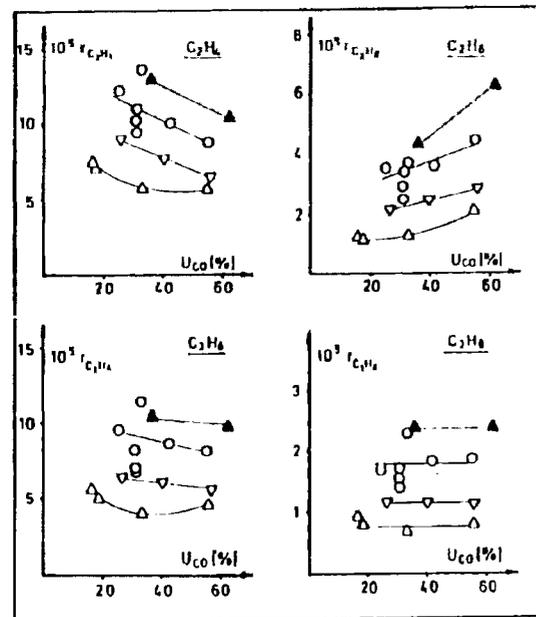


Abbildung 16. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten vom CO-Umsatz
 $T = 275 \text{ } ^\circ\text{C}$, $x_{H_2}^0 = 48 \%$, $x_{CO}^0 = 32 \%$



noch Abbildung 16

Mit zunehmender Konzentration an Äthylen reagiert dieses schneller zum Äthan ab. Interessanterweise ist ein solcher Effekt bei Propylen nicht zu finden. Es bleibt festzuhalten, daß mit Hilfe der Umsatzabhängigkeit keine Produkthemmung bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe nachzuweisen ist. Das Verhalten von Äthylen und Äthan wird im folgenden Abschnitt ausführlicher diskutiert.

Zur Aufklärung des Hydrierschrittes von Paraffinen dienten Versuche, bei denen Olefine in Konzentrationen zwischen 3 und 6 Volumen-% dem Frischgas zugesetzt werden. Ein hemmender Einfluß der Olefine auf die Reaktionsgeschwindigkeiten der Synthese wurde bei keinem dieser Versuche beobachtet (Vergl. Abschn. 6.4.).

Neben Kohlenwasserstoffen tritt auch Wasser als Reaktionsprodukt auf. Einige Autoren stellten einen hemmenden Einfluß des Wassers auf den Umsatz fest. Bei Auswertung der Resultate aus Meßreihe 23, die im einzelnen in Kapitel 7 besprochen wird, wurde ein hemmender Einfluß des Wassers berücksichtigt, indem der Wasserpartialdruck als additives Glied im Nenner der formalkinetischen Ansätze für die Kohlenwasserstoffe eingefügt wurde. Ausdrücke, die den Wasser-Term enthielten, führten nicht zur Anpassung an die Meßdaten, weil der entsprechende Parameter gegen die unteren Grenzwerte lief. Das läuft auf eine Eliminierung des Wasser-Terms hinaus. Folglich ist bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe ein hemmender Einfluß von Wasser nicht vorhanden.

Es ist demnach gerechtfertigt, die Reaktionsgeschwindigkeiten ausschließlich durch Abhängigkeiten von den Konzentrationen der Ausgangsstoffe zu beschreiben.

6.3. Olefin/Paraffin-Verhältnis

Die Selektivitätsdaten der untersuchten Kohlenwasserstoffe weisen eine überwiegende Synthese an Olefinen aus, deren Anteil jedoch nicht konstant ist. Als mögliche Einflußgrößen auf den Olefinanteil des Produkts werden im folgenden der Umsatz, das Verhältnis von P_{H_2}/P_{CO} , der H_2 -Partialdruck und die Raumzeit diskutiert. Der Temperatureffekt wird weiter unten behandelt.

In Abbildung 17 ist das Verhältnis Olefin/Paraffin für C_2 und C_3 gegen den CO-Umsatz aufgetragen. Die Daten entstammen der Meßreihe 10 (Tabellen A.1.18 - A.1.20) und wurden mit einem Eingangsgemisch konstanter Zusammensetzung aufgenommen. Es tritt klar hervor, daß das Verhältnis Äthylen/Äthan mit dem Umsatz stark abnimmt. Bei Propylen/Propan ist eine sehr schwach ausgeprägte Abnahme erkennbar, die jedoch bei dem hohen Olefinanteil kaum ins Gewicht fällt.

Wie weiter oben ausgeführt, unterscheiden sich die Reaktionsgeschwindigkeiten von Olefinen und Paraffinen durch einen Term $\sqrt{P_{H_2}}$. Das Experiment in Abbildung 18 für einige typische Betriebspunkte aufgezeigt, bestätigt, daß der Paraffinanteil im Produkt mit zunehmendem Wasserstoffdruck ansteigt.

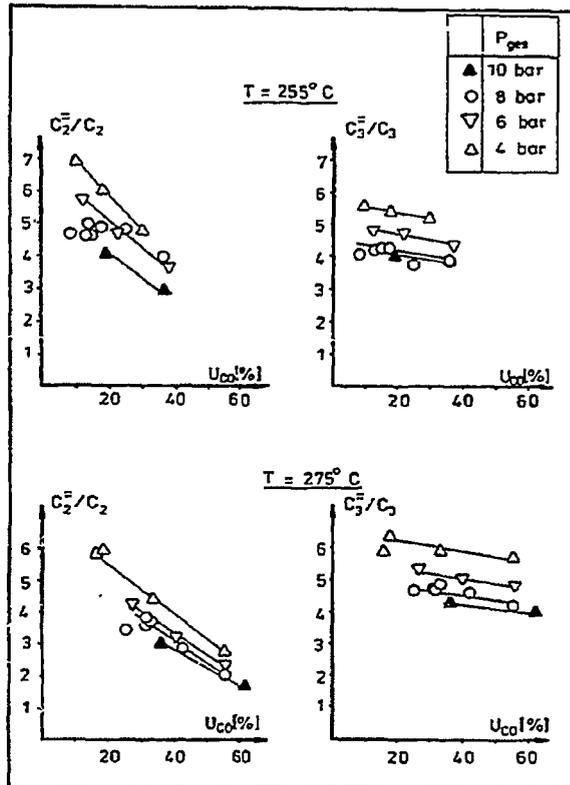


Abbildung 17: Umsatzabhängigkeit des Olefin/Paraffin-Verhältnisses

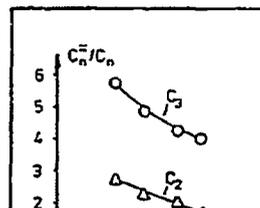


Tabelle 11 : Olefin/Paraffin-Verhältnis bei konstantem
 H_2 -Partialdruck
 $T : 310^\circ C, P_{ges} : 8 \text{ bar}, P_{H_2} : 5.5 - 6 \text{ bar}$

$C_2^= / C_2$	$C_3^= / C_3$	$1/RC \text{ (s}^{-1}\text{)}$	P_{H_2} / P_{CO}	U_{CO}	Meßreihe	Nr.
4.58 ± 0.28	7.11 ± 0.16	2.078	8.31 ± 0.62	60.23 ± 3.07	11	6
4.60 ± 0.09	7.23 ± 0.22	2.075	5.75	21.07	11	9
5.07 ± 0.04	6.03 ± 0.71	1.485	12.41	71.91 ± 2.91	11	2
5.19 ± 0.18	7.61 ± 0.11	0.752	5.13	38.00	11	5
5.54 ± 0.20	8.10 ± 0.59	0.753	5.54 ± 0.20	60.30 ± 16.31	11	4
5.88 ± 0.33	7.69 ± 0.32	0.740	7.93 ± 0.08	57.92 ± 0.79	12	2

Zwei Fragen sind noch offen:

- Hat das Verhältnis P_{H_2} / P_{CO} einen Einfluß auf den Olefinanteil?
- Ist die in der Abbildung 17 wiedergegebene Umsatzabhängigkeit in Wirklichkeit ein Effekt der Verweilzeit?

Weitere Messungen wurden bei konstantem Wasserstoffdruck, jedoch variablem Kohlenmonoxiddruck durchgeführt. Dadurch wurde sowohl P_{H_2}/P_{CO} als auch die Reaktionsgeschwindigkeiten und damit der Umsatz geändert. Das Resultat ist in der Tabelle 11 wiedergegeben. Die Daten sind nach steigendem Äthylen/Äthan-Verhältnis geordnet. Weder P_{H_2}/P_{CO} , das in den Grenzen von 5 bis 12,5 variiert wird, noch der CO-Umsatz, dessen Bereich zwischen 20 und 70 % liegt, haben demnach einen Einfluß. Anhand der Daten in Tabelle 11 kann man vermuten, daß die Zunahme des Olefinanteils auf kürzere Verweilzeiten, in der Tabelle 11 als Kehrwert der Raumgeschwindigkeit ausgedrückt, zurückzuführen ist.

Die bisherigen Ergebnisse deuten daraufhin, daß die Bildung von Äthan eine Folgereaktion der Äthylenbildung ist, die nur von dem Wasserstoffdruck abhängt und in Bezug auf Äthylen eine Reaktion 0. Ordnung ist. Mit Zunahme des H_2 -Drucks und der Kontaktzeit schreitet die Reaktion weiter fort, es wird aus Äthylen mehr Äthan gebildet. Dies ergänzt das Bild aus den Voruntersuchungen. Bei den Desaktivierungsmessungen war gefunden worden, daß sich die Äthanbildungsgeschwindigkeit trotz abnehmenden CO-Umsatzes mit der Zeit nicht ändert. Da der H_2 -Druck während der Langzeitmessungen konstant blieb, änderte sich auch die Hydriergeschwindigkeit nicht.

Es wurde gefunden, daß das Olefin/Paraffin-Verhältnis bei konstanter Temperatur vom Wasserstoffdruck und vom Umsatz abhängt. Das erklärt sich daraus, daß der Hydrierschritt eine Folgereaktion ist, die nur vom H_2 -Druck abhängt. Der CO-Umsatz und das Verhältnis P_{H_2}/P_{CO} haben keinen Einfluß auf die Olefinausbeute. Dieser Effekt tritt sehr stark bei den C_2 -Kohlenwasserstoffen hervor. Die C_3 -Kohlenwasserstoffe sind in ihrem Olefinanteil demgegenüber sehr unempfindlich hinsichtlich einer Änderung der vorgenannten Parameter. Dies läßt sich verstehen, wenn es zwei Reaktionswege gibt. Einmal könnte eine parallele Bildung von Olefin und Paraffin aus einem gemeinsamen Vorläufer und zweitens eine Hydrierung des adsorbierten Olefins in Frage kommen. Der zweite Weg, die Hydrierung des readsorbierten Olefins, müßte dann mit zunehmender Kettenlänge an Gewicht verlieren.

Mit der Frage, ob das Paraffin ausschließlich durch Hydrierung des Olefins oder aber über einen zweiten Reaktionsweg gebildet wird, befaßt sich der folgende Abschnitt.

6.4. Untersuchungen mit zusätzlicher Einspeisung von Olefinen zum Synthesegas

Um die Geschwindigkeit der Hydrierung von Äthylen zu untersuchen, wurde es in niedrigen Konzentrationen zum Synthesegas zudosiert. Zur Effektsteigerung geschah das bei Bedingungen mit hohem Wasserstoffüberschuß. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind im einzelnen den Tabellen 12 bis 14 zu entnehmen. In den Meßreihen 11 und 12 wurde dem Synthesegas reines Äthylen zudosiert. In einer späteren Messung wurden die vorgemischten Case E und F, die 2,5 % Olefin enthalten, zugemischt, so daß niedrigere Olefinkonzentrationen erreicht werden konnten.

Bei einer Temperatur von 310°C und bei CO-Umsätzen zwischen 12 und 60 % sowie H_2 :CO-Verhältnissen zwischen 4 und 8 wurden Messungen mit 5 Volumen-% Äthylen durchgeführt.

Da diese Bedingungen außerhalb des Temperaturbereiches lagen, in dem die eigentlichen kinetischen Messungen durchgeführt wurden, wurde am Zentralpunkt des in der Meßreihe 23 verwendeten 3^2 -Versuchsplanes Äthylen und Propylen zudosiert.

Die Bestimmung der Olefinkonzentrationen im Eingangs- und Endgas erfolgte gaschromatographisch. Die ungenügende Trennung im Bereich der C_3 -Kohlenwasserstoffe ließ bei den großen auftretenden Propylenpeaks klare Aussagen über das Verhältnis von Propen zu Propan nicht zu.

Bei den Versuchen mit zusätzlicher Einspeisung von Äthylen wurden die Gesamtreaktionen des Äthylens und Äthans in einen Anteil, der auf Reaktionen des eingebrachten Kohlenmonoxids, und in einen Anteil, der auf Reaktionen des zudosierten Äthylens zurückzuführen ist, aufgetrennt.

Unter möglichst gleichen Bedingungen wie beim Hydrierversuch (Index: H)

wurde ein Referenzversuch (Index: R) ohne Olefin im Eingangsgas durchgeführt. Ein Vergleich der Methankonzentrationen und -bildungsgeschwindigkeiten ergab, daß sie innerhalb des Versuchsfehlers konstant blieben. Daher wurde für beide Versuchspunkte von identischen Bedingungen und Katalysatoraktivitäten ausgegangen.

Nun wurde von der tatsächlichen Olefinkonzentration x_i^H des Hydrierversuchs die entsprechende Konzentration x_i^R des Referenzversuchs subtrahiert und so die Konzentration x_i' erhalten, die allein auf Reaktionen des zudosierten Zwischenprodukts zurückzuführen ist.

$$x_i^H - x_i^R = x_i' \quad (6-7)$$

Mit diesen Konzentrationen x_i' wurden nun der Umsatz U_i' des eingesetzten Olefins sowie der Umsatz $U_{C_2H_6}^{Hydrierung}$ zum zugehörigen Alkan ermittelt. Ferner wurde mit $r_{C_2H_6}^{Hydrierung}$ die Äthanbildungsgeschwindigkeit aus dem adsorbierten Äthylen ermittelt. Um diese Geschwindigkeit $r_{C_2H_6}^{Hydrierung}$ mit der Bildungsgeschwindigkeit aus der Synthese $r_{C_2H_6}^{Synthese}$ vergleichen zu können, wurde die Hydrierung in 1. Ordnung vom Äthylenpartialdruck angesetzt, da der Wasserstoffdruck ja konstant gehalten worden war. Es wurde nun $r_{C_2H_6}^{Hydrierung}$ auf den Äthylenpartialdruck des Referenzdrucks umgerechnet und mit $r_{C_2H_6}^{Synthese}$ verglichen.

$$y = \frac{r_{C_2H_6}^{Hydrierung}}{r_{C_2H_6}^{Synthese}} \frac{p_{C_2H_4}^R}{p_{C_2H_4}^H} \quad (6-8)$$

Die so erhaltene Größe y gestattet es, den relativen Anteil der Hydrierung von Äthylen an der Gesamtbildungsgeschwindigkeit des Äthans abzuschätzen.

Tabelle 12 : Bedingungen und Meßergebnisse der Versuche mit Äthylenzugabe

Meßreihe	11	11	11	11	
Betriebszeit(h)	100 - 104.5	104.5 - 109	124.5 - 129.5	129.5 - 135.5	
Temperatur (°)	310	310	310.5	308.5	
(bar)	p_{ges}	8	8	10	10
	p_{H_2}	5.614	5.573	6.918	6.799
	p_{CO}	1.444	1.170	1.834	1.729
	p_{CO_2}	0.090	0.050	0.153	0.054
	$p_{C_2H_4}$	0.008	0.531	0.012	0.395
$x_{C_2H_4}^e$ (Mol-%)	0.103	6.630	0.122	3.955	
RG (CO+H ₂)	4823	5544	5012	5527	
U_{CO} (%)	14.78	9.85	12.29	11.69	
$U'_{C_2H_4}$ (%)		2.09		3.33	
$U_{C_2H_4}^{Hydrolyse}$ (%)		0.67		0.69	
$r_{CO} \cdot 10^3$	4.556	3.131	3.990	3.791	
$r_{CH_4} \cdot 10^5$	42.370	42.780	52.073	42.369	
$x_{C_2H_4}^{Hydrolyse} \cdot 10^5$	4.686		7.742		
$x_{C_2H_4}^{Hydrolyse} \cdot 10^5$		6.006		4.470	
y (%)		2.0		1.7	

Tabelle 13 : Bedingungen und Meßergebnisse der Versuche mit Äthylenzugabe

Meßreihe	12	12	12	12	
Betriebszeit (h)	6 - 14	14 - 17	31.5 - 36	36 - 41	
Temperatur (°)	310	309	311	310	
(bar)	P_{ges}	8	8	10	10
	P_{H_2}	5.787	5.574	7.294	6.991
	P_{CO}	0.726	0.708	0.806	0.840
	P_{CO_2}	0.422	0.405	0.577	0.514
	$P_{C_2H_6}$	0.041	0.397	0.058	0.307
$x_{C_2H_6}^e$ (Mol-%)	0.507	3.829	0.581	3.745	
RG (CO+H ₂)	4867	4753	5991	5862	
U_{CO} (%)	57.92	58.32	64.19	61.63	
$U'_{C_2H_6}$ (%)		3.33			
$U_{C_2H_6}$ (%)		5.48		3.62	
$r_{CO} \cdot 10^3$	18.079	17.381	23.534	22.769	
$r_{CH_4} \cdot 10^5$	184.559	178.79	266.80	241.91	
$r_{C_2H_6}^{Synthese} \cdot 10^5$	11.559		20.387		
$r_{C_2H_6} \cdot 10^5$		21.100		17.540	
y (%)		24.3		13.0	

Tabelle 14 : Bedingungen und Meßergebnisse der Versuche mit Äthylen- bzw. Propylenzugabe

Meßreihe					
Betriebszeit (h)	172.8 - 192.3	192.3 - 196.8	215.5-220.5	220.5-236.7	
Temperatur (°)	255	254.5	255.5	255	
(bar)	p_{ges}	15.3	15.5	15.2	15.1
	p_H	8.012	8.370	8.073	8.116
	p_{CO}	5.118	4.706	4.574	4.502
	$p_{C_2H_4}$	0.004	0.169	$p_{C_3H_6}$	0.192
$x_{C_2H_4}^E$ (Mol-%)	0.026	1.010	$x_{C_3H_6}^E$	1.174	0.033
RG (CO+H ₂)	482	456	470	472	
U_{CO} (%)	7.83	12.52	13.24	8.68	
$U_{C_2H_4}$ (%)		2.62	$U_{C_3H_6}$	1.53	
$U_{C_2H_6}$ (%)		2.56			
$r_{CO} \cdot 10^3$	0.500	0.747	0.625	0.530	
$r_{CH_4} \cdot 10^5$	2.109	2.159	2.296	2.204	
$r_{C_2H_6} \cdot 10^5$	0.2416		$r_{C_3H_6}$		0.2111
$r_{C_2H_6} \cdot 10^5$		0.4385	$r_{C_3H_6}$	0.3557	
γ (%)	5.69				

Die M e B e r g e b n i s s e aus allen Versuchen zeigen eine nur geringe Umsetzung des eingesetzten Olefins. Eine Umsatzbestimmung von Äthylen blieb daher sehr ungenau (die Standardabweichungen lagen zwischen 25 und 116 %); dagegen konnte der Umsatz zu Äthan - mit einer Ausnahme - mit einer Reproduzierbarkeit von 5 % bestimmt werden.

Bei Äthylenpartialdrucken von 0.53 und 0.40 bar und bei 310° C wurde eine Hydriergeschwindigkeit von

$$r_{C_2H_4}^{Hydrierung} = 6 \text{ bzw. } 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/h g}_{Kat}$$

gefunden. Der Hydrierumsatz lag in beiden Fällen bei 0.7 %. Der höhere Gesamtverbrauch des Äthylens läßt sich durch dessen Einbau in höhere Kohlenwasserstoffe erklären. Die Reaktionsgeschwindigkeiten von Kohlenmonoxid und Methan werden durch das zudosierte Äthylen nicht gehemmt. Bei gleichem Äthylenpartialdruck beträgt die Hydriergeschwindigkeit 2 % der Synthesegeschwindigkeit. Messungen am Zentralpunkt des Versuchsplans der Meßreihe 23 ergaben für 255° C und einen Äthylenpartialdruck von 0.17 bar eine Hydriergeschwindigkeit von $4,4 \cdot 10^{-6}$ mol/h g_{Kat}, die damit 5.7 % der Synthesegeschwindigkeit des Äthans unter vergleichbaren Bedingungen ausmacht.

Bei den Resultaten der Tabelle 13 liegt der Anteil der Hydriergeschwindigkeit an der Synthesegeschwindigkeit mit 20 % weit über den vorher diskutierten Werten. Das kann daran liegen, daß die Meßdaten der Tabelle 13 während der Einlaufphase des Katalysators aufgenommen wurden.

Diese Ergebnisse bestätigen die Vermutungen, die am Ende des vorhergehenden Abschnitts ausgesprochen wurden:

Äthan wird auf zwei verschiedenen Reaktionswegen gebildet, wobei die Hydrierung von readsorbiertem Äthylen einen geringeren Anteil an der Gesamtbildungsgeschwindigkeit von Äthan hat.

6.5. Temperaturabhängigkeit der Reaktion

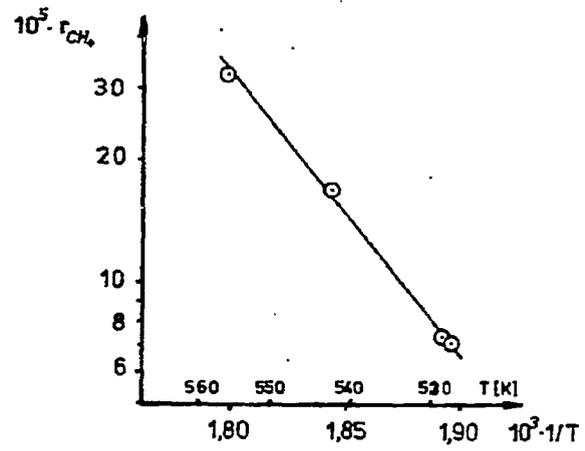
Die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergien für die Reaktionsgeschwindigkeiten der betrachteten Komponenten erfolgte durch Variation der Temperatur bei konstanter Partialdrücken im Reaktor und bei einem konstanten Umsatz $U_{CO} = 30\%$. Auf diese Weise wird die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit näherungsweise eliminiert.

Der Meßreihe 19 (Tabelle A.1.42 - A.1.44) liegen Versuche zugrunde, bei denen die Temperaturveränderungen unter der gleichen Betriebsbedingung vorgenommen wurden, wie sie dem Zentralpunkt des in der Meßreihe 16 verwendeten 2^3 -Versuchsplans entspricht. Wegen eines Defektes in der Gasversorgung, dessen Folgen zu einer Verkokung des Katalysators führten, konnten nur die ersten beiden, bei 255 und 270° C aufgenommenen Betriebspunkte, zur Auswertung herangezogen werden. Für Kohlenmonoxid wurde eine Aktivierungsenergie von 104 kJ/mol und für Methan eine solche von 133,3 kJ/mol gefunden. Darin zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit andernorts angegebenen Aktivierungsenergien dieses Katalysators. Auf weitere Messungen zur Bestimmung von E_a wurde daher verzichtet.

Tabelle 15 : Scheinbare Aktivierungsenergien (abgeschätzt aus Meßdaten bei 225 und 270° C). Die Daten von Jacobs ⁷⁴⁾ vergleichsweise.

	E_a (kJ/mol)	
	diese Arbeit	Jacobs
CO	104.0	105 ± 5
CH ₄	132.8 ± 2.8	127 ± 6
C ₂ H ₄	118.3	113 ± 7
C ₂ H ₆	110.1	119 ± 10
C ₃ H ₆	112.9	118 ± 13
C ₃ H ₈	94.3	101 ± 12
C ₄ H ₈	96.5	115 ± 13
C ₄ H ₁₀	110.8	100 ± 11

Abbildung 19:
Temperaturabhängigkeit der
Bildungsgeschwindigkeit von Methan



Lediglich für Methan konnten auch die Ergebnisse bei 283,5° C mit zur Auswertung herangezogen werden, weil die Bildung dieser Substanz von der Verkokung nicht beeinflusst wurde, wie eine Kontrollmessung bei 255° C zeigte (vergleiche Abbildung 19).

Die Messungen wurden mit einem verkleinerten Kontakt ($D_p = 0.6$ mm) am gleichen Betriebspunkt über einen größeren Temperaturbereich weitergeführt (Meßreihe 21, Tabellen A.1.48 - A.1.50).

In Abbildung 20 sind jeweils die Logarithmen der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen. Alle Kurven weichen von der erwarteten Geraden ab. Für CO sowie für die Olefine zeigt sich ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit bei 312° C. Demgegenüber nimmt die Bildungsgeschwindigkeit der Paraffine monoton zu.

Die Aktivierungsenergie kann durch Porendiffusion halbiert werden, auf keinen Fall kann sie jedoch negative Werte annehmen. Das Temperaturverhalten ist also nicht auf eine Transportlimitierung zurückzuführen, sondern muß andere Gründe haben.

Die auftretenden Maxima spiegeln unterschiedliche Aktivierungsenergien einzelner Teilschritte im Reaktionsnetzwerk wieder. Bei Koltsov und Kipermann¹³⁵⁾ ist die Bedingung zu finden, unter der für komplexe reversible Reaktionen ein solches Optimum im Arrhenius-Diagramm auftreten kann.

Dort wird als Beispiel ein System mit zwei Reaktionswegen angeführt. Für das Auftreten eines Optimums muß die Beziehung

$$(H)_{I_{\min}} < E_1 - E_2 < (H)_{I_{\max}} \quad (6-5)$$

erfüllt sein. Dabei sind E_1 und E_2 die Aktivierungsenergien der jeweiligen Reaktionswege. H ist ein Temperatureffekt, der neben der Differenz der

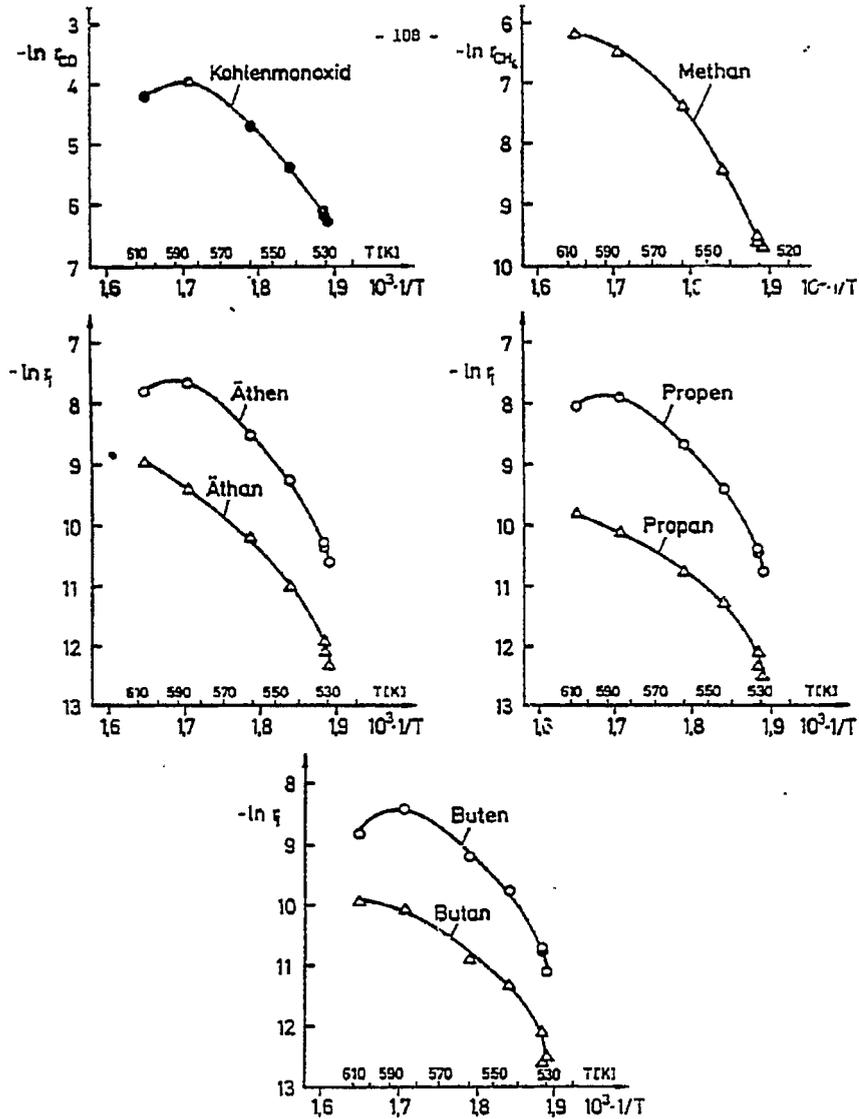


Abb.20: Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten (Meßreihe 21)
 $P_{\text{Ges}} = 8,5 \text{ bar}$; $P_{\text{O}_2} = 1,5 \text{ bar}$; $P_{\text{H}_2} = 4,3 \text{ bar}$

Reaktionsenthalpien auch mögliche Adsorptionsterme und deren Aktivierungsenergien sowie die Entfernung vom Gleichgewicht berücksichtigt. T_{\min} und T_{\max} drücken die untere und obere Grenze des diskutierten Temperaturbereiches aus. Auf die Fischer-Tropsch-Synthese übertragen bedeutet das, daß das Reaktionsnetzwerk aus einer Vielzahl von Folge- und Parallelreaktionen gebildet wird. Bei der Bildung der Olefine verschieben sich die Temperatureffekte der Einzelreaktionen dergestalt, daß eine der Beziehung (6-5) analoge Bedingung erfüllt wird. Ein solches Optimum tritt für die Paraffine bis 332°C nicht auf. Dies hat einen direkten Zusammenhang mit dem Olefingehalt des Produkts. Bis etwa 310°C nimmt die Bildung der Olefine rascher zu als die der Paraffine (Tabelle 15). Bis zu dieser Temperatur wird auch das Olefin/Paraffin-Verhältnis entsprechend größer, um dann bei weiter fortschreitender Temperatur wieder abzusinken.

Es gibt also am untersuchten Katalysator einen optimalen Temperaturbereich bei etwa 310°C , in dem ein maximaler Olefinanteil an den synthetisierten Kohlenwasserstoffen auftritt. Ein weiterer Temperaturanstieg vermindert diesen Anteil am Gesamtprodukt.

7. Formalkinetische Beschreibung der Reaktion

Die Suche nach kinetischen Ansätzen, mit denen die Ergebnisse der Meßreihe 23 wiedergegeben werden können, wurde auf zwei getrennten Wegen betrieben.

Zunächst wurde aus dem in der Literatur beschriebenen Einschubmechanismus eine geschlossene Kinetik für alle Kohlenwasserstoffe und Alkohole entwickelt (siehe Anhang A.3). Dabei wurde auch ein Ausdruck für die Wachstumswahrscheinlichkeit α hergeleitet. Mit den Modellgleichungen für die Kohlenwasserstoffe von Methan bis Propan (siehe Anhang A.4) wurde mit nichtlinearer Regression eine simultane Anpassung an die experimentellen Daten versucht. Diese Rechnungen führten zu keinem Ergebnis. Das muß nicht notwendigerweise heißen, daß das zugrundegelegte Modell falsch ist, denn für das gesamte Gleichungssystem sind bei nur zwei unabhängigen Variablen neun Konstanten zu bestimmen. Das hat zur Folge, daß die Konstanten hochkorreliert sind. Da keine begründeten Startwerte für die anzupassenden

Konstanten vorgegeben werden konnten, war dieses Programm überfordert. Mit derartigen Randbedingungen ist eine Parameterschätzung nicht möglich.

Daher wurde eine andere, die von Cropley ⁹²⁾ beschriebene heuristische Vorgehensweise als zweiter Weg herangezogen:

- Für die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden Potenzansätze (Modell 2) formuliert und die Konstanten bestimmt. Aufgrund der im Abschnitt 6.2. erhaltenen Resultate wurden dabei nur die Partialdrücke von CO und H₂ berücksichtigt

$$r_i = k_i p_{CO}^m p_{H_2}^n, \quad (7-1)$$

- nachdem die vorhandenen Daten mit einfachen Potenzansätzen beschrieben worden waren, wurden hyperbolische Ausdrücke für die Kinetik aufgestellt. Bei deren Formulierung wurden die aus dem Potenzansatz abzulehenden Partialdruckabhängigkeiten berücksichtigt. Nur die Exponenten 0,5, 1 und 2 wurden verwendet, da ein Auftreten anderer Zahlen unwahrscheinlich ist. Aus den hyperbolischen Modellen wurden nach statistischen Kriterien die besten Modelle ermittelt.
- Die Diskussion der Rechenergebnisse wird mit Modell 2 begonnen. Tabelle 16 enthält die Ergebnisse des Potenzansatzes. Die Meßdaten des untersuchten Bereichs werden durch die Gleichungen des Modells 2 gut beschrieben, wie der Vergleich mit der Versuchsstreuung zeigt.

Als ein Maß für die Anpassungsqualität dient ein Vergleich der Varianz aus der Regression $V_{\text{Anpassung}}$, berechnet aus den Differenzen zwischen angepaßten und experimentellen Werten, mit der Varianz der Messung V_{Messung} , berechnet aus der Streuung der Mittelwerte der am Referenzpunkt gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten

$$V_{\text{Anpassung}} = \sum (y_{j,k} - \hat{y}_k)^2 / q \quad (7-2)$$

$$V_{\text{Messung}} = \sum (\bar{y}_k - \bar{y})^2 / q, \quad (7-3)$$

Tabelle 16: Schätzung der Parameter für den Potenzansatz

$$\hat{y}_{12} = r_1 = k_1 P_{CO}^m P_{H_2}^n$$

Komponente	$10^6 k$	m	n	V_{Messung}	$V_{\text{Anpassung}}$
Methan	3,97 ± 0,75	-0,33 ± 0,04	1,03 ± 0,08	$3,52 \cdot 10^{-10}$	$1,46 \cdot 10^{-9}$
Ethylen	1,90 ± 0,52	-0,13 ± 0,06	0,57 ± 0,11	$4,10 \cdot 10^{-11}$	$1,23 \cdot 10^{-10}$
Äthan	0,30 ± 0,07	-0,17 ± 0,05	1,08 ± 0,10	$5,02 \cdot 10^{-12}$	$2,23 \cdot 10^{-11}$
Propylen	1,23 ± 0,46	-0,02 ± 0,08	0,77 ± 0,16	$8,19 \cdot 10^{-11}$	$1,50 \cdot 10^{-10}$
Propan	0,25 ± 0,20	-0,20 ± 0,16	0,06 ± 0,33	$1,30 \cdot 10^{-11}$	$1,70 \cdot 10^{-11}$

Abbildung 21: Modell 2, H₂-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von Methan

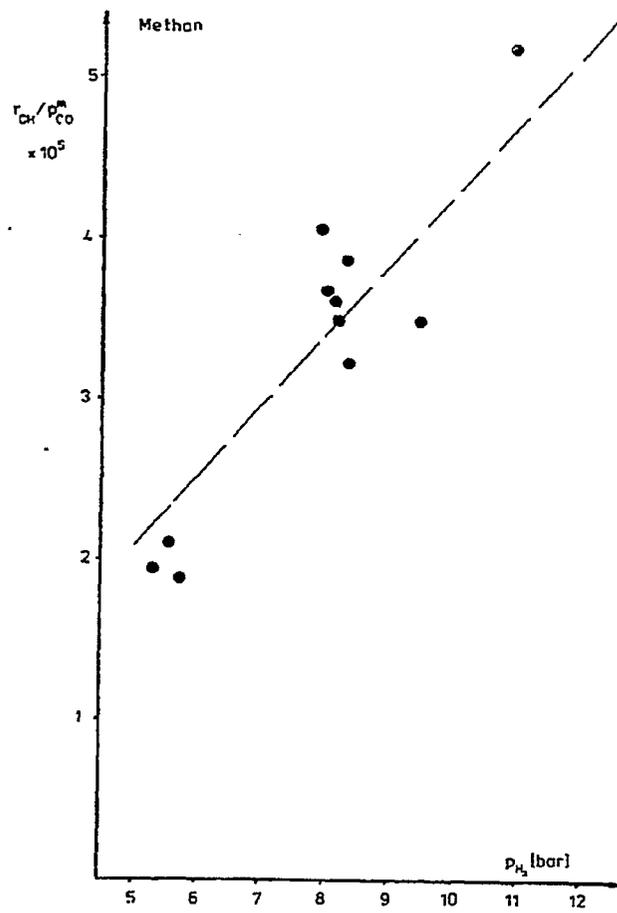


Abbildung 22: Modell 2

H_2 -Abhängigkeit von Äthylen
und Äthan

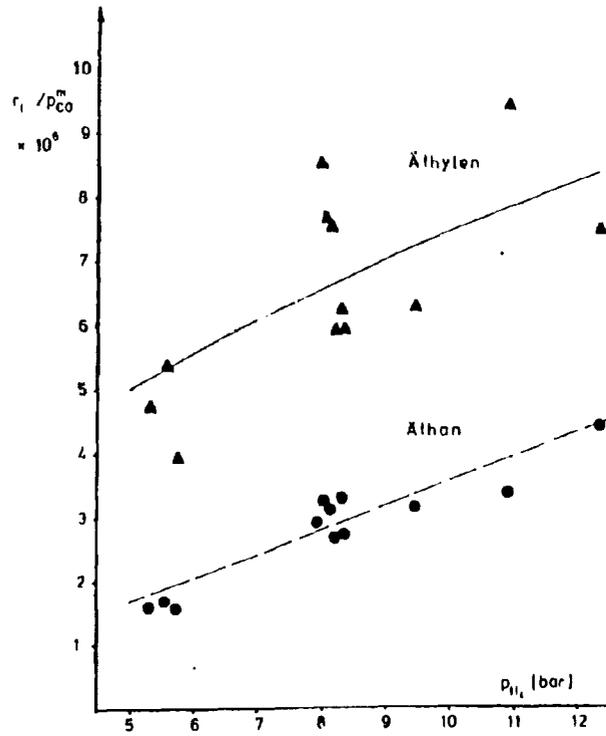
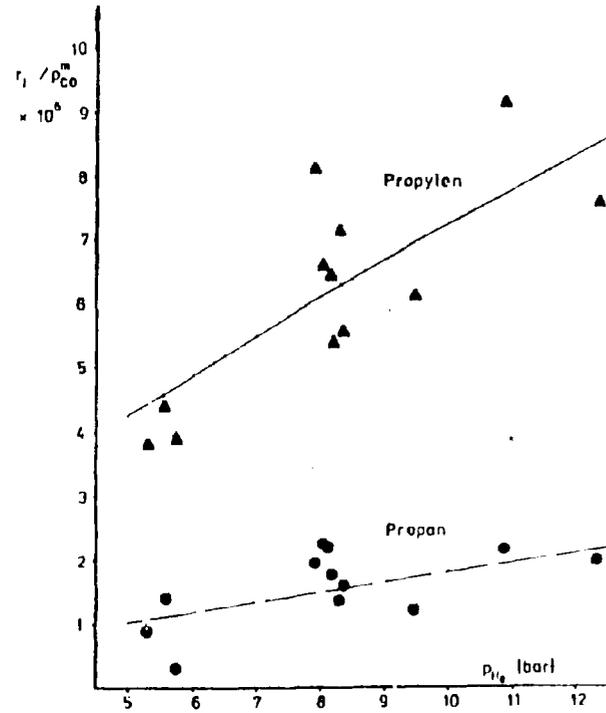


Abbildung 23: Modell 2

H_2 -Abhängigkeit von Propylen
und Propan



wobei q die Anzahl der jeweiligen Freiheitsgrade ist.

In den Abbildungen 21 - 23 ist die Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeiten vom Wasserstoffdruck wiedergegeben. Um den Einfluß der betrachteten Variablen deutlich zu machen, wurde die Größe r_1/P_{CO}^m gegen P_{H_2} aufgetragen. Aus den Abbildungen ist zu erkennen, daß die Abweichung des Modells von den Meßpunkten in der Größe der Versuchsstreuung liegt. Das Ausmaß der Versuchsstreuung kann am Partialdruck $P_{H_2} = 8$ bar, der zu dem Zentralpunkt des Versuchsplans gehört, abgelesen werden.

Mit hyperbolischen Ansätzen sollte nunmehr am Beispiel von Methan die Anpassung verbessert werden. Aufgrund der im Modell 2 gefundenen Exponenten, $n = 1$ für H_2 und $m = -0.3$ für CO , wurde das einfache Modell 3 aufgestellt

$$r_{CH_4} = \frac{k P_{H_2}}{1 + a P_{CO}} \quad (7-4)$$

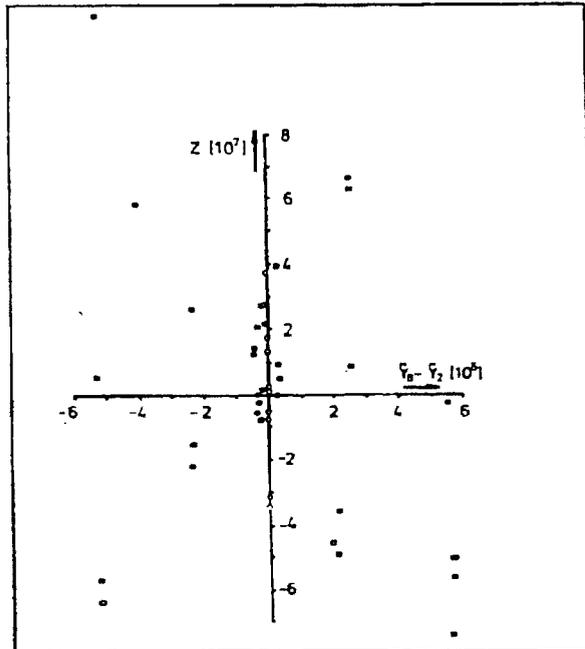
Durch Variation der Exponenten unter Berücksichtigung von P_{CO} im Zähler wurden noch weitere Ausdrücke formuliert, die die Anpassung verbessern sollten.

Die gerechneten Ansätze und die Ergebnisse sind im Anhang A.2 zu finden. Von den hyperbolischen Ausdrücken blieben nach einer Analyse der Varianz um die Regression 4 Modelle übrig, die eine Anpassung an die gefundenen Methanisierungsgeschwindigkeiten ermöglichten. Die Tabelle 17 gibt die einzelnen Modellgleichungen für die Methanisierung, die Schätzwerte der Parameter mit deren Standardabweichung sowie die Varianz des Modells an. Zur Modellauswahl wurden die Modelle vom Hougen-Watson-Typ mit Hilfe eines statistischen Tests nach Williams und Kloot gegen den Potenzansatz verglichen⁹³⁾.

Die Nullhypothese ist, daß zwei miteinander zu vergleichende Regressionsgleichungen die Werte der gemessenen Variablen gleich gut vorhersagen. Man bestimmt die Steigung der Regressionsgeraden der Darstellung

$$Z = \left(Y - \frac{1}{2} (\hat{Y}_1 + \hat{Y}_2) \right) = \lambda (\hat{Y}_1 - \hat{Y}_2) \quad (7-5)$$

Abbildung 24



Test nach Williams und Kloot

$$\hat{Y}_2 = k \frac{P_{CO} P_{H_2}}{P_{CO} P_{H_2}} \quad Z = Y - 1/2(\hat{Y}_2 + \hat{Y}_1)$$

$$\hat{Y}_1 = \frac{K_1 P_{CO} P_{H_2}^2}{(P_{CO} + K_2 P_{H_2}^2)^2}$$

Ist λ ungefähr $-\frac{1}{2}$, ist die Hypothese richtig, daß Modell 1 die Meßdaten korrekt beschreibt. Ist λ ungefähr $+\frac{1}{2}$, so ist das zweite Modell als richtig anzusehen. Ist λ dagegen nicht signifikant von 0 verschieden, kann eine Auswahl zwischen den Modellen nicht getroffen werden.

Dieser Test ergab für die betrachteten Modelle im vorliegenden Fall, daß in der Auftragung nach (7-5) eine signifikante Regressionsgerade durch die erhaltenen Punkte in keinem Fall gelegt werden konnte.

Abbildung 24 zeigt ein Beispiel. Hier werden das Modell 2 und das Modell 8 miteinander verglichen. Auch auf einem Signifikanzniveau von 10 % konnte eine Gerade durch die Punkte nicht gelegt werden. Die Hypothese, daß die Messungen durch alle 5 Regressionsgleichungen der Tabelle 17 gleich gut beschrieben werden, ist zu akzeptieren. Eine Modellauswahl muß nun nach anderen Kriterien getroffen werden. Ein Vergleich der Varianzen aus der Anpassung zeigt, daß die Varianzen der Modelle 2, 3 und 20 mit $1.4 \cdot 10^{-11}$ deutlich besser sind als die der Modelle 5 und 8 mit $V = 2 \cdot 10^{-11}$. Daher werden die beiden letzteren für eine Modellierung verworfen.

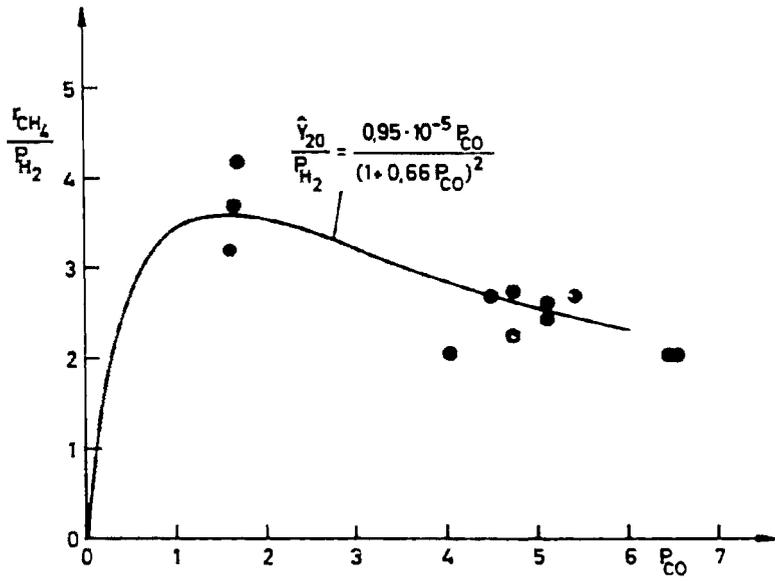
Von den drei verbleibenden Modellen ist nur Modell 20 in der Lage, den Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit bei sehr niedrigem CO-Partialdruck physikalisch sinnvoll zu beschreiben. In der Abbildung 25 ist $r_{\text{CH}_4}/P_{\text{H}_2}$ in Abhängigkeit vom CO-Partialdruck aufgetragen. Geht der CO-Druck gegen 0, geht auch die Geschwindigkeit der Methanisierung gegen 0. Bei Modell 2 und 3 dagegen geht für diesen Grenzfall die Geschwindigkeit asymptotisch gegen unendlich.

Gleichzeitig tritt klar hervor, warum der in der Meßreihe 16 angewendete Versuchsplan es nicht ermöglicht, die CO-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten zu finden. Zwischen dem unteren Niveau dieses Versuchsplans, $P_{\text{CO}} = 0.8$ bar, und dem oberen Niveau, $P_{\text{CO}} = 2.5$ bar, liegt in Abhängigkeit von P_{CO} ein Maximum, wobei dem oberen und unteren Niveau etwa gleich große Reaktionsgeschwindigkeiten zugeordnet sind; daher konnte dieser Einfluß nicht erkannt werden.

Es sollen nun an Hand der Abbildungen 26 und 27 und der Tabelle 18 der Potenzansatz und der Ansatz

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{k_1 P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}{(1 + a P_{\text{CO}})^2} \quad (7-6)$$

Abbildung 25 :



Modell 20

Abhängigkeit der Methanbildungsgeschwindigkeit vom CO-Druck

Tabelle 17 : Ergebnisse der Parameterschätzung für die
Bildungsgeschwindigkeit von Methan

Modellnr.	r_{CH_4}	Parameter	$V_{\text{Anpassung}}$
2	$r = k P_{\text{CO}}^m P_{\text{H}_2}^n$	$k = (3.97 \pm 0.75) 10^{-6}$	$0.146 \cdot 10^{-10}$
3	$r = \frac{k P_{\text{H}_2}}{1 + a P_{\text{CO}}}$	$k = (4.53 \pm 0.33) 10^{-6}$ $a = 0.158 \pm 0.032$	$0.141 \cdot 10^{-10}$
5	$r = \frac{k P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} + a \sqrt{P_{\text{H}_2}}}$	$k = (2.37 \pm 0.30) 10^{-5}$ $a = 1.58 \pm 0.33$	$0.198 \cdot 10^{-10}$
8	$r = \frac{k P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}{(P_{\text{CO}} + a \sqrt{P_{\text{H}_2}})^2}$	$k = (1.91 \pm 0.16) 10^{-5}$ $a = 0.42 \pm 0.05$	$0.206 \cdot 10^{-10}$
20	$r = \frac{k P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}{(1 + a P_{\text{CO}})^2}$	$k = (0.95 \pm 0.13) 10^{-5}$ $a = 0.66 \pm 0.07$	$0.142 \cdot 10^{-10}$

(Modell 20) miteinander verglichen werden. Im untersuchten Meßbereich werden die experimentellen Daten durch beide Ausdrücke gleich gut beschrieben. Es wird von beiden Modellen eine lineare Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck vorhergesagt. Sie unterscheiden sich in der Berücksichtigung des CO-Druckes. Die unterschiedlichen Ausdrücke für den CO-Einfluß machen sich jedoch nur unterhalb von $P_{CO} = 1.5$ bar bemerkbar, wie oben ausgeführt. Das liegt unterhalb des technisch interessanten Druckbereichs. Für eine Reaktorauslegung sind daher beide Ansätze gleichwertig. Sie sind einem einfachen Ansatz

$$r_{CH_4} = k P_{H_2} \quad (2-17)$$

vorzuziehen, weil in ihnen der hemmende Einfluß von Kohlenmonoxid berücksichtigt wird. Eine Betrachtung der Varianzen (vergleiche Anhang A.2, Modell 21) zeigt die schlechtere Anpassung mit dem Ansatz (2-17) auf.

Für die übrigen Kohlenwasserstoffe wird im Potenzsatz nur eine leichte CO-Abhängigkeit angegeben. Die Reaktionsordnungen liegen bei -0.1. Die Reaktionsordnungen von Wasserstoff stimmen innerhalb der Standardabweichungen mit den Zwischenergebnissen der Meßreihe 17 überein (vergleiche Tabelle 18 mit Tabelle 10).

Tabelle 1A: Reaktionsgeschwindigkeit von Methan
 Meßreihe 23
 Vergleich der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten
 r_{CH_4} mit den berechneten Werten (\hat{Y}_2 bzw. \hat{Y}_{20})

Nr.	P_{CO} (bar)	P_{H_2} (bar)	$10^5 r_{\text{CH}_4}$	$10^5 \hat{Y}_2$	$10^5 \hat{Y}_{20}$
18	1.62	5.11	1.65 ± 0.29	1.82	1.81
8	1.69	8.16	3.42 ± 0.47	2.84	2.82
13	1.64	11.23	4.17 ± 0.84	4.38	4.36
15	4.05	5.76	1.19 ± 0.11	1.52	1.61
20	4.50	8.12	2.20 ± 0.01	2.11	2.17
10	4.76	8.41	2.31 ± 0.14	2.14	2.18
12	4.77	8.34	1.89 ± 0.16	2.14	2.19
16	5.12	8.01	2.11 ± 0.14	2.01	2.02
14	5.10	8.20	2.01 ± 0.14	2.04	2.05
9	5.43	10.80	2.93 ± 0.15	2.68	2.61
21	6.47	5.53	1.14 ± 0.10	1.26	1.21
11	6.57	9.13	1.88 ± 0.08	2.18	2.05

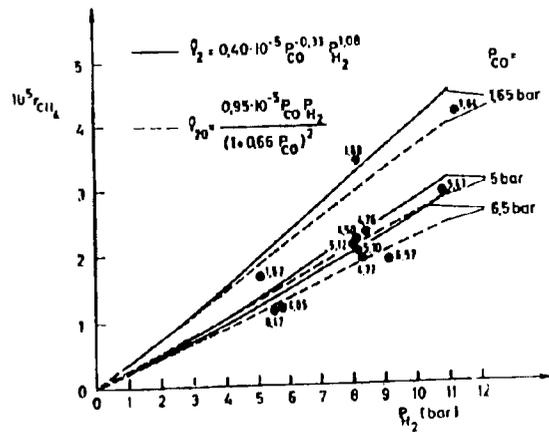


Abb. 26: Reaktionsgeschwindigkeit von Methan in Abhängigkeit vom H_2 -Druck
 gemessene Werte $r_{CH_4} \cdot 10^5$ mit $p_{CO} = 1.81$ bar

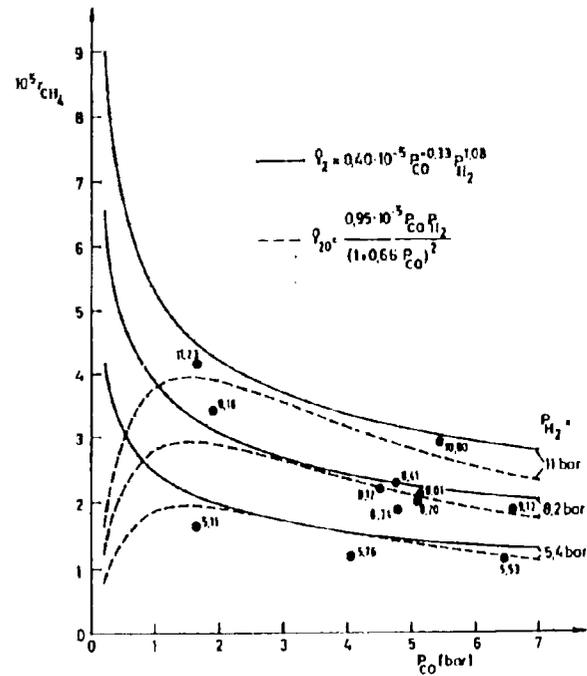


Abb. 27: Reaktionsgeschwindigkeit von Methan r_{CH_4} (mol/h g_{Katal}) in Abhängigkeit vom CO-Druck
 gemessene Werte $r_{H_4} \cdot 10^5$ mit $p_{H_2} = 1.81$ bar

8. Diskussion

Die im Vorstehenden aufgezeigten Arbeitsergebnisse werden nachfolgend mit der vorhandenen Literatur verglichen und diskutiert. Danach wird das Teilsystem Olefine/Paraffine einer näheren Betrachtung unterzogen und die Wechselwirkung zwischen Reaktion und Transportprozessen bei der Fischer-Tropsch Synthese behandelt.

8.1. Formalkinetische Beschreibung der Reaktion

Da der Mechanismus der Synthese noch nicht endgültig aufgeklärt ist, finden sich in der Literatur nur formalkinetische Ansätze zu seiner Beschreibung, für die dann mechanistische Deutungen versucht werden. Als Ansätze dienen meistens einfache Potenzgleichungen, in die lediglich die CO- und H₂-Abhängigkeit eingehen. Anderson⁷²⁾ fügt ein zusätzliches Glied ein, welches den hemmenden Einfluß des Zwischenprodukts berücksichtigen soll.

Bis in jüngster Zeit wurde entweder die Verbrauchsgeschwindigkeit von Synthesegas oder Kohlenmonoxid oder aber die Bildungsgeschwindigkeit von Methan beschrieben. Erst in zwei neueren Arbeiten treten auch die Bildungsgeschwindigkeiten der Produkte in Erscheinung. In Tabelle 19 sind deren Ergebnisse und die Ergebnisse aus dieser Arbeit mit der von Vannice an einem Eisenkatalysator gefundenen Abhängigkeit der Methanisierung zusammengestellt.

Vannice⁴⁹⁾ und Rautavuoma¹³⁸⁾ finden einen Wasserstoffexponenten nahe 1. Das deckt sich mit dem hier erarbeiteten Wert. Bei Rautavuoma schwankt der Wasserstoffexponent abhängig vom CO-Druck um $\pm 0,1$. Baerns u.a.⁷⁸⁾ nennen dagegen einen Wert von 0,4. Da allgemein eine Reaktionsordnung von 1 für Wasserstoff gefunden wird, ist dieser niedrigere Wert möglicherweise mit Transporteinflüssen zu erklären.

Die Daten von Vannice, Rautavuoma und die aus der vorliegenden Arbeit unterscheiden sich im Zahlenwert des CO-Exponenten von Methan, der in den Grenzen zwischen -0,05 und -0,9 liegt. Daß der CO-Exponent negativ ist, erklärt sich aus der starken CO-Adsorption; d.h. CO wird so fest an die Oberfläche gebunden, daß es nicht mehr weiter reagieren kann: je größer die Adsorptionenthalpie, desto größer der hemmende Einfluß auf die Reaktion.- Daher ist zu erwarten, daß der CO-Exponent jeweils vom Katalysator und seiner Adsorptions-konstanter unmittelbar beeinflußt wird.

Tabelle 19 : Bildungsgeschwindigkeiten der Kohlenwasserstoffe
Vergleich der Exponenten für den Ansatz

$$r_i = K_i P_{CO}^m P_{H_2}^n$$

Katalysator	Fe/Mn/Zn/K		Fe/Mn		Co		Fe	
Literatur	diese Arbeit		78)		138)		69)	
Exponent	m	n	m	n	m	n	m	n
CH ₄	-0.33 ±0.04	1.03 ±0.04	-0.57 ±0.03	0.38 ±0.05	-0.9	1.3	-0.05	1.14
C ₂ H ₄	-0.13 ±0.06	0.57 ±0.11	1.46 ±0.08	-0.02 ±0.07	-1.0	1.3	-	-
C ₂ H ₆	-0.17 ±0.05	1.08 ±0.10	-0.46 ±0.06	0.66 ±0.10	-0.5	1.2	-	-
C ₃ H ₆	-0.02 ±0.08	0.77 ±0.16	0.85 ±0.08	-0.13 ±0.08	+0.4	1.0	-	-
C ₃ H ₈	-0.28 ±0.16	±0.86 ±0.33	-0.81 ±0.06	0.95 ±0.13	-1.4	1.9	-	-

Bei den Olefinen wird von Baerns eine H_2 -Abhängigkeit nahe Null angegeben; dagegen liegt unsere Messung bei 0,6. Ferner stehen bei Baerns positive Werte für die CO-Abhängigkeit der Olefine, während unsere Messungen Werte mit negativem Vorzeichen ergeben (was im Übrigen auch Rautavuoma berichtet). Diese Abweichung ist möglicherweise auf unterschiedliche Adsorptionsverhältnisse an den jeweils verwendeten Katalysatoren zurückzuführen.

Beiden Arbeiten ist gemeinsam, daß jeweils für die Verbindungs-Klasse der Olefine andere Abhängigkeiten gefunden werden als für die Klasse der Paraffine. Das unterstreicht die Notwendigkeit, bei einer Reaktor-Auslegung mit angestrebten verändertem Produktspektrum die Bildungsgeschwindigkeiten der Produkte anstelle der bisher gebräuchlichen Brutto-Verbrauchsgeschwindigkeiten zugrunde zu legen.

In dieser Arbeit (Abschn. 7) wird die Geschwindigkeit der Methanisierung für den technisch interessanten Bereich sowohl durch den Potenzansatz als auch durch den hyperbolischen Ausdruck

$$r_{CH_4} = \frac{k P_{CO} P_{H_2}}{(1 + a P_{CO})^2} \quad (8-1)$$

richtig beschrieben. Gegenüber den aus der Literatur bekannten Ansätzen zeichnet er sich dadurch aus, daß er die Bildungsgeschwindigkeit des Produkts bei gegen Null gehenden CO-Drücken physikalisch richtig erfaßt. Die bisher bekannten Ansätze (Tab. 1) führen für diesen Fall dazu, daß die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von CO wird, oder aber asymptotisch gegen unendlich geht. Die Gleichung (8-1) dagegen führt bei sehr niedrigen CO-Drücken auch zu niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten. Das gilt zwar auch für den von Anderson¹⁵⁾ und Dry⁶⁷⁾ verwendeten Ansatz (2-16), der jedoch ganz unspezifisch den Gesamtverbrauch an $CO+H_2$ beschreibt und daher für eine Maßstabsübertragung unter Berücksichtigung der Produkte ungeeignet ist.

Die Gleichung (8-1) läßt sich aus dem in Abschnitt 2.4 beschriebenen Reaktionsmechanismus ("Carbid"-Theorie) ableiten, wenn man die vereinfachenden Annahmen 1. und 2. trifft:

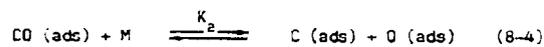
1. Die Oberfläche des Katalysators sei hauptsächlich durch molekulares Kohlenmonoxid bedeckt. Dann kann unter Annahme einer Langmuir-Isothermen der Bedeckungsgrad mit CO, θ_{CO} , durch

$$\theta_{CO} = \frac{K_{CO} P_{CO}}{(1 + K_{CO} P_{CO})} \quad (8-2)$$

beschrieben werden. Ebenso gilt dann für die freien Oberflächenplätze

$$\theta_{frei} = \frac{1}{(1 + K_{CO} P_{CO})} \quad (8-3)$$

2. Der Start der Synthesereaktion verlaufe über die Dissoziation eines adsorbierten CO-Moleküls. Diese Reaktion befinde sich im Gleichgewicht. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt sei die Hydrierung des gebildeten Oberflächenkohlenstoffs



Aus der Gleichung (8-4) erhält man für den Bedeckungsgrad mit Kohlenstoff

$$\theta_C = \frac{K_a K_{CO} P_{CO}}{\theta_O (1 + K_{CO} P_{CO})^2} \quad (8-6)$$

Wird nun noch näherungsweise die Oberflächenkonzentration des adsorbierten Sauerstoffs als konstant betrachtet, kann θ_C in die Gleichung für r_b die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion (8-5) eingesetzt werden

$$r_b = k_b \theta_C P_{H_2} \quad (8-7)$$

Man erhält dann als resultierenden Ausdruck die Geschwindigkeitsgleichung

$$r_{\text{CH}_4} = r_b = \frac{k P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}{(1 + a P_{\text{CO}})^2} \quad (8-1)$$

8.2. Bildung der Olefine und Paraffine am Beispiel von Äthylen und Äthan

Die Versuche mit zudosiertem Äthylen zeigen, daß weniger als 5 % des unter normalen Synthesebedingungen gebildeten Äthans aus adsorbiertem Äthylen gebildet werden. Die Gesamtmenge des umgesetzten Äthylens ist jedoch größer als die des gebildeten Äthans, was durch Einbau in wachsende Ketten zu erklären ist. Das gleiche wurde von mehreren Autoren bei Versuchen mit radioaktiv markierten Olefinen beobachtet. Die markierten C-Atome fanden sich in Produkten höherer C-Zahl wieder (32, 108, 136).

Die Geschwindigkeit, mit der adsorbiertes Äthylen hydriert wird, ist vom Katalysator abhängig. Hall u.a. beobachteten an einem einfach promovierten Eisenkontakt, daß das eingesetzte Äthylen vollständig hydriert wurde. An einem doppelt promovierten Eisenkontakt hingegen, der eine geringere Hydrieraktivität hatte, war am Reaktorausgang gleich viel radioaktiv markiertes Äthylen wie Äthan vorhanden¹³⁶).

Der untersuchte Eisen-Mangan-Kontakt hat eine geringe Hydrieraktivität erkennbar am hohen, immer zwischen 5 und 1.5 liegenden Verhältnis von Äthylen:Äthan.

Für einen hohen Olefinanteil ist nicht das H_2/CO -Verhältnis entscheidend, vielmehr wird die Ausbeute an Olefinen durch niedrige CO-Umsätze begünstigt, wie aus den in der Abbildung 17 wiedergegebenen Experimenten erkennbar ist.

Die absolute Größe des Wasserstoffdrucks hat einen Einfluß auf die Bildungsgeschwindigkeit des Äthans, wie ein Vergleich der im Abschnitt 7. ermittelten Geschwindigkeitsgleichungen zeigt

$$r_{C_2H_4} = 2 \cdot 10^{-6} p_{CO}^{-0.13} p_{H_2}^{0.57} \quad (8-8)$$

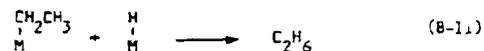
$$r_{C_2H_6} = 3 \cdot 10^{-7} p_{CO}^{-0.17} p_{H_2}^{1.08} \quad (8-9)$$

Die Ergebnisse lassen sich mit folgenden Hypothesen erklären.

Aus einem gemeinsamen Vorläufer, einer adsorbierten Äthylgruppe, wird durch β -H-Übertragung das Olefin gebildet³⁵⁾. Diese Reaktion verläufe reversibel, jedoch sei die Hinreaktion schneller als die Rückreaktion



Die Hinreaktion ist direkt proportional dem Bedeckungsgrad der Äthylgruppe. Parallel dazu wird durch Hydrierung der Äthylgruppe das entsprechende Alkan gebildet.



Geht man davon aus, daß der Bedeckungsgrad mit Wasserstoffatomen bei fast vollständiger Belegung mit CO durch

$$\theta_{H_2} = K_{H_2}^{0.5} \sqrt{p_{H_2}} \quad (8-12)$$

beschrieben wird, dann ist die Geschwindigkeit der Reaktion (8-11) proportional dem Bedeckungsgrad des Äthylrestes und der Wurzel des

Wasserstoffdrucks. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Produkte unterscheiden sich also durch den Ausdruck $\sqrt{P_{H_2}}$.

Dieser Sachverhalt wird durch die beiden Potenzsätze (8-8) und (8-9) richtig wiedergegeben.

8.3. Porendiffusion und Reaktionsnetzwerk

Am Katalysatorkorn sind die ablaufenden Prozesse (Stoff- und Wärmetransport, Sorption und chemische Reaktion an der Oberfläche) miteinander gekoppelt. Hesse (137) hat am Beispiel eines einfachen Systems ohne Folge- und Parallelreaktionen bewiesen, daß, falls die Umsetzung unter Molzahländerung abläuft und die einzelnen Reaktionsteilnehmer sich in ihrem Diffusionsverhalten unterscheiden, Porennutzungsgrade größer 1 theoretisch möglich und experimentell nachweisbar sind. Damit weicht der Autor von der klassischen Theorie des Diffusionseinflusses auf die Reaktion ab.

Bei Temperaturen von 310° C ist in den Vorversuchen zum Einfluß der Porendiffusion zu dieser Arbeit eine gleiche Abweichung aufgetreten. Dies ist so zu verstehen:

Bei kleinen Korndurchmessern ($D_p = 0.2$ mm) treten Konzentrationsgradienten im Korn nicht auf. Die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit ist durch Transporteinflüsse nicht verfälscht.

Nimmt nun die Länge der Pore zu, nehmen aufgrund der Transporthemmung die CO- und die H₂-Konzentrationen ab. Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit fällt, und zwar wegen der niedrigeren Wasserstoffkonzentration, wie im vorliegenden Beispiel bei $D_p = 0.75$ mm.

Wird die örtliche CO-Konzentration aufgrund der langen Diffusionswege noch weiter abgesenkt, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit wieder zu, wie sich aus den formalkinetischen Ansätzen ergibt. Unter Umständen kann sie über die der äußeren Gasphase entsprechende Reaktionsgeschwindigkeit hinaus ansteigen. Dann sind mit zunehmender Porenlänge Porennutzungsgrade um oder über 1 zu beobachten. Dies entspricht dem Verhalten bei $D_p = 4.8$ mm.

Um diese Effekte auszuschließen, wurden die kinetischen Messungen in einem Temperaturbereich durchgeführt, in dem keine Transportlimitierung vorliegt.

Zum Abschluss der Diskussion soll herausgestellt werden:

Die Fischer-Tropsch-Synthese wurde im technisch relevanten Druckbereich durch Potenz- sowie Hougen-Watson-Ansätze gleich gut beschrieben.

Olefine und Paraffine bilden sich aus einem Alkylrest als gemeinsamen Vorläufer. Die Olefine entstehen durch reversible β -H-Eliminierung aus diesem Alkylrest. Damit sind die unterschiedlichen Wasserstoffabhängigkeiten der Olefine und Paraffine erklärbar.

Die für diese Verbindungsklassen jeweils verschiedenen kinetischen Ausdrücke unterstreichen die Notwendigkeit, die Bildungsgeschwindigkeiten der Produkte bei einer Reaktormodellierung und Maßstabsübertragung zur Basis der Auslegung zu machen.

9. Symbolverzeichnis

b		Schätzwert für den Regressionsparameter β
c_p	(J/mol K)	molare Wärmekapazität
D	(cm^2/s)	Diffusionskoeffizient
D_p	(mm)	Korndurchmesser
G_M^p	(mol/s cm^2)	molare Gasbelastung des Schüttungs- querschnitts
$h = P/\rho$	(m Fluid)	Druckhöhe
h_m	(J/ cm^2 s K)	Wärmeübergangszahl
j_H	(-)	Colburn-Koeffizient für den Wärme- transport
j_D	(-)	Colburn-Koeffizient für den Stoff- transport
k		Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_s	(1/s)	auf die spezifische Oberfläche bezogene Geschwindigkeitskonstante
k_G	(mol/s cm^2 bar)	Stoffübergangszahl
K_i		Adsorptionskonstante
L	(m)	Länge des Katalysatorbetts
L	(cm)	charakteristische Länge in Gl. (5-15)
m_{Kat}	(g)	Katalysatormasse
\dot{n}	(mol/h)	Molenstrom
P	(bar)	Druck
$Pr = \frac{c_p \mu}{\rho k}$	(-)	Prandtl-Zahl
R		allgemeine Gaskonstante
r_i	(mol/h g_{Kat})	Reaktionsgeschwindigkeit, bezogen auf die Katalysatormasse
S	(m^2/g)	Spezifische Oberfläche
S_i	(C-Atom-%)	integrale Selektivitäten
x		unabhängige Variable (in Abschnitt 3.2)
y		abhängige Variable (in Abschnitt 3.2)

α	(-)	Wachstumswahrscheinlichkeit
β	(-)	Regressionsparameter
$\gamma = r_{H_2}/r_{CO}$	(-)	Verbrauchsverhältnis H_2/CO
ϵ	(-)	Porosität der Schüttung
ϵ_{kat}	(-)	Porosität des Katalysatorkorns
η	(-)	Porennutzungsgrad
θ		Bedeckungsgrad
μ	(g/cm s)	Viskosität
ρ	(g/cm ³)	Dichte
σ_i	(C-Atom-%)	differentielle Selektivität
ψ	(-)	Thiele-Modulus
Φ	(-)	Weisz-Prater-Kriterium
χ	(-)	Labyrinthfaktor

10. Literaturverzeichnis

1. C.D.Frohning, M.Baerns, H.Kölbel u.a., "Stand und Entwicklungsmöglichkeiten der Fischer-Tropsch-Synthese zur Erzeugung von Chemiegrundstoffen und Chemierohstoffen", ZLDI Dtsch.Forsch.Vers. Luft-Raumf. München, 1977
2. J.Schulze, Chem.-Ing.-Tech. 46,925,976,(1974)
3. F.Fischer, H.Tropsch, Ber.dtsch.chem.Ges. 59,830,832,(1926)
4. H.Pichler, Adv.Catal. 4,271,(1952)
5. O.Roelen, Erdöl Kohle-Erdgas-Petrochem.-Brennst.-Chem. 31,524,(1978)
6. H.H.Storch, N.Golumbic, R.B.Anderson, "The Fischer-Tropsch and Related Syntheses" John Wiley & Sons, New York, 1951
7. C.D.Frohning, H.Kölbel, M.Ralek, W.Rottig, F.Schnur, H.Schulz, "Fischer-Tropsch Synthese" in: J.Falbe (Hg.), "Chemierohstoffe aus Kohle" G.Thieme, Stuttgart 1977
8. H.Schulz, J.H.Cronjé, in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 14, S.329, 4.Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1977
9. H.Pichler, H.Schulz, Chem.-Ing.-Tech. 42,1162,(1970)
10. M.A.Vannice, Catal.Rev.-Sci-Eng., 14,153,(1976)
11. V.Ponec, Catal.Rev.-Sci.Eng. 18,151,(1978)
12. Y.T.Shah, A.J.Perrotta, Ind.Eng.Chem.,Prod.Res.Dev. 15,123,(1976)
13. R.H.Madon, H.Shaw, Catal.Rev.-Sci.Eng. 15,69,(1977)
14. I.Wender, Catal.Rev.-Sci.Eng. 14,97,(1976)
15. R.B.Anderson, in: P.H.Emmett, (Hg.), "Catalysis", Band 4, Reinhold New York 1956
16. H.Kölbel, H.Roberg, Ber.Bunsenges.phys.Chem. 75,1100,(1971)
17. H.Kölbel, H.Roberg, Ber.Bunsenges.phys.Chem. 81,634,(1977)
18. H.Kölbel, K.D.Tillmetz, Ber.Bunsenges.phys.Chem. 76,1156,(1972)
19. H.Kölbel, K.D.Tillmetz, J.Catal. 34,307,(1974)
20. H.Kölbel, D.Hanus, Chem.-Ing.-Tech. 46,1042,(1974)
21. D.Kitzelmann, Dissertation, Bonn, 1978
22. H.Schulz, A.Zein El Deen, Fuel Process.Technol. 1,45,(1977)
23. H.Berke, R.Hoffmann, J.Am.Chem.Soc. 100,7224,(1978)
24. A.W.Sternberg, J.Wender, Proc.Intern.Conf.Coordin.Chem., London 1959, S.53

25. H.Pichler, H.Schulz, *Chem.-Ing.-Tech.* 42, 1162, (1970)
26. I.H.Coffield, J.Kozikowski, R.D.Closson, *J.Org.Chem.* 22, 598, (1957)
27. G.Henrici-Olivé, S.Olivé, *J.Mol.Catal.* 3, 443, (1977/78)
28. G.Henrici-Olivé, S.Olivé, "Polymerisation" Verlag Chemie, Weinheim 1969
29. H.Schulz, *Erdöl Kohle-Erdgas-Petrochem.Brennst.-Chem.* 30, 123, (1977)
30. H.Schulz, B.R.Rao, M.Elstner, *Erdöl Kohle-Erdgas-Petrochem.Brennst.-Chem.* 23, 651, (1970)
31. W.K.Hall, R.J.Kokes, P.H.Emmett, *J.Am.Chem.Soc.* 82, 1027, (1960)
32. Ya.T.Eidus, *Russ.Chem.Rev.* 36, 338, (1967)
33. G.Blyholder, D.Shibabi, W.V.Wyatt, R.Bartlett, *J.Catal.* 43, 122, (1976)
34. K.D.Tillmetz, Dissertation, Berlin 1976
35. G.Henrici-Olivé, S.Olivé, *Angew.Chem.* 88, 144, (1977)
36. J.A.Labinger, *Adv.Chem.Ser.* 167, 149, (1978)
37. G.Blyholder, P.H.Emmett, *J.Phys.Chem.* 63, 962, (1959)
38. G.Blyholder, P.H.Emmett, *J.Phys.Chem.* 64, 470, (1960)
39. S.R.Craxford, E.K.Rideal, *J.Chem.Soc.* 1604, (1939)
40. H.Gentsch, V.Härtel, M.Köpp, *Ber.Bunsenges.phys.Chem.* 75, 1086, (1971)
41. P.B.Wentrcek, B.J.Wood, H.Wise, *J.Catal.* 43, 363, (1976)
42. H.Matsumoto, C.O.Bennett, *J.Catal.* 53, 331, (1978)
43. W.A.A.van Baarneveld, V.Ponec, *J.Catal.* 51, 426, (1978)
44. J.W.A.Sachtler, J.M.Kool, V.Ponec, *J.Catal.* 58, 284, (1979)
45. G.G.Low, A.T.Bell, *J.Catal.* 52, 397, (1979)
46. J.G.McCarthy, H.Wise, *J.Catal.* 67, 406, (1979)
47. P.Biloen, J.N.Helle, W.M.H.Sachtler, *J.Catal.* 58, 95, (1979)
48. J.A.Rabo, A.P.Risch, M.L.Poutsma, *J.Catal.* 53, 295, (1978)
49. M.A.Vannice, *J.Catal.* 37, 449, 462, (1975)
50. L.M.Luyten, M.van Grondelle, J.H.C.van Hoff, *J.Phys.Chem.* 82, 2000, (1978)
51. M.M.Bhasin, W.J.Bartley, P.C.Ellgen, T.P.Wilson, *J.Catal.* 54, 120, (1978)
52. M.A.Vannice, *J.Mol.Catal.* 1, 201, (1975/76)
53. V.T.Coon, T.Takeshita, W.E.Wallace, R.S.Craig, *J.Phys.Chem.* 80, 1878, (1976)

54. M.A.Vannice, R.L.Garten, J.Catal. 56, 236, (1979)
55. E.Kikuchi, T.Ino, N.Ito, Y.Morita, J.Japan.Petrol.Inst. 21, 242, (1978)
56. E.Kikuchi, T.Ino, N.Ito, Y.Morita, Bull.Japan.Petrol.Inst. 18, 139, (1976)
57. M.Ichikawa, J.Chem.Soc.,Chem.Comm. 566, (1978)
58. M.P.Rosynek, J.B.Winder, J.Catal. 56, 258, (1979)
59. V.I.Mashinskii, V.A.Postnikov, Yu.N.Novokov, A.L.Lapidus, M.E.Vol'pin, Ya.T.Eidus, Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 2018, (1976)
60. E.L.Muetterties, Bull.Soc.Chim.Belg. 84, 95, (1975)
61. M.G.Thomas, B.F.Beier, E.L.Muetterties, J.Am.Chem.Soc. 98, 1296, (1976)
62. J.C.Hufmann, J.G.Stone, W.C.Krussell, K.G.Caulton, J.Am.Chem.Soc. 99, 5829, (1977)
63. G.C.Demitras, E.L.Muetterties, J.Am.Chem.Soc. 99, 2796, (1977)
64. A.L.Lapidus, M.M.Savel'ev, Bull.Acad.Sci. USSR, Div.Chem. 27, 288, (1978)
65. G.Henrici-Olivé, S.Olivé, Angew.Chem. 91, 83, (1979)
66. C.Masters, C.van der Woude, J.A.van Doorn, J.Am.Chem.Soc. 101, 1633, (1979)
67. M.E.Dry, Ind.Eng.Chem., Prod.Res.Dev. 15, 282, (1976)
68. H.E.Atwood, C.O.Bennett, Ind.Eng.Chem. Process Des.Dev. 18, 163, (1979)
69. C.Yang, F.E.Massoth, A.G.Oblad, Am.Chem.Soc., Div.Petrol.Chem.Prep. 22, 538, (1978)
70. P.C.Ellgen, W.J.Bartley, M.M.Bhasin, T.P.Wilson, Am.Chem.Soc., Div.Petrol.Chem.Prep. 23, 616, (1978)
71. J.G.Ekerdt, A.T.Bell, J.Catal. 58, 170, (1979)
72. R.B.Anderson, F.S.Karn, J.F.Shultz, U.S.Bur.Mines Bull. 614, (1964)
73. M.E.Dry, T.Shingles, L.J.Boshoff, J.Catal. 25, 99, (1972)
74. J.Jacobs, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 1977
75. A.Zein El Deen, J.Jacobs, M.Baerns, ACS Symp.Ser. 65, 26, (1978)
76. A.Zein El Deen, J.Jacobs, M.Baerns, Chem.-Ing.-Tech. 50, 958, (1978)
77. U.Törk, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, (1978)
78. G.Bub, M.Baerns, B.Büssemeier, C.D.Frohning, Proceed. ISCRE V, Nizza (1980)

79. F.S.Katz, B.Seligmann, J.F.Shultz, R.B.Anderson. J.Phys.Chem. 62, 1032, (1968)
80. M.E.Dry, T.Shingles, L.J.Boshoff, G.J.Osthuisen, J.Catal. 15, 190, (1969)
81. W.K.Hall, R.J.Kokes, P.H.Emmett, J.Am.Chem.Soc. 82, 1027, (1960)
82. F.M.Dautzenberg, J.N.Helle, R.A.van Santen, H.Verbeek, J.Catal. 50, 8, (1977)
83. J.Gaube, G.Hochstadt, Chem.-Ing.-Tech. 50, 627, (1978)
84. R.B.Anderson, J.Catal. 55, 114, (1978)
85. R.J.Madon, J.Catal. 57, 183, (1979)
86. M.S.Mohammed, Dissertation, TU Berlin, 1977
88. M.S.Mohammed, B.Schmidt, D.Schneidt, M.Ralek, Chem.-Ing.-Tech. 51, 739, (1979)
89. J.M.Berty, Chem.Eng.Prog. 70 (5), 78, (1974)
90. U.Gantz, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 1975
91. H.Kölbel, P.Ackermann, F.Engelhardt, Erdöl Kohle 9, 153, (1956)
92. J.B.Cropley, ACS Symp.Ser. 65, 292, (1978)
93. D.M.Himmelblau, "Process Analysis by Statistical Methods" J.Wiley, New York, 1970
94. R.Reitzlaff, G.Rust, J.Waibel, "Statistische Versuchsplanung", Verlag Chemie, Weinheim, 1975
95. Computer Gesellschaft Konstanz mbH, "FORTRAN - Statistik" Programmbibliothek 44D.F4.12, ohne Datum
96. F.Langer, "Regressionsanalyse", in: Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie, 4.Aufl., Bd. 4, S.579, Verlag Chemie, Weinheim, 1974
97. Y.Bard. "Nonlinear Parameter Estimation" Academic Press, New York, 1974
98. D.W.Marquardt, J.Soc.Ind.Appl.Math. 11, 431, (1963)
99. U.Hoffmann, H.Hofmann, "Einführung in die Optimierung", Verlag Chemie, Weinheim, 1971
100. E.Kreyszig, "Statistische Methoden und ihre Anwendungen", Vandenhoeck & Ruprecht, 6.Aufl., Göttingen 1977, S.177
101. J.A.Mahoney, K.K.Robinson, E.D.Myers, CHEMTECH 8, 758, (1978)
102. R.Kaiser, "Chromatographie in der Gasphase", Bd.III, Teil 2, B.I.Hochschultaschenbücher, Bibl.Institut, Mannheim, 1969
103. G.Jakob, GIT (Glas-Instrum.-Tech.) Fachz.Lab. 16, 1139, (1972)

104. H.Köbel, K.D.Tillmetz, DOS 2507647 (1976)
105. B.Büssemeier, C.D.Frohning, G.Horn, W.Kluy, DOS 2518964 (1976)
106. C.Büssemeier, C.D.Frohning, B.Cornils, Hydrocarbon Process.
55 (11), 105, (1976)
107. H.L.Ritter, L.E.Drake, Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 17, 782, (1945)
108. H.Pichler, H.Schulz, B.R.Rao, Liebigs Ann.Chem. 719, 61, (1968)
109. W.Bresser, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 1976
110. G.Lohrengel, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum, 1978
111. G.Lohrengel, M.R.Dass, M.Baerns, Proceed. 2nd Intern. Symp.Scientific
Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Paper A
Louvain La Neuve, 1978
112. J.M.Berty, Private Mitteilung
113. M.Leva, Chem.Eng. 56, 115, (1949)
114. S.M.Walas, "Reaction Kinetics for Chemical Engineers"
McGraw-Hill, New York 1959
115. "Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie,
Astronomie, Geophysik, und Technik" 6.Aufl., II.Band, 5.Teil,
Springer, Berlin 1959
116. /115/, 6.Aufl., IV.Band, Bandteil b, Springer, Berlin 1972
117. /115/, 6.Aufl., II.Band, 4.Teil, Springer, Berlin 1961
118. "VDI-Wärmeatlas", 2.Aufl., VDI-Verlag, Düsseldorf 1974
119. C.R.Wilke, Chem.Eng.Prog. 46, 95, (1950)
120. C.R.Wilke, J.Chem.Phys. 18, 517, (1950)
121. J.T.Holmes, M.G.Baerns, "Evaluation of Physical Properties of Gases
and Multicomponent Gas Mixtures" ANL-6951, Argonne Nat.Lab., 1964
122. M.G.Nyström, Chem.Eng.Sci. 33, 390, (1978)
123. C.N.Satterfield, "Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis"
MIT Press, Cambridge/Mass., 1970, S.80
124. L.J.Petrovic, G.Thodos, Ind.Eng.Chem.Fundam. 7, 274, (1968)
125. R.B.Bird, W.E.Stewart, E.N.Lightfoot, "Transport Phenomena",
Wiley, New York, 1960, S.256
126. A.Sen Gupta, G.Thodos, AIChE J. 8, 608, (1962)
127. D.E.Mears, Ind.Eng.Chem. Process Des.Dev. 10, 541, (1971)
128. J.J.Carberry, Ind.Eng.Chem.Fundam. 14, 129, (1975)
129. J.B.Anderson, Chem.Eng.Sci. 18, 147, (1963)

130. R.Aris, "Introduction to the Analysis of Chemical Reactors",
Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1965, S.128
131. /123/, S.54
132. P.B.Weisz, C.D.Prater, Adv.Catal. 6, 167, (1954)
133. P.B.Weisz, Ber.Bunsenges.phys.C. 79, 798, (1975)
134. /123/, S.135
135. N.I.Koltsov, S.L.Kipermann, J.Res.Inst.Catal., Hokkaido Univ.
25, 85, (1978)
136. W.K.Hall, R.J.Kokes, P.H.Emmett, J.Am.Chem.Soc. 82, 1027, (1960)
137. D.Hesse, Chem.-Ing.-Tech. 51, 828, (1979)
138. A.O.I.Rautavuoma, Dissertation, TH Eindhoven, 1979
139. H. Jankowski, J. Nelles, R.Adler, B.Kubias, C.Sälzer.
Chem.Tech. (Leipzig) 30, 441 (1978)
140. J.Nelles, H.Jankowski, R.Adler, B.Kubias, C.Sälzer,
Chem.Tech. (Leipzig) 30, 555 (1978)

A n h a n g

A.1. Tabellen	139
A.2. Formalkinetische Ansätze	178
A.3. Formalkinetische Ansätze - Ableitung des Modells 1	180
A.4. Formalkinetische Ansätze - Modellgleichungen für Modell 1	184
A.5. Auswertung der Meßdaten	185
A.6. Fehlerbetrachtung	190
A.7. Spezifikationsliste	193
A.8. Liste der verwendeten Gase	197
A.9. Gaschromatographische Analysen	199
A.10. Erste Messungen zur Wasserstoffabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten	205

Tabelle A.1.1: Messungen im Rohrreaktor, Katalysator 6/4, Maßreihe 1
 Katalysatormenge: 60 g in 70 ml
 Vorbehandlung im Reaktor: 10 h, 300°C, Ar
 20 h, 300°C, H₂, RC = 2000 h⁻¹

Nr.	Zeit (h)	T (°C)	(bar)			RC (h ⁻¹)	U _{CO}	U _{H₂}	U _{CO₂}	U _{O₂}
			P _{ges}	P _{H₂}	P _{CO}					
1	0 - 6	270	4	1,92	1,16	500	3,4 %	-)	-)	1,1 %
2	6 - 12	275	4	1,87	1,21	506	-)	3,1 %	-)	1,2 %
3	12 - 26	295	4	1,88	1,74	495	19,6 %	8,7 %	1,5 %	1,5 %
4	26 - 36	315	4	1,88	1,24	496	17,0 %	12,8 %	6,8 %	2,4 %
5	36 - 48	295	8	3,78	2,56	495	23,2 %	72,0 %	9,1 %	2,7 %
6	48 - 55	295	8	3,19	3,29	372	42,9 %	81,0 %	3,9 %	1,3 %
7	55 - 69	315	8	3,10	3,38	395	20,5 %	11,9 %	7,8 %	1,9 %

-) Bestimmung des Umsatzes nicht möglich

Tabelle A.1.2: Messungen im Rohrreaktor, Katalysator 7/22, Maßreihe 2
 Katalysatormenge: 244 g in 112 ml
 Vorbehandlung im Reaktor: 3 h, 300°C, Ar
 20 h, 300°C, H₂, RC = 2000 h⁻¹

Nr.	Zeit (h)	T (°C)	(bar)			RC (h ⁻¹)	U _{CO}	U _{H₂}	U _{CO₂}	U _{O₂}
			P _{ges}	P _{H₂}	P _{CO}					
1	0 - 37	295	4	1,93	1,26	500	4,9 %	4,6 %	0,9 %	0,2 %
2	40 - 49	295	4	1,93	1,26	500	9,4 %	4,5 %	2,7 %	0,6 %
3	49 - 64	315	4	1,93	1,26	500	9,8 %	5,0 %	4,9 %	1,8 %
4	64 - 85	315	4 - 6,8	3,26	2,17	500	40,9 %	20,5 %	14,5 %	2,6 %

Tabelle A.1.3: Maßreihe 5, Betriebsbedingungen
 Katalysatormenge n_{kat}: 30,7 g
 Schichthöhe L: 15 mm
 Vorbehandlung: 10 h, 290°C, Ar
 54 h, 290°C, H₂, RC = 2000 h⁻¹

Nr.	Zeit (h)	T (°C)	(bar)						RC (h ⁻¹)	(mol/h)			J	c _{CO₂}	
			P _{ges}	P _{CO}	P _{H₂}	P _{CO₂}	P _{O₂}	P _{H₂O}		P _{CO} /P _{H₂}	U _{CO}	U _{H₂}			U _{CO₂}
1	0 - 5	298	8	0,54	3,64	1,16	2,55	3,80	6,30	516	0,28	0,41	85,6	0,65	0,35
3	5 - 11	296	8	0,37	3,76	0,82	2,55	3,80	11,90	280	0,15	0,23	92,0	0,58	0,24
				±0,01	±0,27	±0,13			± 1,05		±0,02	±0,03	±0,2	±0,11	±0,06
4	11 - 42	296	8	0,43	3,31	1,32	2,55	3,80	7,74	293	0,16	0,23	89,0	0,72	0,38
				±0,03	±0,12	±0,15			± 0,65		±0,01	±0,02	±0,8	±0,02	±0,05
4	42 - 122	290	8	2,33	3,77	0,16	2,55	3,80	1,56	1143	0,60	0,92	12,7	1,00	0,36
				±0,08	±0,03	±0,06			± 0,01		±0,04	±0,01	±4,3	±0,18	±0,13
5	122 - 145	290	8	2,26	3,79	0,21	2,50	3,90	1,48	672	0,35	0,54	14,1	0,96	0,49
				± 0	±0,01	±0,01			± 0,01		±0,01	±0,02	±0,3	±0,04	±0,03

Tabella A.1.4.1 Metreihe 5, Reaktionsgeschwindigkeiten r_i (mol/h q_{ges})

Nr.	(bar)			$10^3 r_i$		$10^3 r_i$															
	P_{ges}	P_{CO}	P_{H_2}	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ H ₁₆	C ₈ H ₁₈	C ₉ H ₂₀	C ₁₀ H ₂₂	C ₆	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH		
1	0	0,56	3,64	4,03	1,39	11,46 ±0,99	3,64 ±0,37	2,31 ±0,23	4,08 ±0,36	0,79 ±0,06	2,42 ±0,18	1,53 ±0,19	1,50 ±0,18	0,47 ±0,12	0,92 ±0,26	0,70 ±0,09	0,75 ±0,14	0,15 ±0,13			
2	0	0,32	3,76	2,39	0,56	10,71 ±1,28	3,20 ±0,33	1,94 ±0,15	3,60 ±0,29	0,46 ±0,09	1,47 ±0,04	0,82 ±0,09	1,00 ±0,14	0,76 ±0,03	0,51 ±0,09	1,53 ±1,69	0,94 ±0,20	0,09 ±0,01			
3	0	0,43	3,31	2,79	0,94	12,40 ±1,49	3,94 ±0,44	2,13 ±0,27	4,14 ±0,45	0,91 ±0,47	2,31 ±0,22	1,34 ±0,46	1,47 ±0,15	0,66 ±0,25	1,08 ±0,33	0,55 ±0,16	0,64 ±0,14	0,10 ±0,16			
4	0	2,33	3,77	1,43	0,49	7,08 ±1,02	1,62 ±0,21	0,65 ±0,11	1,47 ±0,23	0,18 ±0,08	0,82 ±0,14	1,45 ±0,16	0,76 ±0,19	0,36 ±0,37	0,48 ±0,16	0,51 ±0,16	0,61 ±0,11				
5	0	2,24	3,79	1,10	0,54	6,17 ±0	1,90 ±0	0,56 ±0	1,42 ±0	0,22 ±0	0,88 ±0	1,48 ±0	0,54 ±0	0,51 ±0	0,34 ±0	0,49 ±0	0,56 ±0	0,22 ±0			

- 101 -

Tabella A.1.5.1 Metreihe 5, Selektivitäten

Nr.	(bar)			d_i (C-Atom %)																
	P_{ges}	P_{CO}	P_{H_2}	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₇ H ₁₆	C ₈ H ₁₈	C ₉ H ₂₀	C ₁₀ H ₂₂	C ₆	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	CO ₂		
1	0	0,56	3,64	2,84 ±0,25	1,01 ±0,15	1,05 ±0,32	3,04 ±0,27	0,60 ±0,05	2,41 ±0,19	1,52 ±0,19	1,84 ±0,21	0,58 ±0,14	1,38 ±0,19	0,18 ±0,02	0,37 ±0,07	0,12 ±0,09		34,53 ±3,72		
2	0	0,32	3,76	4,49 ±0,06	2,69 ±0,07	1,63 ±0,05	4,54 ±0,05	0,57 ±0,04	2,47 ±0,18	1,37 ±0,20	2,11 ±0,55	0,76 ±0,01	1,29 ±0,07	0,80 ±0,64	0,46 ±0,12	0,11 ±0,01		23,38 ±7,72		
3	0	0,43	3,31	4,70 ±0,12	2,91 ±0,15	1,58 ±0,11	4,58 ±0,24	0,72 ±0,05	3,82 ±0,16	2,00 ±0,69	2,64 ±0,27	1,22 ±0,41	2,42 ±0,70	0,21 ±0,06	0,48 ±0,13	0,22 ±0,25		33,93 ±7,78		
4	0	2,33	3,77	5,20 ±0,03	2,38 ±0,01	0,95 ±0,40	3,22 ±1,24	0,41 ±0,77	2,41 ±1,07	4,23 ±1,49	2,18 ±1,03	3,19 ±1,07	2,17 ±1,20	0,76 ±0,07	0,90 ±0,37			36,18 ±15,13		
5	0	2,74	3,79	5,38 ±0,01	3,31 ±0	0,97 ±0	4,25 ±0	0,57 ±0	3,08 ±0	5,03 ±0	2,14 ±0	2,21 ±0	1,61 ±0	0,60 ±0	0,98 ±0	0,759 ±2,61		49,09 ±2,61		

Tabelle 3.1.6 : Maßreihe 6. Betriebsbedingungen

Katalysatormasse m_{kat} : 59.5 g
 Schütthöhe L : 12 cm
 Vorbehandlung : 20 h, 320° C, Ar
 4 h, 315° C, H_2 , $RC = 2000 \text{ h}^{-1}$
 38 h, 240° C, H_2 , $RC = 2000 \text{ h}^{-1}$
 19 h, 300° C, H_2 , $RC = 2000 \text{ h}^{-1}$
 während der ganzen Maßreihe $P_{CO}^0 = 2.51 \text{ bar}$; $P_{H_2}^0 = 3.88 \text{ bar}$

Nr.	Zeit (h)	T (°C)	(bar)			P_{H_2}/P_{CO}	RC (h^{-1})	(mol/h)		$U_{CO}(\%)$	γ	σ_{CO_2}
			P_{ges}	P_{CO}	P_{H_2}			n_{CO}^0	$n_{H_2}^0$			
1	0 - 5	255	8	1.85	3.81	2.06	790	0.43	0.66	36.6	0.63	0.43
2	5 - 13	255	8	1.85	3.78	2.04	807	0.44	0.67	36.6	0.68	0.45
3	13 - 22	255	8	1.88	3.75	2.00	791	0.43	0.67	36.3	0.76	0.42
4	22 - 30	255	8	1.87	3.80	2.03	784	0.43	0.66	35.5	0.65	0.44
5	30 - 39	256	8	1.90	3.79	1.99	800	0.44	0.67	35.8	0.69	0.43
6	39 - 48	256	8	1.89	3.79	2.01	805	0.44	0.68	34.9	0.68	0.34
7	48 - 57	256	8	1.86	3.77	2.03	795	0.43	0.67	34.3	0.70	0.44
8	57 - 65	255	8	1.98	3.78	1.91	811	0.44	0.68	30.4	0.71	0.44
9	65 - 73	256	8	1.92	3.75	1.96	812	0.44	0.68	33.8	0.74	0.46
10	73 - 82	256	8	1.93	3.81	1.98	781	0.43	0.66	32.4	0.63	0.35
11	82 - 90	256	8	2.02	3.78	1.87	811	0.44	0.68	28.7	0.74	0.44
12	90 - 98	256	8	2.00	3.81	1.91	802	0.44	0.67	29.8	0.69	0.42
13	98 - 106	256	8	2.05	3.76	1.84	796	0.43	0.67	27.5	0.77	0.45
14	106 - 113	256	8	2.09	3.79	1.82	809	0.44	0.68	25.1	0.77	0.46
15	113 - 121	256	8	2.13	3.79	1.78	814	0.44	0.68	23.3	0.75	0.35
16	121 - 129	256	8	2.14	3.75	1.75	793	0.43	0.67	23.0	0.85	0.48
17	129 - 138	257	8	2.22	3.78	1.70	800	0.44	0.67	18.3	0.85	0.48
18	138 - 144	270	8	2.29	3.65	1.59	1339	0.78	1.07	22.0	0.55	0.41
19	144 - 151	283	8	2.35	3.61	1.53	2083	1.18	1.60	20.0	0.67	0.44
20	151 - 160	280	8	2.25	3.66	1.63	2021	1.20	1.60	26.8	0.54	0.33
21	160 - 170	284	8	2.28	3.62	1.59	2649	1.56	2.15	22.9	0.61	0.39
22	170 - 180	255	8	2.20	3.63	1.66	781	0.46	0.63	27.3	0.60	0.37

Tabella A.1.7.1: H₂Orolio 6, Reaktionsgeschwindigkeiten r_i (mol/h g_{kat})

T (°C)	(bar)				$10^3 r_i$					
	P_{ges}	P_{CO}	P_{H_2}	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
255	0	1.05	3.01	4.34	1.00					
255	0	1.05	3.70	4.32	1.90	15.0	7.5	1.7	6.5	1.4
255	0	1.08	3.75	4.32	1.08	16.3	7.2	1.0	6.1	1.3
255	0	1.07	3.60	4.19	1.03	16.6	7.2	1.0	6.1	1.2
256	0	1.90	3.79	4.07	1.77	20.5	7.9	2.6	6.0	1.4
256	0	1.09	3.79	4.23	1.08	16.9	7.9	1.9	6.1	1.2
256	0	1.06	3.77	4.34	1.90	16.4	6.6	1.0	5.7	1.1
255	0	1.98	3.79	3.72	1.65	15.0	6.4	1.7	5.4	1.1
256	0	1.92	3.75	4.15	1.90	17.2	7.6	1.0	5.5	1.2
256	0	1.93	3.01	3.02	1.74	16.5	6.4	1.7	5.3	1.1
256	0	2.02	3.70	3.51	1.56	14.5	5.6	1.6	4.0	1.0
256	0	2.00	3.01	3.60	1.50	14.2	5.4	1.0	4.9	1.0
256	0	1.05	3.76	3.29	1.50	15.4	5.0	1.9	5.3	1.1
256	0	2.09	3.79	3.05	1.40	13.4	4.9	1.5	4.2	0.9
256	0	2.13	3.79	2.05	1.27	13.5	4.9	1.5	4.3	0.9
256	0	2.14	3.75	2.74	1.31	11.9	4.2	1.4	3.7	0.0
257	0	2.22	3.78	2.21	1.06	16.1	5.0	1.9	5.1	1.1
270	0	2.29	3.65	4.77	1.95	23.0	7.9	2.4	7.1	1.2
285	0	2.25	3.61	6.51	2.06	32.5	10.6	2.0	9.5	1.6
280	0	2.25	3.66	0.00	2.95	36.0	12.1	3.1	10.7	1.7
286	0	2.20	3.62	9.91	3.05	43.3	14.4	3.9	12.0	1.9
255	0	2.20	3.65	2.94	1.20	10.2	3.6	1.0	3.3	0.7

Tabella A.1.0: H₂Orolio 6, Selektivitäten

Nr.	T (°C)	(bar)				σ_j (C-Atome %)					
		P_{ges}	P_{CO}	P_{H_2}	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	CO ₂	
1	255	0	1.05	3.01						43.31	
2	255	0	1.05	3.70	3.66	3.40	0.70	4.50	0.96	44.01	
3	255	0	1.08	3.75	3.77	3.34	0.04	4.23	0.90	42.00	
4	255	0	1.07	3.60	3.96	3.42	0.06	4.30	0.07	43.66	
5	256	0	1.90	3.79	5.03	3.00	1.20	5.01	1.02	43.49	
6	256	0	1.09	3.79	4.00	3.74	0.90	4.32	0.04	44.40	
7	256	0	1.06	3.77	3.70	3.04	0.02	3.93	0.75	43.01	
8	255	0	1.96	3.79	4.25	3.44	0.92	4.35	0.90	44.41	
9	256	0	1.92	3.75	4.15	3.66	0.06	3.99	0.07	45.05	
10	256	0	1.93	3.01	4.32	3.30	0.00	4.17	0.07	45.30	
11	256	0	2.02	3.70	4.13	3.10	0.92	4.11	0.04	44.25	
12	256	0	2.00	3.01	3.95	3.00	1.00	4.00	0.04	41.62	
13	256	0	2.05	3.76	4.60	3.52	1.16	4.03	0.99	45.45	
14	256	0	2.09	3.79	4.39	3.22	0.90	4.14	0.07	45.01	
15	256	0	2.13	3.79	4.73	3.44	1.06	4.53	0.96	44.62	
16	256	0	2.14	3.75	4.30	3.06	1.02	4.05	0.07	47.01	
17	257	0	2.22	3.70	7.30	5.26	1.72	6.96	1.50	40.07	
18	270	0	2.29	3.65	4.99	3.32	1.00	4.47	0.75	40.91	
19	285	0	2.25	3.61	4.99	3.26	0.06	4.36	0.75	43.99	
20	280	0	2.25	3.66	4.05	2.72	0.70	3.60	0.60	33.21	
21	286	0	2.20	3.62	4.37	2.90	0.66	3.67	0.57	38.07	
22	255	0	2.20	3.65	2.94	2.00	0.90	2.05	0.60	36.79	

Tabelle A.1.9: Maßzahl γ , Betriebsbedingungen
 Katalysatormenge m_{Kat} : 45,31g
 Schichtenhöhe L : 16 mm
 Vorwärmung: 12 h, 300° C, Ar
 91 h, 300° C, H_2 , $HC = 7000 \text{ h}^{-1}$

Nr.	Zeit (h)	T (°C)	(bar)							RC (h^{-1})	(mol/h)		U_{CO} (g)	γ	σ_{CO_2}
			P_{O_2}	P_{CO}	P_{H_2}	P_{CO_2}	P_{CO}^0	$P_{H_2}^0$	$P_{CO}^0/P_{H_2}^0$		\dot{V}_{CO}^0	$\dot{V}_{H_2}^0$			
1	0 - 10	256	8	2,27	3,66	0,25	2,75	3,63	1,61	1185	0,86	1,16	23,2	0,53	0,34
2	10 - 18	256	6	1,84	2,75	0,27	2,05	2,74	1,49	1554	1,12	1,53	13,3	0,53	0,33
3	18 - 25	256	8	2,40	3,63	0,17	2,75	3,63	1,52	1547	1,13	1,54	16,7	0,57	0,33
4	25 - 33	255	10	2,82	4,66	0,31	3,22	4,75	1,55	1729	0,91	1,35	19,4	0,78	0,45
5	33 - 42	255	8	2,24	3,68	0,23	2,57	3,80	1,63	1153	1,78	1,17	20,0	0,87	0,43
6	42 - 51	255	4	1,22	1,88	0,13	1,28	1,90	1,53	1225	0,84	1,24	8,3	0,89	0,40
7	51 - 60	255	8	2,25	3,61	0,21	2,57	3,80	1,60	1211	0,89	1,23	25,3	1,11	0,27
8	60 - 68	256	6	1,76	2,82	0,12	1,93	2,85	1,60	1191	0,82	1,21	12,6	0,62	0,48
9	68 - 77	256	8	2,30	3,74	0,20	2,57	3,60	1,63	1172	0,80	1,19	16,3	0,75	0,45
10	77 - 85	255	3	0,93	1,42	0,07	0,96	1,43	1,52	1162	0,80	1,18	5,7	0,78	0,42
11	85 - 93	256	8	2,33	3,74	0,16	2,57	3,82	1,60	1164	0,80	1,18	15,2	0,78	0,38

Tabelle A.1.10: Maßzahl γ , Reaktionsgeschwindigkeiten r_i (mol/h V_{Kat})

Nr.	(bar)				$10^3 r_i$													
	P_{O_2}	P_{CO}	P_{H_2}	CO	CO_2	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2										
1	8	2,27	3,66	4,38	1,59	9,4	4,1	9,7	3,7	0,7	2,5	0,8	1,8				1,1	0,2
2	6	1,84	2,75	3,34	1,11	9,9	4,1	9,6	3,7	0,6	2,3	1,8	1,95				2,2	2,10
3	8	2,40	3,63	4,14	1,44	14,9	6,6	11,1	5,3	1,0	4,0	3,4	2,9				3,0	2,8
4	10	2,82	4,66	5,08	1,74	14,1	6,2	11,3	5,6	1,1	4,2	3,8	3,7				3,4	3,3
5	8	2,24	3,68	5,30	1,43	12,2	5,4	11,1	4,9	0,8	3,4	3,2	3,2				2,0	1,1
6	4	1,22	1,88	1,54	0,41	7,4	3,9	9,4	2,5	0,3	1,8	2,5	1,5				1,7	2,5
7	8	2,25	3,61	4,64	1,27	11,0	4,1	9,8	3,4	0,6	2,5	1,9	2,2				1,2	1,3
8	6	1,76	2,82	2,27	1,08	10,8	4,6	9,9	4,0	0,6	2,8	2,5	2,4				2,2	2,3
9	8	2,30	3,74	2,89	1,30	-)	-)	-)										
10	3	0,93	1,42	1,00	0,42	5,3	1,8	9,2	1,4	0,2	0,9	0,4	0,7				1,1	2,1
11	8	2,33	3,74	2,48	1,02	12,3	4,4	11,2	3,9	0,7	2,7	2,5	2,4				1,5	1,4

-) Keine Messung

Tabelle A.1.11: Melreihe 7, Selektivitäten

Nr.	(bar)			C ₁ (C-Atom %)													
	P _{ges}	P _{CO}	P _{H₂}	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₀	C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₂	CO ₂	C ₂ H ₅ OH	CO ₂
1	8	2.27	3.44	2.35	1.88	0.32	2.55	0.48	2.27	0.69	2.03	0.26	0.30	36.21			
2	6	1.84	2.75	2.96	2.46	0.36	3.33	0.60	2.89	1.72	2.97	0.72	1.26	33.33			
3	8	2.40	3.45	3.58	3.18	0.52	3.96	0.72	3.89	3.24	3.45	0.73	1.35	34.73			
4	10	2.82	4.64	3.63	3.20	0.68	4.32	0.84	4.20	3.38	4.22	0.86	0.54	44.90			
5	8	2.25	3.48	3.49	3.08	0.62	4.20	0.69	3.94	3.71	4.63	0.57	1.61	41.00			
6	6	1.22	1.88	4.81	3.06	0.52	4.47	0.57	4.67	3.56	4.72	1.09	3.02	39.76			
7	8	2.25	3.61	2.37	1.76	0.54	2.34	0.39	2.12	1.13	2.33	0.26	0.54	27.27			
8	6	1.76	2.02	4.76	4.06	0.80	5.28	0.78	4.56	4.47	5.72	0.97	2.03	47.62			
9	8	0.93	1.42	5.28	3.58	0.40	4.20	0.60	3.73	1.54	3.73	1.06	2.03	42.11			
10	8	2.33	3.74	4.59	3.28	0.82	4.35	0.73	3.96	3.69	4.50	0.56	1.23	38.16			

Tabelle A.1.12: Melreihe 8, Betriebsbedingungen

Katalysatormasse m_{kat}: 51.11 g
 Schichtdicke L: 15.5 mm
 Vorbehandlung: 24 h, 300°C, Ar
 41 h, 300°C, N₂, RG = 2000 h⁻¹

Nr.	Zeit (h)	T (°C)	(bar)							P _{H₂} /P _{CO}	RG (h ⁻¹)	(mol/h)		U _{CO} (s)	γ	σ _{CO₂}
			P _{ges}	P _{CO}	P _{H₂}	P _{CO₂}	P _{CO} ⁰	P _{H₂} ⁰	Δ _{CO} ⁰			Δ _{H₂} ⁰				
1	0 - 10	256	8	2.03	3.72	0.34	2.57	3.80	1.83	1183	0.66	0.90	30.1	0.66	0.41	
2	10 - 18	255	6	1.64	2.81	0.19	1.93	2.85	1.71	1195	0.67	0.99	21.6	0.63	0.41	
3	18 - 25	255	8	2.79	3.04	0.32	3.17	3.18	1.09	1248	0.79	0.80	19.8	0.66	0.46	
4	25 - 34	255	6	2.03	2.33	0.16	2.38	2.39	1.26	1299	0.90	0.90	12.8	0.63	0.54	
5	34 - 42	256	8	2.82	3.05	0.50	3.17	3.18	1.08	1339	0.79	0.79	18.8	0.66	0.45	
6	42 - 51	255	6	1.53	1.37	0.05	1.58	1.59	1.03	1470	0.99	0.99	5.5	0.51	0.51	

Tabelle A.1.13: MeGreihe B, Reaktionsgeschwindigkeiten r_i (mol/h g_{katal})

Nr.	P _{ges}	(bar)		10 ³ r _i				10 ⁴ r _i									
		P _{CO}	P _{H₂}	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₀	C ₅ H ₈	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
1	8	2.03	3.72	3.99	1.60	23.0	5.5	1.1	5.1	3.8	2.6	1.9	3.2	1.0	1.7	0.4	
2	5	1.64	2.81	2.82	1.16	8.6	3.95	0.6	3.6	0.6	2.5	1.7	2.3	0.7	1.6	0.6	
3	8	2.79	3.04	3.07	1.43	10.0	4.2	0.8	3.8	0.6	2.7	1.3	2.8	1.1	1.5	1.2	
4	6	2.20	2.33	2.24	1.22	8.0	3.8	0.6	3.1	0.5	2.2	1.8	2.0	0.6	1.9	1.3	
5	8	2.82	3.05	2.90	1.21	8.5	3.0	0.5	2.1	0.4	0.9	0.5	0.3	0.3	0.2	1.1	
6	4	1.53	1.57	1.06	0.94	5.9	2.2	0.5	1.8	0.4	1.2	0.6	0.6	0.2	0.2	0.9	

Tabelle A.1.14: MeGreihe B, Selektivitäten

Nr.	P _{ges}	(bar)		s _i (C-atom %)											
		P _{CO}	P _{H₂}	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₀	C ₅ H ₈	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
1	8	2.03	3.72	3.34	2.82	0.56	3.93	0.63	3.70	1.95	4.11	1.29	0.44	0.21	41.13
2	5	1.64	2.81	3.05	2.80	0.42	3.78	0.63	3.55	2.41	4.08	1.24	0.57	0.43	41.13
3	8	2.79	3.04	3.26	2.74	0.52	3.72	0.60	3.52	1.82	4.56	1.79	0.69	0.78	46.58
4	6	2.20	2.33	3.93	3.02	0.54	4.16	0.66	3.93	3.21	4.46	1.34	0.85	1.16	50.00
5	8	2.82	3.05	2.93	2.06	0.34	2.16	0.42	1.24	0.69	0.86	0.52	0.07	0.76	45.17
6	4	1.53	1.57	3.57	2.16	0.94	5.10	0.90	4.53	2.26	2.83	0.94	0.19	1.70	50.94

Tabelle A.1.15.1 Meßreihe 9, Betriebsbedingungen
 Katalysatormasse P_{Kat} = 40,19 g
 Schichttiefe L = 13 mm
 Vorbehandlung : 25 h, 100° C, Ar
 65 h, 100° C, H₂, RG = 2039, 110 h⁻¹

Nr.	Zeit (h)	t (°C)	(bar)						P _{H₂} /P _{CO}	RG (h ⁻¹)	(mol/h)		U _{CO} (%)	x	%CO ₂
			P _{ges}	P _{CO}	P _{H₂}	P _{CO₂}	P _{CO} ⁰	P _{H₂} ⁰			A _{CO} ⁰	A _{H₂} ⁰			
1	0 - 8	255	8	2,70 ±0,01	3,77 ±0,01	0,20 ±0,03	2,52	3,86	1,64 ±0,02	944 ± 19	0,51	0,79	13,40 ± 1,17	0,06 ±0,07	0,56 ±0,07
2	8 - 12	255	0	1,47 ±0,01	2,35 ±0,04	0,07 ± 0	1,63	2,51	1,60 ±0,03	940 ± 19	0,52	0,60	14,98 ± 0,36	1,04 ±0,01	0,37 ±0,01
3	12 - 17	256	0	2,35	3,70	0,16	2,52	3,86	1,64	948 ± 22	0,52	0,60	11,65	0,73	0,53
4	17 - 21	256	8	1,46 ± 0	2,34 ±0,01	0,07 ±0,02	1,63	2,51	1,60 ± 0	955 ± 8	0,52	0,60	15,94 ± 0,18	1,20 ±0,04	0,25 ±0,09
5	21 - 26	255,5	8	2,37 ±0,01	3,03 ±0,03	0,07 ±0,01	2,52	3,86	1,62 ±0,02	948 ± 12	0,52	0,60	9,91 ± 0,04	0,75 ±0,17	0,34 ±0,02
6	26 - 30	255	5	1,53 ±0,02	2,39 ±0,02	0,06 ± 0	1,57	2,41	1,56 ± 0	970	0,53	0,61	4,69	0,92	0,78
7	30 - 35	255	8	2,37 ± 0	3,00 ±0,01	0,11 ± 0	2,52	3,86	1,60 ± 0	953	0,52	0,60	9,69 ±1,47	0,91 ±0,08	0,45 ±0,09
8	35 - 40	255	5	1,53 ±0,01	2,39 ± 0	0,05 ±0,02	1,59	2,47	1,57 ±0,01	963	0,53	0,61	7,55 ±0,02	1,03 ±0,18	0,36 ±0,17
9	40 - 47	255	0	2,40 ±0,01	3,01 ±0,01	0,00 ±0,02	2,54	3,88	1,59 ± 0	972 ± 40	0,53	0,61	11,91 ±0,35	1,07 ±0,02	0,25 ±0,04
10	47 - 50	255,5	8	2,33 ± 0	3,78 ±0,01	0,11 ±0,01	2,54	3,88	1,62 ± 0	687	0,30	0,58	17,63 ±0,20	1,08 ±0,01	0,23 ±0,03
11	50 - 54	255	8	2,39 ±0,02	3,01 ±0,02	0,11 ±0,02	2,54	3,88	1,59 ± 0	965 ± 4	0,53	0,61	10,75 ±1,27	0,97 ±0,05	0,37 ±0,02

Tabella B.1.16.1 Metano 9, Reaktionsgeschwindigkeiten r_i (mol/h Q_{Met})

Nr.	(bar)			$10^3 r_i$		$10^3 r_i$					
	P_{Ges}	P_{CO}	P_{H_2}	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆
1	0	2,30 ±0,01	3,77 ±0,01	1,74 ±0,12	0,97 ±0,15	14,55 ± 1,59	3,54 ±0,33	2,14 ±0,53	3,36 ±0,37	0,03 ±0,12	
2	0	1,87 ±0,01	2,35 ±0,04	1,97 ±0,05	0,71 ±0,01	6,72 ±0,13	7,74 ±0,01	0,04 ±0,01	1,91 ±0,07	0,23 ±0,01	
3	0	7,35 ±0,09	3,78 ±0,04	1,46 ±0,09	0,79 ±0,04	12,27 ± 0,01	4,12 ±0,33	1,72 ±0,33	3,64 ±0,16	0,72 ±0,06	
4	0	1,84 ± 0	7,34 ±0,01	2,05 ±0,01	0,57 ±0,10	8,45 ± 1,66	2,92 ±0,32	0,95 ±0,19	7,37 ±0,23	0,41 ±0,03	
5	0	2,37 ±0,04	3,03 ±0,03	1,28 ±0,01	0,44 ±0,07	10,37 ± 0,49	5,45 ±0,28	1,17 ±0,02	1,92 ±0,22	0,55 ±0,03	
6	5	1,53 ±0,02	2,39 ±0,02	0,42 ±0,02	0,48 ±0,02	5,54 ±0,23	7,23 ±0,23	0,48 ±0,02	1,02 ±0,02	0,27 ±0,02	
7	0	7,37 ± 0	3,00 ±0,01	1,28 ±0,19	0,56 ±0,03	10,70 ± 0,33	3,03 ±0,31	1,10 ±0,03	3,21 ±0,21	0,55 ±0,01	
8	5	1,53 ±0,01	2,39 ± 0	0,91 ±0,03	0,56 ±0,17	4,87 ±0,74	2,46 ±0,41	0,46 ±0,08	1,93 ±0,15	0,74 ±0,03	
9	0	2,40 ±0,01	3,81 ±0,01	1,57 ±0,02	0,40 ±0,07	12,49 ±3,40	3,72 ±0,50	1,17 ±0,50	3,29 ±0,64	0,59 ±0,18	
10	0	2,33 ± 0	3,78 ±0,01	1,70 ±0,08	0,38 ±0,03	11,74 ±2,43	3,57 ±0,57	1,10 ±0,36	3,27 ±0,74	0,57 ±0,14	
11	0	2,39 ±0,02	3,01 ±0,02	1,41 ±0,17	0,52 ±0,09	10,15 ±0,41	3,90 ±0,22	0,94 ±0,03	3,21 ±0,11	0,52 ± 0	

Tabella B.1.17.1 Metano 9, Selektivitäten

Nr.	(bar)			S_i						
	P_{Ges}	P_{CO}	P_{H_2}	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	CO ₂
1	0	2,30 ±0,01	3,77 ±0,01	8,07 ±0,85	4,09 ±0,44	2,45 ±0,34	6,15 ±0,78	1,43 ±0,19	56,03 ±6,54	
2	0	1,87 ±0,01	2,35 ±0,04	3,87 ±0,08	7,31 ±0,19	0,91 ±0,09	2,94 ±0,18	0,57 ±0,04	16,41 ±1,36	
3	0	7,35 ±0,09	3,78 ±0,04	8,40 ±0,01	5,55 ±0,30	2,31 ±0,36	7,34 ±0,12	1,44 ±0,04	53,07 ±5,07	
4	0	1,84 ± 0	7,34 ±0,01	8,35 ±0,01	2,84 ±0,48	0,93 ±0,31	3,70 ±0,15	0,60 ±0,35	23,19 ±8,58	
5	0	2,37 ±0,04	3,03 ±0,03	8,17 ±0,74	5,39 ±0,35	1,84 ±0,04	4,86 ±0,55	1,18 ±0,08	34,42 ±7,14	
6	5	1,53 ±0,02	2,39 ±0,02	8,94 ±0,02	7,23 ±0,02	1,55 ±0,03	0,43 ±0,03	18,25 ±0,25		
7	0	7,37 ± 0	3,00 ±0,01	8,45 ±1,08	6,74 ±0,60	1,84 ±0,16	8,07 ±0,60	1,34 ±0,10	48,79 ±8,73	
8	5	1,53 ±0,02	2,39 ± 0	5,23 ±0,75	5,11 ±0,97	1,09 ±0,03	4,02 ±1,21	0,88 ±0,18	36,14 ±17,14	
9	0	2,40 ±0,01	3,81 ±0,01	8,01 ±2,14	4,74 ±0,70	1,74 ±0,61	6,32 ±1,14	1,52 ±0,33	25,47 ± 3,88	
10	0	2,33 ± 0	3,78 ±0,01	6,96 ±1,88	4,23 ±0,88	1,54 ±0,49	5,07 ±1,58	1,02 ±0,30	22,75 ± 2,94	
11	0	2,39 ±0,02	3,01 ±0,02	7,20 ±0,59	5,54 ±0,37	1,33 ±0,10	6,97 ±0,67	1,12 ±0,14	24,94 ± 1,81	

Tabelle A.1.18: Meßreihe 10, Betriebsbedingungen
 Katalysatormenge m_{Kat} = 58,58 g
 Schichthöhe L = 20,5 mm
 Vorbehandlung = 25 h, 300° C, AR
 62 h, 300° C, H₂, RC = 2000 h⁻¹

Nr.	Zeit (h)	T (° C)	(bar)						$P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}}$	RC (h ⁻¹)	(mol/h)		U_{CO} (g)	η	σ
			P_{O_2}	P_{CO}	P_{H_2}	P_{CO_2}	P_{CO}	P_{H_2}			U_{CO}	U_{H_2}			
1	0 - 4	255	8	2,25 ±0,02	3,79 ±0,03	0,22 ±0,01	2,52	3,86	1,68 ±0	1072 ±10	0,85	1,30	15,61 ±0,32	0,61 ±0,12	
2	4 - 8	255	8	2,11 ±0	3,81 ±0,02	0,28 ±0	2,52	3,86	1,81 ±0,03	714 ±4	0,57	0,87	24,65 ±0,21	0,69 ±0,04	0,60
3	8 - 23	255	8	1,92 ±0,10	3,82 ±0,06	0,33 ±0,13	2,52	3,86	1,99 ±0,07	887 ±3	0,35	0,54	36,03 ±3,56	0,66 ±0,06	0,31
4	23 - 27	254	8	2,32 ±0,03	3,79 ±0	0,16 ±0,03	2,52	3,86	1,64 ±0,02	1069 ±2	0,85	1,30	13,29 ±1,64	0,85 ±0,06	0,34
5	27 - 30	255	4	1,19 ±0	1,90 ±0,01	0,05 ±0,01	1,26	1,93	1,60 ±0,01	1072 ±9	0,85	1,30	9,74 ±0,76	0,93 ±0	0,42
6	30 - 33	255,5	4	1,13 ±0,01	1,91 ±0	0,11 ±0	1,26	1,93	1,73 ±0,02	459 ±6	0,36	0,56	10,03 ±0,64	0,65 ±0,03	0,43
7	33 - 45	255	4	1,01	1,90	0,15	1,26	1,93	1,89	266	0,21	0,32	29,79	0,68	0,35
8	45 - 51	254,5	8	2,23	3,77	0,16	2,52	3,86	1,67	1063 ±8	0,84	1,29	17,80	0,67	0,40
9	51 - 55	255	6	1,76 ±0,01	2,85 ±0,01	0,09 ±0,01	1,89	2,89	1,62 ±0,01	1072 ±10	0,85	1,30	12,22 ±0,24	0,88 ±0,06	0,38
10	55 - 69	255	6	1,60 ±0,01	2,84 ±0,02	0,23 ±0,02	1,89	2,89	1,77 ±0,01	538 ±3	0,43	0,66	22,65 ±0,12	0,63 ±0,16	0,45
11	69 - 73	255	6	1,39	2,82	0,34	1,89	2,89	2,04	330 ±6	0,26	0,40	37,14	0,57	0,42
12	73 - 77	255	8	2,29 ±0,02	3,79 ±0	0,17 ±0,01	2,52	3,85	1,66 ±0,01	1072 ±5	0,85	1,30	15,26 ±1,30	0,82 ±0,01	0,41
13	77 - 79	256	10	2,79	4,71	0,26	3,16	4,82	1,69	1071	0,85	1,30	18,97	0,83	0,40
14	79 - 92	255	10	2,34	4,68	0,52	3,16	4,82	1,98	584	0,43	0,66	36,40	0,74	0,38
15	92 - 99	253	8	2,32 ±0,02	3,79 ±0,02	0,17 ±0,01	2,52	3,85	1,64 ±0,02	1068	0,85	1,30	13,13 ±1,04	0,83 ±0,08	0,49
16	99 - 104	254	8	2,37 ±0,02	3,79 ±0,01	0,16 ±0,01	2,52	3,85	1,59 ±0,02	1070 ±8	0,85	1,30	8,20 ±2,72	0,84 ±0,04	0,78

Table 4.1.11

No.	Zeit (h)	T (°C)	P _{gem}	(bar)					P _{H₂O} /P _{CO}	K _{CO} (h ⁻¹)	(mol/h)		U _{CO} (g)	f	δ _{CO₂}
				P _{CO}	P _{H₂}	P _{H₂O}	P _{N₂}	P _{CO₂}			K _{CO}	K _{H₂}			
17	104 - 110	276	B	1.94 ±0.05	3.76 ±0.01	0.39 ±0.01	2.52	3.85	1.94 ±0.04	1053 ± 21	0.84	1.28	31.70 ±2.02	0.47 ±0.01	0.42 ±0.02
18	110 - 122	275.5	B	1.75 ±0.01	3.74 ±0.05	0.55 ±0.03	2.52	3.85	2.13 ±0.04	704 ± 1	0.54	0.85	41.99 ±0.34	0.47 ±0.02	0.43 ±0.04
19	123	275	B	1.44	3.81	0.59	2.52	3.85	2.62	646 ± 5	0.54	0.54	55.03	0.45	0.53
20	125 - 129	275.5	B	2.08 ±0.08	3.71 ±0.01	0.48 ±0.01	2.52	3.85	1.79 ±0.07	1047 ± 5	0.85	1.30	24.85 ±7.03	0.72 ±0.10	0.62 ±0.22
21	129 - 133	274	A	1.14	1.88	0.18	1.26	1.93	1.64	1072	0.85	1.30	14.23	0.85	0.64
22	133 - 136	276	A	1.13 ±0.02	1.88 ±0.01	0.09 ±0.01	1.26	1.93	1.67 ±0.05	1074	0.85	1.30	18.09 ±2.01	0.84 ±0.04	0.37 ±0.01
23	138 - 140	273.5	A	0.98 ±0.02	1.87 ± 0	0.17 ±0.01	1.26	1.93	1.91 ±0.04	463 ± 0	0.57	0.54	32.81 ±1.19	0.75 ±0.02	0.34 ±0.04
24	140 - 144	275	A	0.73 ±0.02	1.84 ±0.01	0.30 ±0.01	1.26	1.93	2.51 ±0.36	249 ± 5	0.22	0.54	55.24 ±2.22	0.75 ±0.03	0.34 ±0.01
25	144 - 144	275	B	2.01 ±0.07	3.73 ±0.01	0.35 ±0.04	2.52	3.85	1.84 ±0.36	1047 ± 5	0.85	1.30	30.72 ±2.64	0.80 ±0.04	0.39 ±0.01
26	146 - 154	274	A	1.40	2.85	0.13	1.89	2.89	1.77	1049 ± 14	0.85	1.30	24.47	0.84	0.22
27	154 - 154	274.5	A	1.34 ±0.01	2.77 ±0.01	0.35 ±0.03	1.89	2.89	2.03 ± 0	537 ± 0	0.43	0.63	39.87 ±0.23	0.70 ±0.07	0.39 ±0.04
28	158 - 161	275	A	1.04 ±0.04	2.71 ±0.02	0.59 ±0.02	1.89	2.89	2.57 ±0.11	530	0.24	0.63	55.82 ±1.43	0.72 ±0.04	0.34 ± 0
29	161 - 163	274	B	1.98 ±0.03	3.71 ±0.02	0.36 ±0.01	2.52	3.85	1.88 ±0.02	1049 ± 0	0.85	1.30	31.13 ±1.72	0.74 ±0.02	0.43 ±0.02
30	163 - 164	274.5	10	2.40 ±0.06	4.44 ±0.02	0.51 ±0.05	3.16	4.82	1.98 ±0.04	1072	0.85	1.30	35.59 ±1.50	0.80 ±0.02	0.38 ±0.02
31	164 - 164	274.5	10	1.40	4.54	1.06	3.16	4.82	2.84	551	0.44	0.67	41.70	0.71	0.41
32	168 - 170	277	B	2.01 ±0.09	3.75 ±0.01	0.35 ±0.36	2.52	3.85	1.87	1040	0.84	1.29	30.77 ±7.25	0.77 ±0.08	0.40 ±0.05

Tabelle A.1.19: Meßreihe 10, Reaktionsgeschwindigkeiten r_i (mol/h g_{cat})

nr.	T (°C)	P _{ges}	(bar)			10 ³ r _i			10 ⁵ r _i		
			P _{CO}	P _{H₂}	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
1	255	8	2.25 ±0.01	3.79 ±0.03	2.24 ±0.04	1.20 ±0.24	7.22 ±2.21	3.71 ±1.15	0.91 ±0.67	3.47 ±1.27	0.85 ±0.28
2	255	8	2.11 = 0	3.81 ±0.02	2.39 = 0	0.96 ± 0	8.83 ±0.27	4.66 ±0.23	0.96 ±0.05	3.69 ±0.21	0.98 ±0.11
3	255	8	1.92 ±0.10	3.62 ±0.06	2.19 ±0.24	0.68 ±0.24	8.69 ±0.97	4.08 ±0.67	1.03 ±0.18	3.51 ±0.67	0.91 ±0.18
4	254	8	2.32 ±0.03	3.79 = 0	1.93 ±0.21	0.89 ±0.16	8.30 ±0.58	4.40 ±0.13	0.88 ±0.05	3.73 ±0.02	0.88 ±0.09
5	255	8	1.19 = 0	1.90 = 0	1.42 ±0.11	0.59 ±0.08	4.85 ±0.07	2.99 ±0.07	0.43 ±0.01	2.52 ±0.01	0.45 ±0.01
6	255	8	1.11 ±0.01	1.91 = 0	1.12 ±0.03	0.48 ±0.01	4.74 ±0.01	2.67 ±0.03	0.44 ±0.01	2.09 ±0.02	0.39 ±0.02
7	255	8	1.01	1.90	1.07	0.38	3.75	2.03 ±0.04	0.43 ±0.04	1.76 ±0.23	0.34 ±0.04
8	254.5	8	2.25	3.77	2.58	1.04	11.75 ±0.08	5.49 ±0.03	1.13	4.78	1.11
9	255	6	1.76 ±0.01	2.85 ±0.01	1.77 ±0.03	0.68 ±0.02	8.71 ±0.25	4.86 ±0.62	0.84 ±0.06	3.52 ±0.06	0.73 ±0.01
10	255	6	1.60 ±0.01	2.84 ±0.02	1.65 ±0.02	0.60 ±0.21	9.53 ±0.65	4.67 ±0.27	1.00 ±0.07	3.93 ±0.16	0.83 ±0.01
11	255	6	1.39	2.82	1.67	0.69	9.48	3.97 ±0.38	1.09 ±0.15	3.56	0.82
12	255	8	2.29 ±0.02	3.79 ± 0	2.22 ±0.18	0.92 ±0.03	11.79 ±0.80	5.90 ±0.32	1.26 ±0.07	4.93 ±0.01	1.16 = 0
13	256	10	2.79	4.71	2.76	1.11	15.31	7.14	1.75	5.76	1.45
14	255	10	2.36	4.68	2.70	1.03	15.20	5.56	1.88	4.57	1.18
15	253	8	2.32 ±0.02	3.79 ±0.02	1.90 ±0.15	0.92 ±0.08	14.65 ±3.28	6.73 ±1.41	1.27 ±0.32	5.24 ±1.10	1.24 ±0.26
16	256	8	2.37 ±0.02	3.78 ±0.01	1.18 ±0.39	0.86 ±0.07	16.21 ±2.03	6.89 ±0.80	1.45 ±0.14	4.72 ±0.70	1.16 ±0.11
17	276	8	1.94 ±0.05	3.76 ±0.01	4.73 ±0.30	1.98 ±0.05	29.31 ±2.17	13.67 ±1.06	3.68 ±0.29	11.29 ±0.79	2.30 ±0.09

nach Tabelle A.1.19

Nr.	T (°C)	P (bar)	(bar)			10 ³ F ₁			10 ³ E ₁				
			F _{CO}	F _{H₂}	F _{CO₂}	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	
18	275.5	8	1.75 ±0.01	3.74 ±0.03	5.94 ±0.06	1.77 ±0.13	25.07 ±5.69	10.20 ±1.74	3.57 ±0.76	8.59 ±1.58	1.85 ±0.33		
19	275	8	1.46	3.81	5.34	1.10	25.40	8.85 ±0.26	4.45 ±0.05	8.04 ±0.24	1.89 ±0.07		
20	275.5	8	2.08 ±0.08	3.71 ±0.01	3.99 ±1.01	2.12 ±0.15	29.80 ±1.54	12.27 ±0.68	3.55 ±0.17	9.49 ±0.97	1.69 ±0.66		
21	274	4	1.14	1.88	2.36	1.03	16.13	7.45	1.32	5.49	0.93		
22	276	4	1.13 ±0.02	1.88 ±0.01	2.64 ±0.29	0.99 ±0.13	15.94 ±1.93	7.12 ±0.89	1.19 ±0.13	4.95 ±0.51	0.77 ±0.04		
23	275.5	4	0.98 ±0.02	1.87 ±0	2.06 ±0.14	0.73 ±0.04	14.28 ±1.38	5.82 ±0.67	1.32 ±0.21	3.96 ±0.89	1.67 ±0.13		
24	275	4	0.73 ±0.02	1.84 ±0.01	2.05 ±0.02	0.69 ±0.01	16.28 ±0.61	5.80 ±0.11	2.12 ±0.17	4.51 ±0.12	0.78 ±0		
25	275	8	2.01 ±0.07	3.73 ±0.02	4.44 ±0.37	1.73 ±0.20	25.61 ±1.34	9.56 ±0.04	2.50 ±0.01	6.53 ±0.89	1.39 ±0.25		
26	274	6	1.60	2.85	3.73	0.83	22.83	9.23	2.13	6.29	1.17		
27	274.5	6	1.36 ±0.01	2.77 ±0.01	2.91 ±0.02	1.12 ±0.11	21.02 ±0.15	7.72 ±0.16	2.42 ±0.07	5.95 ±0.19	1.18 ±0.02		
28	275	6	1.06 ±0.04	2.71 ±0.02	2.50 ±0.06	1.10 ±0.04	20.18 ±1.47	6.57 ±0.36	2.90 ±0.33	5.46 ±0.46	1.13 ±0.10		
29	276	8	1.98 ±0.03	3.71 ±0.02	4.51 ±0.25	1.93 ±0.02	27.34 ±0.31	10.30 ±0.05	2.94 ±0.04	9.00 ±0.18	1.68 ±0.01		
30	274.5	10	2.40 ±0.06	4.44 ±0.02	5.37 ±0.20	2.05 ±0.20	35.20 ±4.85	12.98 ±1.87	4.31 ±0.87	10.37 ±1.99	2.40 ±0.43		
31	274.5	10	1.60	4.54	4.61	1.89	36.54	10.44	6.22	9.62	2.41		
32	277	8	2.01 ±0.09	3.75 ±0.01	4.44 ±1.09	1.73 ±0.21	31.62	11.05	3.41	6.97	1.54		

Tabella A.1.20 : Macchine 10, Selettività

N.º	T (°C)	(bar)			σ _i (C-Atom %)						
		P _{ges}	P _{CO}	P _{H₂}	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	CO ₂	
1	255	8	2.25 -0.01	3.79 -0.03	3.24 -1.04	3.32 -1.09	0.81 -0.42	4.67 -1.78	1.15 -0.40	53.48 -11.67	
2	255	8	2.11 = 0	3.81 -0.02	3.70 -0.12	3.90 -0.19	0.81 -0.05	4.64 -0.26	1.24 -0.13	40.25 = 0.02	
3	255	8	1.92 -0.10	3.82 -0.06	4.02 -0.52	3.86 -0.59	0.92 -0.16	4.85 -1.00	1.24 -0.25	30.54 = 9.30	
4	254	8	2.32 -0.03	3.79 = 0	4.36 = 0.77	4.60 -0.64	0.92 -0.15	5.89 -1.29	1.38 -0.28	45.93 = 3.18	
5	255	4	1.19 = 0	1.90 = 0	3.24	4.01 -0.09	0.57 -0.02	5.04 -0.03	0.90 -0.01	42.31 = 8.89	
6	255	4	1.11 -0.01	1.91 = 0	4.24 -0.12	4.78 -0.08	0.80 -0.01	5.61 -0.07	1.04 -0.03	43.27 = 0.04	
7	255	4	1.01	1.90	3.89	3.79 -0.07	0.61 -0.08	4.93 -0.64	0.96 -0.11	35.21	
8	254.5	8	2.25	3.77	4.55	4.26 -0.06	0.87 -0.04	5.56	1.29	40.17	
9	255	6	1.76 -0.01	2.85 -0.01	4.91 -0.07	5.46 -0.77	0.95 -0.07	5.93 -0.18	1.23 -0.03	38.38 = 0.52	
10	255	6	1.60 -0.01	2.84 -0.02	5.78 -0.34	5.67 -0.26	1.21 -0.07	7.16 -0.22	1.51 = 0	44.96 = 0.16	
11	255	6	1.39	2.82	5.68	4.77 -0.46	1.31 -0.18	6.40	1.27	41.57	
12	255	8	2.29 -0.02	3.79 = 0	5.31 -0.08	5.32 -0.15	1.14 -0.03	6.69 -0.56	1.58 -0.13	41.41 = 2.09	
13	256	10	2.79	4.71	5.54	5.18	1.27	6.27	1.58	40.27	
14	255	10	2.36	4.68	5.63	4.12	1.39	5.07	1.31	38.11	
15	253	8	2.32 -0.02	3.79 -0.02	7.45 -1.12	7.05 -1.03	1.53 -0.24	8.22 -1.26	1.95 -0.31	48.58 = 7.79	
16	256	8	2.37 -0.02	3.79 -0.02	13.01 -5.97	12.74 -4.53	2.67 -0.96	11.99 -5.16	2.95 -1.24	78.21 -31.06	
17	276	8	1.94 -0.05	3.78 -0.01	6.19 -0.07	5.78 -0.09	1.56 -0.02	7.15 -0.05	1.46 -0.04	41.95 = 1.64	

noch Tabelle A.1.20 :

Nr.	T (°C)	(bar)			δ (C-Azom)					
		P _{gem}	P _{CO}	P _{N₂}	CO _A	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	CO ₂
18	275.5	B	1.75 -0.01	3.74 -0.03	6.25 -1.36	5.19 -0.95	1.82 -0.41	6.55 -1.30	1.41 -0.28	49.09 - 4.04
19	275	B	1.46	3.21	7.61	5.31 -0.16	2.67 -0.03	7.21 -0.22	1.70 -0.07	32.93
20	275.5	B	2.08 -0.08	3.71 -0.01	8.70 -2.87	6.70 -2.04	1.94 -0.58	7.84 -2.79	1.67 -0.58	61.90 -21.55
21	274	A	1.14	1.88	6.84	6.32	1.12	6.98	1.18	43.62
22	274	A	1.13 -0.02	1.88 -0.01	6.04 -0.06	5.40 -0.07	0.90 = 0	5.63 -0.05	0.88 -0.05	37.48 - 3.92
23	273.5	A	0.98 -0.02	1.87 = 0	6.93 -0.21	5.64 -0.27	1.28 -0.12	5.73 -0.92	0.98 -0.12	35.68 - 4.15
24	275	A	0.77 -0.02	1.84 -0.01	7.94 -0.23	5.66 -0.06	2.07 -6.14	6.59 -0.15	1.15 -0.01	33.58 = 0.71
25	275	B	2.01 -0.07	3.73 -0.01	5.77 -0.17	4.32 -0.37	1.13 -0.09	4.45 -0.97	0.95 -0.25	38.98 = 1.30
26	274	6	1.40	2.85	6.12	4.84	1.14	5.06	0.94	22.14
27	274.5	6	1.36 -0.01	2.77 -0.01	7.24 -0.09	5.31 -0.14	1.67 -0.25	6.15 -0.23	1.22 -0.02	34.53 = 3.00
28	275	6	1.36 -0.04	2.71 -0.02	8.08 -0.38	5.25 -0.16	1.67 -0.05	6.15 -0.23	1.34 -0.08	43.92 = 0.42
29	276	B	1.98 -0.03	3.71 -0.02	6.07 -0.40	4.57 -0.28	1.30 -0.06	5.33 -0.18	1.12 -0.06	42.92 = 1.92
30	274.5	10	2.40 -0.06	4.64 -0.02	6.55 -0.66	4.83 -0.52	1.61 -0.26	5.78 -0.89	1.34 -0.18	38.11 = 2.29
31	274.5	10	1.40	4.54	7.92	4.53	2.70	6.26	1.57	40.92
32	277	B	2.01 -0.09	3.75 -0.01	6.07	4.24	1.31	4.02	0.85	39.68 = 5.05

Tabelle A.1.71: Hochdruck II, Betriebsbedingungen
 Katalysatorlast $w_{\text{Kat}} = 45,48 \text{ g}$
 Schichthöhe $l = 15 \text{ mm}$
 Vorbehandlung $26 \text{ h}_2, 305^\circ \text{ C}_2, \text{AN}$
 $53 \text{ h}_2, 305^\circ \text{ C}_1, \text{U}_2, \text{FC} = 2000 \text{ h}^{-1}$

Nr.	Zeit (h)	t ($^\circ \text{C}$)	(bar)								FC (h^{-1})		(mol/h)		U _{CO} (%)	F	σ_{CO_2}
			P_{ges}	P_{CO}	P_{H_2}	P_{CO_2}	P_{CO}	P_{H_2}	$P_{\text{C}_2\text{H}_6}$	$P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}}$	FC	P_{CO}	P_{H_2}				
1	0 - 9	305,5 ± 1	0	0,49 ±0,06	6,13 ±0,06	0,44 ±0,04	1,48 ±0,04	5,74 ±0,08	./.	12,22 ±1,04	1724	0,49	1,84	15,17 ± 0,81	1,06 ±0,37	0,30 ±0,06	
2	9 - 31	307,5 ± 1,5	0	0,49 ±0,06	6,06 ±0,10	0,43 ±0,09	1,47 ±0,02	5,77 ±0,02	./.	12,41 ±1,91	2815	0,66	2,61	11,91 ± 2,91	0,81 ±0,44	0,35 ±0,06	
3	31 - 49	308,5 ± 1	0	0,81	5,69	0,38	1,53	5,69	./.	7,05	4720	1,35	5,07	32,19	0,71	0,66	
4	49 - 57	307 ± 2,5	0	0,90 ±0,02	5,44 ±0,44	0,33 ±0,06	1,56 ±0,03	5,62 ±0,42	./.	6,11 ±0,49	4784	1,42	5,07	40,30 ±16,31	1,45 ±1,46	0,28 ±0,22	
5	57 - 60	312	0	1,11	5,71	0,74	1,61	5,57	./.	5,13	4707	1,45	5,01	38,00	0,73	0,35	
6	60 - 76	311 ± 1	0	0,72 ±0,06	5,84 ±0,02	0,38 ±0,03	1,51 ±0,02	5,72 ±0,03	./.	8,31 ±0,62	1732	0,50	1,84	40,23 ± 3,07	0,81 ±0,17	0,35 ±0,01	
7	76 - 81	310,5 ± 0,5	0	1,18	5,73	0,72	1,55	5,68	./.	4,84	4800	1,39	5,09	22,46	0,59	0,49	
9	85 - 100	309 ± 1	0	1,02	5,84	0,23	1,55 ±0,02	5,72 ±0,04	./.	5,35	1735	0,49	1,85	21,07	1,46	0,64	
10	100 - 105	310 ± 0,5	0	1,44 ± 0	5,67 ± 0	0,09 ±0,01	1,57 ± 0	5,66 ±0,02	./.	7,89 ± 0	4623	1,41	5,12	14,78 ± 2,67	2,02 ±0,42	0,39 ±0,11	
11	105 - 109	310 ± 0,5	0	1,18 ± 0	5,62 ±0,01	0,05 ±0,01	1,18 ±0,00	5,62 ±0,02	0,53 ±0,02	4,76 ±0,71	5544	1,44	6,03	9,85 ± 1,31	1,58 ±0,06	0,38	
12	109 - 125	310 ± 1	10	1,28 ±0,08	7,78 ±0,02	0,26 ± 0	1,93 ±0,03	7,09 ±0,06	./.	5,71 ±0,35	1884	0,60	2,01	39,59 ± 6,99	0,80 ±0,03	0,32 ±0,07	
13	125 - 130	310,5 ± 1	10	1,83 ±0,03	6,92 ±0,07	0,15 ±0,10	1,99 ±0,03	7,00 ±0,05	./.	7,78 ±0,02	5012	1,48	5,78	12,79 ± 0,39	1,12 ±0,61	0,59 ±0,38	
14	130 - 134	308,5 ± 2	10	1,76 ±0,10	6,19 ±0,03	0,05 ±0,01	1,9 ±0,06	6,70 ±0,05	0,39	3,95 ±0,13	5573	1,63	5,62	11,69 ± 2,79	0,25 ±0,10	0,23	

Tabelle A.1.28.1 Meßreihe 17, Betriebsbedingungen
 Katalysatormenge : 46,75 g
 Schlitzbreite : 15 mm
 Vorbehandlung : 22 h, 300°C, Ar
 44 h, 305°C, C₂H₂, RC = 2115 ± 90 h⁻¹

Nr.	Zeit (h)	T (°C)	(bar)								P _{H₂} /P _{CO}	RC (h ⁻¹)	(mol/h)			γ	σ _{CO₂}
			P _{ges}	P _{CO}	P _{N₂}	P _{CO₂}	P _{CO} ⁰	P _{H₂} ⁰	P _{C₂H₄} ⁰	P _{H₂} ⁰ /P _{CO}			P _{CO} ⁰	P _{H₂} ⁰	U _{CO} (h)		
1	0 - 6 ± 7,5	309	8 ± 0,05	0,42 ± 0,09	5,91 ± 0,09	0,56 ± 0,01	1,52 ± 0,03	5,69 ± 0,05	∞	14,23 ± 2,19	1358	0,50	1,84	77,76 ± 2,10	0,80 ± 0,10	0,38 ± 0,01	
2	6 - 14 ± 1	310	8 ± 0,01	0,74 ± 0,02	5,80 ± 0	0,42 ± 0,07	1,53 ± 0,12	5,65 ± 0,12	∞	7,93 ± 0,08	4865	1,39	5,16	57,92 ± 0,79	0,63 ± 0,42	0,42 ± 0,01	
3	14 - 17	309	8	0,71 ± 0,01	5,60 ± 0,02	0,39	1,52 ± 0,04	5,47 ± 0,04	0,20	7,89 ± 0,18	4255	1,39	5,01	58,32 ± 0,27	0,53 ± 0,03	0,41 ± 0,02	
4	17 - 32 ± 1	310	10 ± 0	0,52 ± 0	7,16 ± 0	0,69 ± 0	1,84 ± 0,01	7,21 ± 0,04	∞	14,11 ± 0,58	3617	0,99	3,88	78,17 ± 2,61	1,06 ± 0,56	0,37 ± 0,01	
5	32 - 36 ± 1	311	10 ± 1	0,83 ± 0,07	7,50 ± 0,23	0,58 ± 0,02	1,92 ± 0,01	7,11 ± 0,01	∞	9,32 ± 0,58	5786	1,71	6,35	64,19 ± 2,61	0,88 ± 0,56	0,41 ± 0,01	
6	36 - 41 ± 0,5	310	10 ± 0	0,84 ± 0	6,98 ± 0	0,51 ± 0,01	1,91 ± 0,02	6,88 ± 0,04	0,20 ± 0,02	8,34 ± 0,02	1285	1,73	6,21	61,63 ± 1,98	0,60 ± 0,14	0,38 ± 0,02	
7	41 - 55 ± 1	310	8 ± 1	0,86 ± 0,01	5,78 ± 0,01	0,39 ± 0,01	1,54 ± 0,01	5,67 ± 0,02	∞	6,73 ± 0,11	4800	1,39	5,06	50,54 ± 1,38	0,71 ± 0,02	0,44 ± 0,01	
8	55 - 58	310	8	0,62 ± 0,01	6,53 ± 0,03	0,71 ± 0,01	1,02 ± 0,16	6,46 ± 0,23	∞	10,64 ± 0,17	3383	1,52	8,42	46,77 ± 0,33	∞	0,40 ± 0	
9	58 - 63 ± 0,5	310	8 ± 0	0,63 ± 0	6,19 ± 0,01	0,17 ± 0,01	1,07 ± 0,01	6,08 ± 0	0,18 ± 0	9,58 ± 0,01	7886	1,49	6,58	43,29 ± 1,01	0,58 ± 0,16	0,32 ± 0,01	
10	63 - 79 ± 0,3	310	9 ± 0,3	0,78 ± 0,01	7,19 ± 0,03	0,19 ± 0	1,19 ± 0,03	7,07 ± 0,02	∞	9,26 ± 0,01	7384	0,78	7,19	39,82 ± 0,65	0,58 ± 0,16	0,38 ± 0,01	
11	79 - 97 ± 1	311	9 ± 1	1,76 ± 0,13	6,24 ± 0,12	0,23 ± 0,04	1,67 ± 0,01	6,27 ± 0,02	∞	4,98 ± 0,54	4814	1,35	5,11	33,56 ± 0,52	1,21 ± 0,03	0,36 ± 0,01	
12	97 - 109 ± 0,5	310	8 ± 0,5	1,33 ± 0,11	5,53 ± 0,03	0,11 ± 0,01	1,51 ± 0,01	5,49 ± 0,01	∞	4,14 ± 0,32	4786	1,39	5,04	11,62 ± 4,41	0,55 ± 0,01	0,69 ± 0,02	
13	109 - 114 ± 0,5	310	0 ± 0,5	0,55 ± 0,01	6,91 ± 0	0,09 ± 0,01	0,64 ± 0,09	6,90 ± 0,01	∞	12,44 ± 0,35	11236	1,21	14,59	16,78 ± 18,60	1,33 ± 1,88	2,11 ± 2,46	
14	114 - 122 ± 5,6	312	8 ± 5,6	1,72 ± 0,01	5,72 ± 0,05	0,09 ± 0,02	1,38 ± 0,01	5,71 ± 0,02	∞	4,71 ± 0,04	4661	1,22	5,03	17,21 ± 1,53	1,91 ± 0,84	0,35 ± 0,02	

*) Keine Messung

Tabell. 22.1: Meßreihe 17, Reaktionsgeschwindigkeit

Nr.	(bar)				$10^4 r_1$					
	P_{ges}	P_{CO}	P_{H_2}	P_{H_2O}	C_{CO}	C_{CO_2}	C_{H_2}	C_{H_2O}	C_{H_2O}	
1	0	0.42 ±0.05	5.91 ±0.09	8.25 ±0.20	3.13 ±0.05	19.03 ± 4.25	32.31 ±1.72	6.05 ±0.57	27.27 ±1.67	7.72 ±0.20
2	0	0.14 ±0.01	5.80 ±0.01	17.20 ±1.11	7.23 ±0.33	175.04 ± 8.73	68.18 ±2.81	11.40 ±0.81	57.09 ±9.11	6.89 ±0.55
3	0	0.71 ±0.01	5.60 ±0.02	17.13 ±0.86	6.95 ±0.04	170.42 ± 0.40	n)	31.34 ±1.97	47.23 ±2.43	6.09 ±0.53
4	10	0.52	7.16	16.52	6.06	187.83 ± 1.38	66.72 ±0.42	16.40 ±0.16	56.83 ±0.70	6.52 ±0.08
5	10	0.81 ±0.07	7.50 ±0.23	23.53 ±1.51	9.29 ±0.26	271.41 ± 4.35	97.82 ±2.35	20.39 ±0.56	80.04 ±3.26	11.58 ±0.94
6	10	0.84 ± 0	6.98 ± 0	22.77 ±1.07	4.68 ±0.00	246.46 ± 5.07	n)	36.37 ±1.75	68.96 ±1.26	10.40 ±0.20
7	0	0.86 ±0.01	5.78 ±0.01	18.87 ±0.63	5.98 ±0.61	99.98 ± 3.65	32.23 ±0.73	6.17 ±0.15	24.87 ±0.61	3.11 ±0.12
8	0	0.67 ±0.03	6.53 ±0.03	13.69 ±2.21	3.46 ±0.29	84.53 ±16.55	33.04 ±5.51	5.32 ±1.09	19.18 ±4.02	7.83 ±0.60
9	0	0.63 ± 0	6.19 ±0.01	14.02 ±0.44	4.28 ±0.31	194.73 ± 4.87	n)	31.11 ±4.37	65.83 ±1.33	6.56 ±0.17
10	0	0.18 ±0.01	7.19 ±0.03	12.31 ±0.04	4.66 ±0.13	181.70 ± 5.66	56.50 ±1.75	17.30 ±1.03	61.57 ±3.72	6.38 ±0.81
11	0	1.24 ±0.11	6.74 ±0.12	9.91 ±1.82	3.58 ±0.75	119.63 ±18.56	27.23 ±6.15	7.89 ±1.19	29.21 ±5.02	4.15 ±0.72
12	0	1.33 ±0.11	3.83 ±0.08	3.44 ±1.30	3.32 ±0.68	65.22 ±28.29	23.69 ±5.92	4.76 ±1.16	12.61 ±4.98	2.30 ±0.65
13	0	0.55 ±0.01	6.91 ± 0	3.38 ±5.98	3.56 ±0.09	89.19 ±17.99	21.24 ±4.39	5.05 ±0.86	15.60 ±3.33	2.57 ±0.60
14	0	1.22 ±0.01	5.72 ±0.05	6.47 ±0.22	1.55 ±0.71	99.50 ± 3.26	17.37 ±1.19	3.85 ±0.24	13.40 ±1.01	1.71 ±0.18

n) Zubereitung von Äthylen im Eingangsge

Tabell. A.1.26: Meßreihe 17, selektivitäten

Nr.	(bar)				η_1 (r-Atom %)						
	P_{ges}	P_{CO}	P_{H_2}	P_{H_2O}	C_{H_2}	C_{H_2O}	C_{H_2O}	C_{H_2O}	C_{H_2O}	C_{H_2O}	C_{H_2O}
1	0	0.42 ±0.05	5.91 ±0.09	8.25 ±0.20	9.38 ±0.53	7.81 ±0.71	1.47 ±0.10	9.92 ±0.31	1.35 ±0.09	18.78 ±1.67	
2	0	0.14 ±0.01	5.80 ±0.01	17.20 ±1.11	10.29 ±0.15	8.02 ±0.53	1.76 ±0.06	9.16 ±0.40	1.77 ±0.15	41.83 ±0.85	
3	0	0.71 ±0.01	5.60 ±0.02	17.13 ±0.86	9.99 ±0.32	n)	3.68 ±0.14	7.92 ±0.03	1.07 ±0.04	40.60 ±1.77	
4	10	0.52	7.16	16.52	13.07 ±0.08	8.08 ±0.03	1.77 ±0.02	10.37 ±0.23	1.35 ±0.01	36.10	
5	10	0.81 ±0.07	7.50 ±0.23	23.53 ±1.51	13.38 ±0.41	8.20 ±0.11	1.71 ±0.11	10.06 ±0.40	1.46 ±0.14	41.71 ±1.77	
6	10	0.84 ± 0	6.98 ± 0	22.77 ±1.07	10.95 ±0.38	n)	3.23 ±0.27	9.19 ±0.26	1.39 ±0.07	36.03 ±1.97	
7	0	0.86 ±0.01	5.78 ±0.01	18.87 ±0.63	6.80 ±0.29	4.27 ±0.11	0.90 ±0.01	5.07 ±0.07	0.68 ±0.04	43.86 ±0.61	
8	0	0.67 ±0.03	6.53 ±0.03	13.69 ±2.21	6.39 ±0.48	3.16 ±0.18	0.80 ±0.06	4.35 ±0.40	0.68 ±0.03	39.99 ±0.66	
9	0	0.63 ± 0	6.19 ±0.01	14.02 ±0.44	6.19 ±0.34	n)	4.49 ±0.19	9.87 ±0.23	1.47 ±0.07	36.17 ±1.13	
10	0	0.18 ±0.01	7.19 ±0.03	12.31 ±0.04	14.24 ±0.44	8.85 ±0.28	1.88 ±0.09	10.13 ±0.91	1.48 ±0.18	37.69 ±0.93	
11	0	1.24 ±0.11	6.74 ±0.12	9.91 ±1.82	8.24 ±0.83	11.13 ±0.69	2.05 ±0.11	1.54 ±0.34	1.20 ±0.10	36.01 ±0.90	
12	0	1.33 ±0.11	3.83 ±0.08	3.44 ±1.30	7.08 ±1.32	17.08 ±1.72	2.67 ±0.19	13.98 ±1.46	1.92 ±0.19	68.80 ±2.21	
13	0	0.55 ±0.01	6.91 ± 0	3.38 ±5.98	6.91 ± 0	8.51 ±0.86	4.06 ±0.09	6.19 ±0.64	0.72 ±0.07	37.47	
14	0	1.22 ±0.01	5.72 ±0.05	6.47 ±0.22	13.33 ±0.56	7.78 ±0.35	1.72 ±0.08	9.00 ±0.43	1.33 ±0.08	34.72 ±2.18	

n) Zubereitung von Äthylen im Eingangsge

Tabella A.1.27: Maßreihe 13, Betriebsbedingungen
 Katalysatormasse m_{Kat} : 29,9 g
 Schichthöhe L : 8,5 mm
 Vorbehandlung: 21 h, 305° C, Ac
 48 h, 305° C, H₂, RC = 1967 h⁻¹

Nr.	Zeit (h)	T (° C)	(bar)								(mol/h)		U _{CO} (%)	γ	σ _{CO₂}	C _{H₂O}
			P _{ges}	P _{CO}	P _{H₂}	P _{CO₂}	P _{H₂O}	P _{CO} ⁰	P _{H₂} ⁰	P _{H₂} /P _{CO}	R _{CO} ⁰	R _{H₂} ⁰				
1	0 - 6	305	8	0,82	5,88	0,26	0,06	1,36	5,78	7,17	1,22	5,19	46,6	0,89	0,37	0,00

Tabella A.1.28: Maßreihe 13, Reaktionsgeschwindigkeiten r_i (mol/h m_{Kat})

Nr.	Zeit (h)	T (° C)	(bar)					10 ³ r _i		10 ³ r _i			
			P _{ges}	P _{CO}	P _{H₂}	P _{CO₂}	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	
1	0 - 6	305	8	0,82	5,88	0,26	18,89	7,03	149,94	60,04	9,43	47,00	6,20
							-0,48	-0,30	± 2,76	-0,04	-0,22	-0,08	-0,25

Tabella A.1.29: Maßreihe 13, Selektivitäten

Nr.	Zeit (h)	T (° C)	(bar)					σ _i (C-atom %)					
			P _{ges}	P _{CO}	P _{H₂}	P _{CO₂}	CO	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	CO ₂	
1	0 - 6	305	8	0,82	5,88	0,26	7,83	6,37	0,98	7,46	1,00	37,1	
							-0,28	-0,19	-0,03	-0,27	-0,06	± 2,4	

Tabella A.1.30: Maßreihe 14, Betriebsbedingungen

Kornschlammweite D_p : 1,4 - 0,71 mm
 Katalysatormasse m_{Kat} : 30,21 g
 Schichthöhe L : 8 mm
 Vorbehandlung: 24 h, 310° C, Ac
 40 h, 310° C, H₂, RC = 1976 - 160 h⁻¹

Nr.	Zeit (h)	T (° C)	(bar)								R _{CO} (h ⁻¹)	(mol/h)		U _{CO} (%)	γ	σ _{CO₂}
			P _{ges}	P _{CO}	P _{H₂}	P _{CO₂}	P _{CO} ⁰	P _{H₂} ⁰	P _{H₂} /P _{CO}	R _{CO} ⁰		R _{H₂} ⁰				
1	0 - 7	304	8	1,17	5,85	0,08	1,32	5,88	4,99	6205	1,17	5,17	16,46	1,17	0,35	
	± 0,5			-0,03	-0,03	-0,00	-0,06	-0,03	-0,14		-0,05	-0,11	-1,67	-0,90	-0,04	
2	7 - 11	305,5	8	1,53	5,25	0,11	1,70	5,22	3,43	4708	1,22	3,61	12,19	0,44	0,50	
	± 1			-0,03	-0,01	-0,03	-0,01	-0,01	-0,07		-0,01	-0,02	-1,43	-0,13	-	
3	11 - 14	304	8	2,40	3,60	0,11	2,57	3,81	1,59	2966	1,24	1,84	25,99	0,61	0,61	
	± 0,5			-0,01	-0,03	-0,01			-0,01		-0,01	-0,01	-0,79	-0,18	-0,02	

Tabelle 4.1.21: Meßreihe 14, Reaktionsgeschwindigkeiten r_i (mol/h Q_{Ges})

Nr.	P _{Ges}	10 ³ r _i				10 ³ r _i				
		P _{CO}	P _{H₂}	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂
1	8	1.17	5.85	6.36	2.20	58.70	23.10	3.28	17.68	2.34
		-0.03	-0.03	-0.42	-0.09	-4.22	-1.83	-0.30	-1.66	-0.23
2	8	1.53	5.25	5.22	2.53	30.11	20.11	3.02	15.62	2.04
		-0.23	-0.01	-0.61	-0.65	-3.31	-1.51	-0.36	-1.17	-0.14
3	8	2.40	3.80	4.33	1.72	25.98	11.61	1.33	9.51	1.15
		-0.01	-0.03	-0.09	-0.11	-0.79	-0.30	-0.05	-0.23	-0.02

Tabelle 4.1.22: Meßreihe 14, Selektivitäten

Nr.	P _{Ges}	S _i (C-atom %)				S _i (C-atom %)				
		P _{CO}	P _{H₂}	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	CO ₂	
1	8	1.17	5.85	9.28	7.31	1.04	0.15	1.11	35.03	
		-0.03	-0.03	-1.07	-0.91	-0.12	-1.08	-0.15	-3.84	
2	8	1.53	5.25	10.02	8.04	1.15	0.39	1.24	49.90	
		-0.03	-0.01	-0.71	-0.34	-0.10	-0.61	-0.10	-6.80	
3	8	2.40	3.80	6.00	5.34	0.71	6.39	0.79	39.43	
		-0.01	-0.03	-0.04	-0.03	-0.01	-0.17	-0.03	-1.41	

Tabelle 4.1.23: Meßreihe 15, Betriebsbedingungen

Kanaldurchmesser: $D_p = 2.16 - 0.25$ mm
 Katalysatormasse: $m_{Kat} = 30.10$ g
 Saucöhe: $L = 9$ mm
 Vorkatalung: 24 h, 303° C, Ar
 43 h, $303 = 3.5^{\circ}$ C, H_2 , $PC = 1767 = 90$ h⁻¹

Nr.	Zeit (h)	T (°C)	P (bar)										r _i (mol/h)		f	S _{CO₂}
			P _{Ges}	P _{CO}	P _{H₂}	P _{CO₂}	P _{CH₄}	P _{C₂H₆}	P _{C₃H₈}	P _{C₄H₁₀}	P _{C₅H₁₂}	P _{CO₂}	RC (h ⁻¹)	u _{CO₂} (cm)		
1	C-13	305	8	0.91	5.85	0.22	1.38	5.76	6.49	4028	1.23	5.16	39.44	0.83	0.34	
			8	-0.03	-0.03	-0.01	-0.02	-0.04	-0.24	-0.01	-0.07	-2.45	-0.31	-3.24		
2	10-13	303.5	8	1.68	3.69	0.58	2.54	3.81	2.21	2387	1.24	1.85	44.64	0.99	0.43	
			8	-0.01	-0.04	-0.02	= 0	= 0	-0.01	= 0	= 0	-0.15	-0.01	-0.02		
3	7	305.3	8	3.09	3.12	3.63	3.99	3.18	1.01	1653	1.13	0.93	37.27	0.43	0.35	
			8	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	
4	27-35	304	8	1.33	5.14	0.11	1.50	3.14	3.91	4764	1.39	4.78	14.61	1.20	0.44	
			8	-0.10	-0.04	-0.01	-0.02	-0.06	-0.22	-0.01	-0.09	-9.42	-0.30	-3.50		

Tabelle A.1.30 = Meßreihe 15, Reaktionsgeschwindigkeiten r_i (mol/h g_{katal}^{-1})

Nr.	(bar)			$10^3 r_i$		$10^3 r_i$				
	P_{ges}	P_{CO}	P_{H_2}	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
1	8	0.91 ±0.03	5.85 ±0.03	16.12 ±1.19	5.53 ±0.27	230.24 ±21.59	71.63 ±5.96	12.62 ±0.98	52.62 ±5.11	5.96 ±0.68
2	8	1.68 ±0.01	3.69 ±0.04	18.45 ±0.06	7.98 ±0.35	185.40 ±3.30	57.29 ±2.02	10.01 ±0.03	39.45 ±1.48	4.15 ±0.06
3	8	3.09	3.12	14.70	6.44	106.58 ±2.37	28.85 ±0.76	10.76 ±0.42	22.22 ±0.24	4.93 ±0.10
4	8	1.33 ±0.10	5.16 ±0.04	6.73 ±2.39	3.13 ±0.43	101.27 ±0.35	28.84 ±0.42	9.12 ±0.17	26.11 ±0.32	3.65 ±0.02

Tabelle A.1.35 = Meßreihe 15, Selektivitäten

Nr.	(bar)			σ_i (C-Atom %)						
	P_{ges}	P_{CO}	P_{H_2}	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	CO ₂	
1	8	0.91 ±0.03	5.85 ±0.03	15.33 ±2.17	9.13 ±1.27	1.61 ±0.22	10.34 ±1.63	1.17 ±0.17	34.45 ±4.22	
2	8	1.68 ±0.01	3.69 ±0.04	10.05 ±0.21	6.21 ±0.20	1.09 ±0.01	6.42 ±0.22	0.68 ±0.01	43.41 ±1.54	
3	8	3.09	3.12	7.25 ±0.30	3.93 ±0.11	1.41 ±0.06	4.54 ±0.05	1.01 ±0.02	35.34	
4	8	1.33 ±0.10	5.16 ±0.04	22.61 ±14.23	12.29 ±7.45	4.12 ±2.43	16.83 ±10.32	2.45 ±1.56	63.73 ±9.50	

Tabelle 3.1.36: Maßreihe 16, Betriebsbedingung
 Katalysatormenge n_{Kat} : 29,99 g
 Schütthöhe L: 13 mm
 Vorbehandlung: 20 h, 300°C, Ar
 53 h, 315°C, n_{H_2} , n_{CO} x 1636 h⁻¹

Zeit (h)	T (°C)	(bar)										(mol/h)		J _{CO} (%)	T	σ _{CO2}
		P _{ges}	P _{CO}	P _{N₂}	P _{CO₂}	P _{CO} ⁰	P _{N₂} ⁰	P _{N₂} /P _{CO}	PC (h ⁻¹)	n _{CO} ⁰	n _{N₂} ⁰					
1	13 - 13 ± 1,5	256 ± 1,5	8,5	2,22	3,88	0,21	2,31	3,96	1,74	2077			-)	-)	-)	
2	13 - 27 ± 5	257,5 ± 5	8,5	2,01	3,22	0,12	2,25	4,23	2,13	2077	0,71	1,33	13,43	0,53	0,38	
3	27 - 33 ± 3	255 ± 3	8,5	1,79	4,01	0,12	1,99	4,06	2,24	3034	0,98	2,00	13,49	0,72	0,41	
4	33 - 36 ± 0,5	255,5 ± 0,5	8,5	1,78	4,30	0,17	1,93	4,47	2,41	3237	0,95	2,20	14,14	1,71	0,36	
5	36 - 39 ± 0,5	255 ± 0,5	8,5	1,88	3,83	0,12	2,00	3,93	2,03	3250	1,08	2,12	9,19	1,27	0,41	
6	39 - 53 ± 2,5	255 ± 2,5	8,5	1,77 ± 0	4,37 ± 0,12	0,09 ± 0,01	2,04	4,30	2,47	3095	0,98	2,06	16,72 ± 0,36	0,89 ± 0,09	0,25 ± 0,09	
7	53 - 56 ± 2,5	254 ± 2,5	8,5	1,68	4,22	0,08	2,08	4,05	2,57	3187	1,06	2,07	27,40	0,90	0,13	
8	56 - 59 ± 3	254 ± 3	7	3,18	3,15	0,12	3,33	3,14	0,95	2627	1,33	1,25	7,97	0,42	0,43	
9	59 - 62 ± 1	255 ± 1	7	2,57	3,30	0,13	2,80	3,25	1,28	2185	0,91	1,24	11,21	0,19	0,39	
10	62 - 70 ± 2,5	255 ± 2,5	8,5	1,74 ± 0,10	4,17 ± 0,02	0,05 ± 0,01	1,81 ± 0,07	4,17 ± 0,05	2,39 ± 0,14	3533	1,05	2,42	5,17	0,71	0,63	
11	70 - 83 ± 1	256,5 ± 1	7	1,90	3,29	0,08	2,06	3,30	1,74	2647	1,00	1,60	12,19	0,53	0,73	
12	83 - 87 ± 1	255 ± 1	7	2,25	3,18	0,05	2,34	3,18	1,41	3492	1,45	1,98	6,12	0,48	0,35	
13	87 - 91 ± 4	257 ± 4	7	2,41	3,08	0,04	2,54	3,03	1,28	3486	1,64	1,98	6,45	0,32	0,19	
14	91 - 94 ± 3,5	257 ± 3,5	8,5	1,99 ± 0,03	4,27 ± 0,04	0,05 ± 0,01	1,69 ± 0,01	4,26 ± 0,05	2,69 ± 0,08	3645	1,02	2,58	7,42 ± 1,73	0,39 ± 0,08	0,38 ± 0,15	
14	105 - 109 ± 0,5	255 ± 0,5	10	2,24	5,45	0,07	2,45	5,30	2,44	4368	1,32	2,97	9,02	0,36	0,30	
17	109 - 113 ± 0	256,5 ± 0	8,5	1,71 ± 0	4,15 ± 0,02	0,05 ± 0	1,68 ± 0,08	4,26 ± 0,06	2,42 ± 0,02	3747	1,04	2,64	3,29	2,56	0,73	
17	128 - 128 ± 1,5	254,5 ± 1,5	7	0,83 ± 0,01	5,20 ± 0,03	0,02 ± 0	0,91 ± 0,06	5,17 ± 0,09	6,27 ± 0,10	8074	1,19	6,74	9,99	1,87	0,22 ± 0,13	
19	128 - 134 ± 1	254 ± 1	8,5	1,60 ± 0,29	4,30 ± 0,02	0,04 ± 0,01	1,75 ± 0,07	4,27 ± 0,05	2,53 ± 0,13	3757	1,07	2,62	7,83 ± 3,32	0,95 ± 0,09	0,27 ± 0,09	
20	134 - 137 ± 0,5	254,5 ± 0,5	10	1,06 ± 0,05	2,95 ± 0,03	0,03 ± 0	1,04 ± 0,03	2,99 ± 0,04	2,79 ± 0,17	2149	0,55	1,58	4,18	-)	0,34	

-) Keine Messung

Tab. 11: A.1.27: Reaktionsgeschwindigkeiten r_i (mol/h Q_{Katal})

Nr.	(bar)				$10^3 r_i$											
	P_{O_2}	P_{CO}	P_{H_2}	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	CO	CO_2	O_2	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2
2	8.5	2.01	4.22	3.01	1.15	19.25	11.08	1.78	9.21	1.53	5.45	1.02	2.77	4.29	7.08	
3	8.5	1.79	4.01	4.42	1.94	17.64	14.66	7.31	12.18	1.86	6.30	1.09	3.45	5.64	5.78	
						-3.41	-3.57	-0.02	-0.50	= 0	-0.23	-0.02	-0.54	-1.14	-2.63	
4	8.5	1.78	3.30	4.48	2.64	33.77	17.10	3.16	14.87	2.50	9.85	1.94	6.18	7.79	12.3	
						-9.42	-5.33	-0.79	-4.29	-0.67	-2.35	-0.47	-0.70	-0.84	-3.74	
5	8.5	1.88	3.83	3.32	2.03	21.85	15.68	2.02	10.63	1.72	6.92	1.17	4.40	7.23	16.35	
						-1.31	-0.61	-0.11	-0.40	-0.23	-0.39	-0.06	-0.23	-0.63	-3.01	
6	8.5	1.77	4.37	3.68	1.72	21.98	12.28	1.74	9.68	1.38	5.25	1.08	2.40	3.29	6.29	
		= 0	-0.12	-1.48	-0.13	-2.97	-1.54	-0.52	-4.71	-0.58	-0.84			-0.18	-1.61	
7	8.5	1.64	4.22	3.79	1.24	19.57	10.86	1.91	8.35	0.88	6.84	-	3.95	6.80	14.65	
8	7	3.18	3.15	3.53	1.51	13.67	8.96	1.30	7.85	1.05	5.22	0.84	-	3.78	5.79	
						-1.67	-1.12	-0.24	-0.89	-0.34	-0.93			-1.13	-4.84	
9	7	2.57	3.50	3.39	1.57	14.54	9.08	1.42	7.83	1.12	5.93	1.15	4.16	5.08	9.23	
						-1.18	-0.64	-0.12	-0.53	-0.12	-0.30	-0.24	-0.01	-0.84	-0.53	
10	8.5	1.74	4.17	1.79	0.93	17.16	9.11	1.73	7.50	1.24	6.61	0.84	2.54	3.99	8.43	
		-0.10	-0.02	-0.80	-0.16	-2.36	-1.40	-0.54	-1.07	-0.17	-0.71	-0.15	-0.43	-0.58	-1.11	
11	7	1.90	3.29	4.07	1.16	15.83	11.44	3.64	18.65	2.84	4.57	1.06	2.85	3.43	7.89	
12	7	2.25	3.18	2.95	1.03	15.40	8.94	1.66	6.92	1.02	5.02	0.93	3.22	4.21	8.93	
						-0.62	-0.42	-0.21	-0.56	-0.40	-0.36	-0.03	-1.11	-0.82	-1.04	
13	7	2.41	3.08	4.61	0.87	14.72	8.66	1.37	7.50	1.04	4.77	0.73	3.24	3.17	7.85	
						-2.47	-1.71	-0.31	-1.33	-0.24	-1.03	-0.32		-0.27		
14	8.5	1.59	4.27	2.59	0.95	18.55	9.28	2.05	7.63	1.20	4.74	0.91	2.25	2.74	9.12	
		-0.03	-0.07	-0.57	-0.16	-3.71	-1.44	-0.34	-1.33	-0.30	-0.78	-0.19	-0.40	-0.64	-1.60	
16	10	2.24	3.65	3.97	1.20	22.58	11.39	2.56	9.85	1.84	-	-	-	-	-	
						-2.25	-0.91	-0.33	-0.71	-0.01						
17	8.5	1.72	4.15	1.18	0.86	16.12	8.14	1.74	7.07	1.11	-	-	-	-	-	
						-1.24	-0.53	-0.11	-0.49	-0.04						
18	7	0.83	3.20	3.40	0.92	18.41	11.54	2.44	9.52	1.75	5.42	1.11	2.36	3.71	15.31	
		-0.01	-0.03	-1.84	-0.10	-2.07	-0.72	-0.10	-0.57	-0.18	-0.65	-0.31	-0.17	-1.31	-2.79	
19	8.5	1.40	4.30	2.76	0.70	14.17	7.32	1.48	7.01	1.10	3.96	0.79	1.88	2.49	9.18	
		-0.09	-0.02	-1.30	-0.12	-2.42	-0.59	-0.14	-0.44	-0.08	-0.30	-0.15	-0.23	-0.51	-1.25	
20	10	1.06	2.95	0.78	0.46	10.10	4.81	0.90	4.19	0.53	2.49	0.28	1.28	2.20	8.17	
		-0.05	-0.03			-0.03	-0.72	-0.20	-0.64	-0.11	-0.07	-0.30	-0.06	-0.13	-1.73	-0.60

-) Keine Messung

Tabelle 2.1.38 : Méthane 16, Saureitätäten

No.	temp.			d ₁ (C-atom C)													
	P ₂₀	P ₄₀	P ₆₀	D ₆	C ₂ ⁶	C ₃ ⁶	C ₄ ⁶	C ₅ ⁶	C ₆ ⁶	C ₇ ⁶	C ₈ ⁶	C ₉ ⁶	C ₁₀ ⁶	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CO ₂	
1	2.01	8.22	6.39	7.35	1.18	9.17	1.49	7.23	1.36	6.82	1.42	0.47	38.17				
4	1.79	8.10	5.83	6.17	0.97	7.49	1.17	5.89	0.98	5.91	1.23	2.42	43.90				
			-0.08	-0.07	-0.06	-0.06	-0.06	-0.20	-0.02	-0.41	-0.26	-1.10					
A	8.5	1.78	8.30	7.36	8.32	1.38	10.81	1.86	8.79	1.73	6.89	1.78	5.31	39.36			
			-2.36	-2.66	-0.49	-3.23	-0.50	-2.28	0.42	-0.79	-0.10	-1.67					
5	8.3	1.88	3.83	6.95	8.36	1.32	10.35	1.66	8.38	1.42	6.66	2.19	9.89	61.31			
			-2.42	-0.39	-0.10	-0.41	-0.22	-0.47	-0.07	-0.38	-0.19	-1.82					
6	8.3	1.17	6.37	6.89	5.21	0.81	3.95	0.80	8.09	0.98	1.72	0.63	2.32	25.42			
			-0.12	-1.79	-1.97	-0.43	-0.62	-0.69	-1.73			-0.21	-0.08	-9.31			
7	8.5	1.66	6.22	2.10	2.33	0.41	2.69	0.28	2.79	./.	2.02	0.75	2.99	12.71			
8	7	3.18	3.15	6.18	5.68	0.79	7.23	0.97	6.06	0.63	6.23	1.10	3.13	43.83			
			-0.51	-0.69	-0.24	-0.81	-0.12	-1.08	-0.49	-0.18	-0.33	-2.38					
9	7	2.57	3.30	6.30	5.63	0.88	7.20	1.34	5.95	1.13	3.72	1.27	4.66	39.45			
			-0.36	-0.42	-0.07	-0.37	-0.11	-0.30	-0.24	-0.01	-0.21	-0.26					
10	8.5	1.74	6.17	11.73	12.89	2.08	13.33	2.33	12.32	2.70	8.08	2.99	11.26	42.97			
			-0.10	-0.02	-3.37	-3.85	-0.91	-7.27	-1.13	-3.69	-1.12	-3.18	-1.23	-5.69	-36.17		
11	7	1.90	3.29	3.62	0.38	0.74	3.99	0.87	6.30	1.08	3.51	0.84	3.89	28.46			
12	7	2.25	3.18	5.88	6.36	1.18	6.16	1.09	6.85	1.24	5.45	1.42	6.06	34.79			
			-0.22	-0.30	-0.15	-0.72	-0.43	-0.69	-0.08	-1.87	-0.28	-0.71					
13	7	1.41	3.08	3.35	3.95	0.62	5.13	0.74	4.14	0.64	3.32	0.69	3.41	18.92			
			-0.59	-0.78	-0.14	-0.91	-0.16	-0.89	-0.24			-0.06					
14	8.5	1.59	6.27	7.48	7.31	1.42	9.04	1.51	7.02	1.33	6.15	1.82	6.76	38.26			
			-0.23	-0.06	-2.96	-2.31	-0.32	-2.60	-0.36	-2.29	-0.36	-1.69	-0.27	-2.23	18.58		
16	10	2.24	5.63	5.69	5.74	1.29	7.33	1.39	./.	./.	./.	./.	./.	30.24			
			-0.32	-0.66	-0.17	-0.41	-0.01										
17	8.5	1.71	6.15	12.14	12.11	2.39	15.72	2.69	./.	./.	./.	./.	./.	72.64			
			-0.02	-1.34	-1.66	-0.39	-1.75	-0.38									
18	7	0.83	3.20	6.77	6.78	1.42	8.39	1.36	6.20	1.23	3.66	1.07	3.72	24.93			
			-0.01	-0.03	-3.26	-2.37	-0.35	-2.19	-0.47	-2.25	-0.64	-1.26	-0.63	-2.17	- 8.83		
19	8.5	1.68	6.30	6.94	7.04	1.43	9.28	1.59	7.30	1.66	6.28	1.17	8.45	27.33			
			-0.09	-0.02	-3.22	-2.79	-0.39	-3.74	-0.66	-2.93	-0.67	-1.68	-0.37	-3.55	- 8.67		
20	10	1.06	2.95	13.54	12.73	2.37	16.66	2.12	12.77	1.79	8.21	1.69	20.94	38.88			
			-0.05	-0.03	-0.62	-0.62	-0.14	-0.50	-0.23	-0.09	-0.59	-0.87	-0.30	-1.61	- 3.82		

Tab. 11 = A. 1.39 = Methode 17, Betriebsbedingungen
 Katalysatormenge m_{Kat} : 50,02 g
 Schichtdicke L : 19,8 mm
 Vorwärmung : 24 h, 300° C, Ar
 48 h, 300° C, H_2 , RG = 1986 = 38 h⁻¹

Nr.	Zeit (h)	T (°C)	(bar)						F_{H_2}/F_{CO}	\bar{c}_{CO} (h ⁻¹)	(mol/h)		U_{CO} (g)	\bar{F}	σ_{CO_2}
			P_{O_2}	P_{CO}	P_{H_2O}	P_{CO_2}	$P_{H_2}^0$	$P_{N_2}^0$			\bar{c}_{CO}^0	$\bar{c}_{H_2O}^0$			
1	0 - 6	254 ± 1,5	8,5	2,70	4,01	0,18	2,87	4,13	1,49	1979	1,51	2,16	11,68	1,97	0,42
2	6 - 21	254 ± 1	8,5	1,93	4,56	0,12	2,10	4,56	2,23	1837	0,97	2,02	12,51	0,80	0,42
3	24 - 29	289,5 ± 3,5	8,5	2,06	4,32	0,55	2,79	4,58	2,20	1750 ± 16	1,20	1,96	14,24	0,64	0,47
4	29 - 48	290 ± 1,5	8,5	1,57	4,80	0,60	2,46	4,85	3,06	1640 ± 22	1,01	1,98	14,07	0,80	0,41
5	48 - 77	290 ± 2	8,5	1,34	5,16	0,46	2,10	5,09	3,84	1983 ± 14	1,09	2,53	13,64	0,58	0,44
6	77 - 161	290 ± 3	8,5	1,41	5,17	0,40	2,04	5,14	3,64	1929 ± 190	0,83	2,69	19,40	0,70	0,44
7	161 - 178	286,5 ± 1,5	8,5	1,45	5,31	0,33	1,99	5,18	3,67	1719 ± 19	0,73	2,35	17,09	0,37	0,49
8	178 - 182	292 ± 3	8,5	1,54	5,19	0,26	1,99	5,20	3,59	1807	0,87	2,40	15,21	1,01	0,47
9	182 - 232	289,5 ± 2,5	8,5	1,33	5,23	0,36	2,00	5,17	3,54	1773 ± 25	0,71	2,48	11,50	0,73	0,58
10	232 - 257	292 ± 2,5	8,5	1,71	5,03	0,28	2,06	5,07	2,95	1745 ± 36	0,64	2,44	14,73	0,94	0,51
11	257 - 264	290,5 ± 0,5	8,5	1,82	4,74	0,29	2,44	4,54	2,61	1271 ± 31	0,56	1,71	10,13	0,25	0,34
12	264 - 283	291 ± 1	8,5	1,40	5,20	0,27	1,61	5,27	3,78	1491 ± 11	0,67	1,94	12,11	0,99	0,41
13	283 - 285	290,5 ± 1,5	8,5	1,48	5,25	0,25	1,84	5,21	3,55	1553 ± 34	0,71	2,01	11,65	0,24	0,40
14	285 - 335	290 ± 3,5	8,5	1,52	5,24	0,23	1,92	5,24	3,32	1447 ± 46	0,47	2,02	14,44	0,65	0,43
15	335 - 371	290,5 ± 3,5	8,5	1,41	5,28	0,21	1,73	5,33	3,77	1524 ± 72	0,60	2,05	19,82	1,50	0,60
16	371 - 401	291 ± 3	8,5	1,54	5,21	0,18	1,77	5,23	3,43	1513 ± 37	0,69	2,02	16,93	0,59	0,52

Tabella 8.1.20: Miscele 17: Azotossigenossidspalten r_i (mol% ϕ_{tot})

No.	Zeit (s)	T (K)	[bar]			$10^3 r_i$					$10^3 r_i$						
			p_{ges}	p_{CO}	p_{N_2}	CO	CO ₂	OH	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₈	C ₂ H ₁₀	C ₂ H ₁₂	mC_2H_{10}	mC_2H_{10}	C ₂ H ₁₀	
66	177 - 127	290	8,5	1,38	5,16	8,93	3,70	81,03	17,68	7,23	1,48	3,23	0,68	0,36	1,39		
				-0,02	-0,06	-0,40	-0,30	-13,90	- 8,10	-1,43	-0,42	-0,71	-0,14	-0,11	-0,11	-0,11	
7	161 - 128	286,5	8,5	1,43	5,31	5,31	2,68	51,80	14,00	6,34	1,04	7,74	0,64	0,32	1,10		
				-0,10	-0,09	-1,01	-0,75	-14,77	- 4,09	-1,08	-0,43	-1,23	-0,47	-0,48	-1,39		
8	182 - 231	289,5	8,5	1,33	5,23	7,41	2,84	74,92	23,79	10,36	1,53	3,31	1,01	0,36	4,00		
				-0,10	-0,09	-1,01	-0,75	-14,77	- 4,09	-1,08	-0,43	-1,23	-0,47	-0,48	-1,39		
10	212 - 257	292	8,5	1,71	5,03	6,58	2,31	63,52	14,99	6,07	1,29	3,43	0,39	0,93	3,61		
				-0,08	-0,09	-0,43	-0,82	-20,27	- 7,22	-3,11	-0,71	-2,18	-0,32	-0,48	-1,64		
11	237 - 262	290,5	8,5	1,82	4,76	6,37	2,31	59,92	12,91	4,90	0,84	2,23	0,33	0,43	1,14		
				-0,10	-0,09	-1,01	-0,75	-14,77	- 4,09	-1,08	-0,43	-1,23	-0,47	-0,48	-1,39		
12	240 - 280	291	8,5	1,40	5,20	6,26	1,74	55,01	10,29	3,84	0,79	1,74	0,41	0,44	0,78		
				-0,10	-0,10	-0,10	-0,10	-0,10	- 0,73	-0,24	-0,14	-0,13	-0,06	-0,15	-0,24		
13	200 - 281	290,5	8,5	1,48	5,23	5,04	1,83	55,21	10,33	3,86	0,77	1,74	0,43	0,33	0,90		
				-0,10	-0,10	-0,10	-0,10	-0,10	- 0,73	-0,24	-0,14	-0,13	-0,06	-0,15	-0,24		

Tabella 8.1.20: Miscele 17: Azotossigenossidspalten r_i (mol% ϕ_{tot})

No.	Zeit (s)	T (K)	[bar]			$10^3 r_i$					$10^3 r_i$						
			p_{ges}	p_{CO}	p_{N_2}	CO	CO ₂	OH	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₈	C ₂ H ₁₀	C ₂ H ₁₂	mC_2H_{10}	mC_2H_{10}	C ₂ H ₁₀	
14	223 - 235	295	8,5	1,53	5,24	5,16	1,48	19,81	6,79	1,65	5,18	0,40	3,27	0,36	2,16	0,95	4,18
				-0,14	-0,14	-0,32	-0,22	-1,23	-0,66	-0,21	-0,48	-0,10	-0,38	-0,19	-0,22	-0,67	-1,09
15	115 - 271	292	8,5	1,41	5,28	2,65	1,47	19,31	6,43	1,50	5,03	0,49	2,44	0,31	2,44	0,98	4,20
				-0,12	-0,05	-0,78	-0,23	-1,80	-0,60	-0,18	-0,33	-0,23	-0,72	-0,14	-0,32	-0,21	-0,82
16a	171 - 282	292	8,5	1,42	5,29	3,13	1,31	20,49	6,93	1,61	5,67	0,41	3,33	0,31	2,37	1,01	3,19
				-0,14	-0,14	-0,04	-0,12	-0,27	-0,08	-0,11	-0,33	-0,24	-0,18	-0,20	-0,43	-0,20	-0,94
16b	162 - 284	292	8,5	1,39	5,04	3,84	1,37	18,37	6,24	1,64	5,09	0,80	3,24	0,39	2,38	1,14	4,34
				-0,12	-0,14	-0,04	-0,27	-0,04	-0,07	-0,34	-0,04	-0,12	-0,07	-0,64	-0,23	-1,33	
16c	161 - 284	290,5	8,5	1,34	5,35	1,51	1,28	15,82	5,30	1,19	4,13	0,46	2,73	0,34	2,05	1,00	4,25
				-0,11	-0,12	-0,34	-0,08	-0,34	-0,34	-0,11	-0,41	-0,19	-0,22	-0,13	-0,30	-0,20	-1,25

Tabelle A.1.01 - Methode 17, Selektivitäten

Nr.	Zeit (h)	(Gas)			σ_1 (C-Atom %)										
		P_{CO}	P_{C_2}	P_{C_3}	C_1^A	C_2^A	C_3^A	C_4^A	C_5^A	C_6^A	C_7^A	C_8^A	C_9^A	C_{10}^A	C_{11}^A
6a	77 - 127	8.5	1.38 ±0.02	5.14 ±0.04	7.08 ±0.01	3.59 ±1.03	2.20 ±0.62	0.87 ±0.16	1.32 ±0.36	0.29 ±0.07	0.15 ±0.04	0.80 ±0.21	42.37 ± 9.03	41.72 ± 3.20	
6b	121 - 161	8.5	1.45 ±0.04	5.19 ±0.05	8.51 ±0.29	4.58 ±0.45	2.74 ±0.30	0.66 ±0.07	1.68 ±0.27	0.63 ±0.07	0.37 ±0.22	0.78 ±0.34	32.18 ± 3.94	4 ± 3	
7	161 - 176	8.5	1.45	5.31	9.88	4.67	3.07	0.55	1.84	0.64	0.22	1.19	29.42	48.57	
9	182 - 232	8.5	1.33 ±0.10	5.23 ±0.09	10.16 ±1.82	5.50 ±1.07	3.61 ±0.43	0.56 ±0.23	2.48 ±0.62	0.50 ±0.24	0.26 ±0.18	2.33 ±0.84	36.37 ±22.50	38.45 ±10.53	
10	232 - 257	8.5	1.71 ±0.08	5.03 ±0.09	8.42 ±0.93	4.76 ±0.70	2.85 ±0.62	0.62 ±0.16	2.64 ±0.76	0.60 ±0.19	0.84 ±0.38	2.56 ±1.64	34.86 ± 5.22	33.93 ± 6.82	
11	257 - 260	8.5	1.82	4.76	6.70	3.64	2.13	0.37	1.40	0.36	0.57	0.88	47.24	36.20	
12	260 - 283	8.5	1.40 ±0.21	5.20 ±0.24	8.43 ±0.88	4.44 ±0.58	2.49 ±0.20	0.53 ±0.10	1.50 ±0.13	0.37 ±0.06	0.41 ±0.13	0.84 ±0.28	39.13 ± 0.90	43.82 ± 2.67	
13	280 - 283	2.5	1.48	5.25	12.10 ±0.03	6.21 ±0.20	3.47 ±0.08	0.75 ±0.17	2.09 ±0.08	0.54 ±0.07	0.64 ±0.08	1.33 ±0.18	5.88 ± 1.27	40.42	
14	283 - 335	8.5	1.31 ±0.14	5.24 ±0.14	6.77 ±0.58	4.05 ±0.32	0.93 ±0.16	4.44 ±0.63	0.37 ±0.10	3.92 ±0.69	0.49 ±0.25	3.21 ±0.21	19.26 ±12.00	44.88 ± 3.91	
15	335 - 371	8.5	1.11 ±0.72	5.28 ±0.05	6.82 ±0.42	3.93 ±0.40	0.97 ±0.12	4.69 ±0.40	0.45 ±0.27	3.68 ±0.20	0.59 ±0.23	3.72 ±0.53	19.17 ±10.03	36.48 ±10.64	
16a	371 - 382	8.5	1.42 ±0.26	5.29 ±0.16	6.75 ±0.28	4.04 ±0.09	1.01 ±0.07	4.81 ±0.29	0.37 ±0.24	3.90 ±0.21	0.72 ±0.27	3.75 ±0.61	29.10 ± 2.15	41.75 ± 2.66	
16b	382 - 404	8.5	1.59 ±0.02	5.04 ±0.16	5.05 ±0.07	3.98 ±0.03	0.75 ±0.04	3.63 ±0.24	0.40 ±0.03	3.11 ±0.11	0.59 ±0.07	2.84 ±0.76	59.01	35.45	
16c	404 - 446	8.5	1.54 ±0.01	5.35 ±0.12	4.72 ±1.24	3.93 ±0.67	0.94 ±0.19	3.36 ±0.84	0.46 ±0.25	4.04 ±0.67	0.83 ±0.25	1.61 ±0.65	21.98 ±11.93	52.53 ±3.03	

Abbildung 1.1.2: Maßreihe 19, Betriebsbedingungen

Katalysatormenge m_{cat} = 71,24 g
 Schichthöhe L = 43 mm
 Reaktionsdruck p_{tot} = 24 bar, $100^\circ C$, 20
 $1 \text{ mol N}_2, 302 = 10^3 \text{ mol C}_2\text{H}_4, 10 \text{ mol H}_2\text{O}$

Nr.	Zeit (min)	T ($^\circ C$)	(bar)										(mol/h)			
			p_{ges}	p_{CO}	p_{H_2}	$p_{C_2H_4}$	p_{H_2O}	p_{CO_2}	$p_{C_2H_6}$	$p_{C_3H_8}$	$p_{C_4H_{10}}$	$p_{C_3H_6O}$	$p_{C_2H_5OH}$	$p_{C_2H_5OH}$	$p_{C_2H_5OH}$	$p_{C_2H_5OH}$
1	0-30	215	8,5	1,43	4,40	0,25	0,024	1,90	4,791	3,11	590	0,70	1,57	31,01	0,41	0,41
	± 2			$\pm 0,19$	$\pm 0,12$	$\pm 0,01$		$\pm 0,13$	$\pm 0,10$	$\pm 0,31$			$\pm 7,39$	$\pm 0,20$	$\pm 0,29$	
2	1-30	210	8,5	1,40	4,37	0,24	0,064	1,84	4,41	3,14	1199	1,35	3,17	31,80	0,43	0,38
	$\pm 1,5$			$\pm 0,11$	$\pm 0,03$	$\pm 0,02$		$\pm 0,09$	$\pm 0,06$	$\pm 0,23$			$\pm 8,71$	$\pm 0,03$	$\pm 0,07$	
3	33-45	210	8,5	1,40	4,37	0,24	0,064	1,84	4,41	3,14	1558	1,94	4,03	31,80	0,43	0,38
4	40-45	210	8,5	1,40	4,37	0,24	0,064	1,84	4,41	3,14	509	1,94	0	31,80	0,43	0,38
5	43-46	210	8,5	1,40	4,37	0,24	0,064	1,84	4,41	3,14	1342	0	3,17	31,80	0,43	0,38
6	44-47	217,5	8,5	1,40	4,43	0,22	0,093	1,79	4,43	3,19	1531	1,84	3,98	24,24	0,37	0,42
	$\pm 2,5$			$\pm 0,04$	$\pm 0,08$	$\pm 0,03$		$\pm 0,09$	$\pm 0,07$	$\pm 0,03$			$\pm 4,00$	$\pm 0,05$	$\pm 0,02$	
7	70-74	234	8,5	1,72	4,30	0,18	0,022	2,03	4,29	2,44	595	0,75	1,57	20,31	0,32	0,42
	$\pm 2,5$															

Abbildung 1.1.3: Maßreihe 19, Reaktionsgeschwindigkeiten r_i (mol/h m_{cat}^{-1})

Nr.	T ($^\circ C$)	p_{ges}	$10^3 r_i$										$10^3 r_i$					
			p_{CO}	p_{H_2}	$p_{C_2H_4}$	p_{H_2O}	p_{CO_2}	$p_{C_2H_6}$	$p_{C_3H_8}$	$p_{C_4H_{10}}$	$p_{C_3H_6O}$	$p_{C_2H_5OH}$	$p_{C_2H_5OH}$	$p_{C_2H_5OH}$	$p_{C_2H_5OH}$	$p_{C_2H_5OH}$		
1	215	8,5	1,43	4,40	2,08	3,82	6,68	3,89	0,48	3,34	0,43	2,78	0,47	0,44	0,75	1,23		
	± 2		$\pm 0,19$	$\pm 0,12$	$\pm 0,04$	$\pm 0,33$	$\pm 0,60$	$\pm 0,34$	$\pm 0,09$	$\pm 0,34$	$\pm 0,09$	$\pm 0,77$	$\pm 0,22$	$\pm 0,12$	$\pm 0,13$	$\pm 0,32$		
2	210	8,5	1,40	4,37	2,27	3,34	14,45	7,81	1,43	6,89	1,07	4,70	1,04	4,13	4,41	5,44		
	$\pm 1,5$		$\pm 0,11$	$\pm 0,33$	$\pm 0,70$	$\pm 0,08$	$\pm 0,95$	$\pm 0,47$	$\pm 0,08$	$\pm 0,41$	$\pm 0,19$	$\pm 0,32$	$\pm 0,03$	$\pm 1,83$	$\pm 0,49$	$\pm 1,42$		
3	210	8,5	1,40	4,43	3,97	1,81	30,57	9,80	2,13	7,84	1,21	5,13	1,20	4,29	5,23	8,60		
	$\pm 2,5$		$\pm 0,08$	$\pm 0,08$	$\pm 1,14$	$\pm 0,84$	$\pm 9,78$	$\pm 1,45$	$\pm 0,31$	$\pm 2,24$	$\pm 0,42$	$\pm 1,34$	$\pm 0,33$	$\pm 1,69$	$\pm 1,43$	$\pm 1,63$		
7	234	8,5	1,72	4,30	1,51	0,63	7,11	2,55	0,36	2,17	0,43	1,50	0,38	1,64	1,89	4,29		
	$\pm 2,5$						$\pm 0,75$	$\pm 0,23$	$\pm 0,06$	$\pm 0,24$	$\pm 0,33$	$\pm 0,24$	$\pm 0,09$	$\pm 0,31$	$\pm 0,41$	$\pm 0,48$		

Abbildung 1.1.4: Maßreihe 19, Selektivitäten

Nr.	T ($^\circ C$)	p_{ges}	σ_i (C-Atom %)										σ_i (C-Atom %)					
			p_{CO}	p_{H_2}	$p_{C_2H_4}$	p_{H_2O}	p_{CO_2}	$p_{C_2H_6}$	$p_{C_3H_8}$	$p_{C_4H_{10}}$	$p_{C_3H_6O}$	$p_{C_2H_5OH}$	$p_{C_2H_5OH}$	$p_{C_2H_5OH}$	$p_{C_2H_5OH}$			
1	215	8,5	1,43	4,40	4,10	4,20	0,81	3,74	1,19	5,74	1,29	6,25	0,72	2,41	40,44			
	± 2		$\pm 0,19$	$\pm 0,12$	$\pm 0,63$	$\pm 0,69$	$\pm 0,13$	$\pm 0,87$	$\pm 0,13$	$\pm 0,44$	$\pm 0,22$	$\pm 1,81$	$\pm 0,35$	$\pm 0,51$	$\pm 6,91$			
2	210	8,5	1,40	4,37	3,84	3,64	0,67	4,82	0,74	4,50	1,00	5,94	1,05	2,77	37,31			
	$\pm 1,5$		$\pm 0,11$	$\pm 0,03$	$\pm 0,63$	$\pm 0,37$	$\pm 0,11$	$\pm 0,71$	$\pm 0,20$	$\pm 0,73$	$\pm 0,14$	$\pm 0,71$	$\pm 0,13$	$\pm 0,94$	$\pm 2,29$			
3	210	8,5	1,40	4,23	8,24	4,94	1,07	3,84	0,64	5,29	1,12	7,42	1,24	4,01	42,42			
	$\pm 2,5$		$\pm 0,04$	$\pm 0,08$	$\pm 1,33$	$\pm 0,67$	$\pm 0,12$	$\pm 0,84$	$\pm 0,23$	$\pm 2,39$	$\pm 0,08$	$\pm 1,03$	$\pm 0,33$	$\pm 0,59$	$\pm 1,78$			
7	234	8,5	1,72	4,30	4,72	3,34	0,75	4,33	0,84	3,97	1,01	5,38	1,24	5,70	41,41			
	$\pm 2,5$				$\pm 0,30$	$\pm 0,33$	$\pm 0,08$	$\pm 0,33$	$\pm 0,06$	$\pm 0,43$	$\pm 0,12$	$\pm 1,01$	$\pm 0,27$	$\pm 0,44$				

Tabello A.1.05: Hochreihe 20, Betriebsbedingungen

Katalysatorwasse μ_{Kat} : 00,02 g

Schichtdicke L : 30 mm

Vorbereitung : 74 h, 303 ± 4,5° C, Ar

48 h, 300 ± 2° C, H₂, RG : 1690 h⁻¹

Nr.	Zeit (h)	T (°C)	P_{ges}	P_{CO}	P_{H_2}	P_{CO_2}	P_{CO}^0	$P_{\text{H}_2}^0$	$P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}}$	OC (h ⁻¹)	δ_{CO}^0	$\lambda_{\text{H}_2}^0$	$U_{\text{CO}}(\%)$	r	σ_{CO_2}
1	0 - 26	255 ± 3	0,5	1,37	0,22	0,28	1,07	0,30	3,00	073 ± 30	0,73 ± 0,01	1,66 ± 0,01	36,6	0,02	0,31
2	26 - 45	255 ± 1,5	0,5	1,41 ± 0,05	0,30 ± 0,05	0,30 ± 0,02	1,70 ± 0,00	0,51 ± 0,01	3,11 ± 0,16	009 ± 18	0,71 ± 0,01	1,74 ± 0,02	28,5 ± 1,1	1,06 ± 0,09	0,54 ± 0,04
3	45 - 64	256 ± 2	5	0,91 ± 0,04	3,49 ± 0,07	0,20 ± 0,04	1,25 ± 0,00	3,32 ± 0,06	3,72 ± 0,28	660 ± 20	0,49 ± 0,03	1,31 ± 0,02	37,2 ± 7,5	0,77 ± 0,38	0,38 ± 0,16
4	64 - 67	255,5 ± 0,5	10	1,25	3,53	0,21	1,49	3,60	2,81	659 ± 7	0,55	1,37	18,6	0,96	0,75
5	67 - 70	256,5 ± 0,5	10	0,94	3,74	0,09	1,11	3,91	3,97	660 ± 20	0,53	1,85	18,5	1,60	0,44
6	70 - 75	254 ± 1,5	10	0,96 ± 0,01	3,46 ± 0,04	0,00 ± 0,01	1,10 ± 0,04	3,60 ± 0,06	3,65 ± 0,03	669 ± 0,5	0,55 ± 0,02	1,83 ± 0,02	9,6 ± 1,7	2,14 ± 1,03	0,69 ± 0,11
7	75 - 90	254,5 ± 1	5	1,22 ± 0,11	3,13 ± 0,06	0,07 ± 0,03	1,30 ± 1,30	3,10 ± 0,02	2,59 ± 0,20	644 ± 10	0,53 ± 0,02	1,22 ± 0,01	27,8 ± 6,5	1,69 ± 0,28	0,70 ± 0,04
8	90 - 115	253,5 ± 3	0,5	1,03	0,20	0,05	1,93	0,26	2,29	000 ± 14	0,74 ± 0,01	1,64 ± 0,01	0,5 ± 3,7	1,37 ± 0,35	0,37 ± 0,21

Tabelle 3.1.56: Methane ZC, Amertungsdruckverlusten \bar{r}_i (mol/h Q_{ZC})

Nr.	bar:				$10^3 \bar{r}_i$															
	P_{CO}	P_{H_2}	P_{CO_2}	CO	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2	C_3H_8	C_3H_6	C_3H_4	C_4H_{10}	C_4H_8	C_4H_6	C_5H_{12}	C_5H_{10}	C_5H_8	C_6H_{14}	C_6H_{12}	C_6H_{10}	
1	8.51	1.37	4.23	0.27	3.26	1.17	8.77	4.33	0.73	4.00	0.64	2.99	0.42	3.23	1.38	3.59	1.35			
	-0.01	-0.02	-0.01	-0.13	-0.04	-0.59	-0.35	-0.10	-0.22	-0.02	-0.30	-0.01	-0.21	-0.18	-3.01	-0.08				
2	8.51	1.41	4.38	0.30	2.53	1.31	9.34	4.36	0.89	4.03	0.63	2.79	0.61	3.09	0.89	3.86	0.63			
	-0.05	-0.05	-0.02	-0.12	-0.19	-1.24	-0.43	-0.08	-0.36	-0.04	-0.23	-0.02	-0.23	-0.27	-2.12	-0.23				
3	0.91	3.49	0.20	2.32	0.87	8.18	3.36	0.75	3.03	0.46	2.06	0.42	1.66	0.92	2.09	3.63				
	-0.04	-0.09	-0.04	-0.61	-0.09	-0.19	-0.33	-0.13	-0.48	-0.07	-0.34	-0.08	-1.22	-0.29	-1.33	-0.49				
4	1.0	3.55	0.21	1.28	0.94	6.32	2.39	0.66	2.38	0.38	1.59	0.31	2.11	0.65	4.76	1.36				
5	0.99	3.62	0.22	0.99	0.50	6.46	2.44	0.64	2.24	0.34	1.66	0.29	1.83	0.92	4.73	1.27				
	-0.07	-0.18	-0.01	-0.03	-0.04	-0.62	-0.20	-0.08	-0.29	-0.03	-0.40	-0.01	-0.16	-0.31	-0.58	-0.43				
6	1.03	3.49	0.17	0.67	0.46	5.25	2.04	0.89	1.83	0.28	1.23	0.25	1.43	0.56	3.76	1.46				
	-0.02	-0.01	-0.01	-0.18	-0.02	-0.31	-0.13	-0.03	-0.09	-0.01	-0.04	-0.04	-0.19	-0.10	-0.34	-0.33				
7	1.22	3.13	0.29	1.83	0.35	3.76	1.38	0.39	1.1	0.20	0.79	0.16	0.92	0.39	2.08	0.52				
	-0.11	-0.06	-0.03	-0.03	-0.40	-0.10	-0.48	-0.03	-0.13	-0.02	-0.08	-0.01	-0.16	-0.09	-1.12	-0.27				
8	8.5	1.83	4.20	0.05	1.17	0.24	3.35	1.09	0.34	1.05	0.20	0.70	0.18	1.00	0.40	3.11	1.16			

Tabelle 3.1.57: Methane ZC, Selektivitäten

Nr.	bar:		σ_i (C-Atom %)																	
	P_{CO}	P_{H_2}	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2	C_3H_8	C_3H_6	C_3H_4	C_4H_{10}	C_4H_8	C_4H_6	C_5H_{12}	C_5H_{10}	C_5H_8	C_6H_{14}	C_6H_{12}	C_6H_{10}	C_7	CO_2
1	8.51	1.37	4.23	2.68	2.65	0.63	3.68	0.58	3.68	0.76	4.94	0.33	3.44	1.25	43.90	35.98				
	-0.01	-0.01	-0.24	-0.28	-0.07	-0.31	-0.33	-0.35	-0.24	-0.32	-0.06	-1.94	-0.06	-0.24	-0.24	-0.78				
2	8.51	1.41	4.38	3.68	3.42	0.70	4.74	0.76	4.40	0.97	6.07	0.35	2.02	0.74	19.75	52.18				
	-0.05	-0.05	-0.02	-0.21	-0.04	-0.24	-0.02	-0.02	-0.22	-0.04	-0.30	-0.74	-0.29	-3.95	-1.84					
3	0.91	3.49	0.21	2.87	0.64	3.87	0.58	3.31	0.72	4.72	0.39	1.39	0.37	43.24	52.18					
	-0.04	-0.09	-1.03	-0.78	-0.22	-1.84	-0.94	-0.94	-0.21	-1.91	-0.10	-0.40	-0.36	-10.28	-5.99					
4	1.0	3.55	0.93	4.04	1.03	5.34	0.88	4.95	0.98	8.21	0.51	7.42	3.00	..	74.64					
5	0.99	3.62	6.77	3.13	1.34	7.10	1.07	6.78	1.32	9.86	0.92	9.90	3.64	..	52.33					
	-0.07	-0.18	-1.51	-1.22	-0.27	-1.63	-0.24	-2.31	-1.84	-1.96	-0.02	-1.96	-2.45		-12.48					
6	1.03	3.49	8.41	6.51	1.57	8.86	1.32	7.73	1.63	11.28	0.89	11.87	7.05	..	69.13					
	-0.02	-0.01	-1.78	-1.33	-0.35	-1.70	-0.23	-1.84	-0.57	-1.67	-0.18	-1.06	-2.33		-11.28					
7	1.22	3.13	2.08	1.53	0.44	2.07	0.33	1.76	0.37	2.42	0.23	2.50	0.95	44.32	19.19					
	-0.11	-0.04	-0.21	-0.15	-0.03	-0.24	-0.04	-0.27	-0.04	-0.72	-0.08	-0.77	-0.58	-4.01	-3.55					
8	8.5	1.83	4.20	8.24	5.37	1.78	7.73	1.51	6.88	1.74	12.31	7.99	15.33	8.40	..	51.33				

Tabelle 8.1.48: Maßreihe 21, Betriebsbedingungen

Korn Durchmesser d_p : 0,3 - 0,71 mm
 Katalysatormasse m_{cat} : 80,11 g
 Schichthöhe L : 31 mm
 Umrohdrehung : 24 h, $300^\circ C$, Ar
 48 h, $302^\circ C$, N_2 , $PC = 2522 \approx 66 h^{-1}$

Nr.	Zeit (h)	T ($^\circ C$)	(bar)						PC (h^{-1})		(mol/h)		$U_{CO}(s)$	γ	σ_{CO_2}
			P_{ges}	P_{CO}	P_{H_2}	P_{CO_2}	P_{CO}^0	$P_{H_2}^0$	P_{H_2}/P_{CO}	PC	A_{CO}^0	$A_{H_2}^0$			
1	0 - 19 = 2	257,5 ± 2	8,5	1,61 ± 0,11	4,21 ± 0,07	0,212 ± 0,006	1,97 ± 0,07	4,27 ± 0,05	2,62 ± 0,19	659 ± 19	0,75 ± 0,03	1,64 ± 0,03	20,61 ± 3,2	0,83 ± 0,12	0,04
2	19 - 25 = 2	256 ± 2	5	1,10 ± 0,01	3,27 ± 0	0,17 ± 0,02	1,39 ± 0,02	3,20 ± 0,01	2,97 ± 0,01	491 ± 16	0,56 ± 0	1,24 ± 0,02	28,2 ± 2,0	0,55 ± 0,13	0,36 ± 0,01
3	25 - 42 = 0,5	257,5 ± 0,5	10	1,18 ± 0,14	3,65 ± 0,04	0,19 ± 0,02	1,53 ± 0,11	3,72 ± 0,01	3,12 ± 0,42	557 ± 71	0,55 ± 0,06	1,35 ± 0,05	27,6 ± 2,7	0,60 ± 0,08	0,38 ± 0,10
4	42 - 47 = 1	257 ± 1	8,5	1,58 ± 0,02	4,28 ± 0,02	0,18 ± 0,01	1,91 ± 0,01	4,34 ± 0,01	2,71 ± 0,02	663 ± 7	0,73 ± 0,01	1,66 ± 0	23,3 ± 1,1	0,85 ± 0,08	0,38 ± 0,03
5	47 - 52 = 1,5	270 ± 1,5	8,5	1,54 ± 0,02	4,31 ± 0,03	0,23 ± 0,02	1,92 ± 0,01	4,55 ± 0,03	2,80 ± 0,02	1244 ± 15	1,48 ± 0,01	3,25 ± 0	24,8 ± 2,5	0,63 ± 0,15	0,07 ± 0,01
6	52 - 64 = 1,5	287,5 ± 1,5	8,5	2,92 ± 0,02	2,59 ± 0,02	0,19 ± 0,01	3,10 ± 0,02	2,71 ± 0,07	0,89 ± 0,02	1594 ± 20	2,33 ± 0,03	1,99 ± 0,01	18,1 ± 0,9	0,66 ± 0,12	0,39 ± 0,01
7	66 - 70 = 1,5	287 ± 1,5	8,5	1,24 ± 0,04	4,71 ± 0,01	0,18 ± 0,02	1,58 ± 0,02	4,73 ± 0,11	3,81 ± 0,11	3084 ± 40	2,16 ± 0,01	6,07 ± 0,05	26,8 ± 0,9	0,79 ± 0,12	0,39 ± 0,01
8	70 - 73 = 1	285 ± 1	8,5	1,31 ± 0,01	4,61 ± 0,01	0,18 ± 0,01	1,61 ± 0,01	4,69 ± 0,01	3,53 ± 0,05	2967 ± 105	2,13 ± 0,01	6,23 ± 0,01	20,7 ± 0,1	1,05 ± 0,01	0,42
9	73 - 76 = 0,5	284,5 ± 0,5	8,5	1,33 ± 0,02	4,39 ± 0,01	0,28 ± 0,01	1,59 ± 0,03	4,41 ± 0,03	3,30 ± 0,04	2708 ± 21	2,17 ± 0,01	5,28 ± 0,04	22,2 ± 1,1	0,61 ± 0,13	0,44 ± 0
10	76 - 90 = 2	312 ± 2	8,5	1,15 ± 0,01	4,32 ± 0,01	0,55 ± 0,01	2,08 ± 0,02	4,40 ± 0,04	3,75 ± 0,04	3102 ± 97	2,73 ± 0,04	3,78 ± 0,04	35,1 ± 0,2	0,68 ± 0,05	0,42 ± 0
11	90 - 94 = 0,5	313 ± 0,5	2,5	1,34 ± 0,01	4,72 ± 0,01	0,52 ± 0,01	2,16 ± 0,01	4,43 ± 0,01	3,22 ± 0,01	3699 ± 91	3,39 ± 0,01	6,95 ± 0,01	46,3 ± 0,1	0,69 ± 0,01	0,45
12	94 - 98 = 2,5	333 ± 2,5	8,5	1,83 ± 0,01	4,31 ± 0,01	0,24 ± 0,01	2,47 ± 0,01	4,41 ± 0,01	2,36 ± 0,06	4125 ± 380	4,52 ± 0,01	7,07 ± 0,03	41,71 ± 2,8	0,66 ± 0,12	0,41 ± 0,06
13	98 - 115 = 1	335,5 ± 1	8,5	1,66 ± 0,01	4,17 ± 0,02	0,19 ± 0,01	1,95 ± 0,01	4,16 ± 0,02	2,49 ± 0,06	769 ± 21	0,79 ± 0,01	1,69 ± 0,03	18,9 ± 2,8	0,39 ± 0,12	0,48 ± 0,06

Таблица А.1.09.1. Методика ΔT_1 для флюгенсационных калориметров r_1 (мол/л $\times 10^3$)

№ п/п	t (°C)	(Dnc)			$10^3 r_1$		$10^3 r_1$																
		r_{Dnc}	r_{CO}	r_{CO_2}	CO	CO ₂	CO ₂	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₃ H ₄	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	C ₄ H ₆	C ₄ H ₂	C ₅ H ₁₂	и др.	C ₂ H ₂ O	C ₃ H ₂ O		
1	251,5 ± 2	0,5 ± 0,11	1,61 ± 0,01	4,21 ± 0,01	2,26 ± 0,20	11,94 ± 0,25	6,39 ± 0,29	1,16 ± 0,14	0,55 ± 0,06	2,47 ± 0,23	0,43 ± 0,12	2,19 ± 0,22	0,33 ± 0,23	2,04 ± 0,47	1,50 ± 0,31	1,00 ± 0,39							
2	256 ± 2	5	1,10 ± 0,01	3,27 ± 0	1,88 ± 0,14	0,73 ± 0,06	5,97 ± 0,43	2,73 ± 0,19	0,52 ± 0,05	2,53 ± 0,44	0,44 ± 0,02	1,76 ± 0,10	0,40 ± 0,03	1,69 ± 0,06	1,05 ± 0,22	0,07 ± 0,60	5,39 ± 0,19						
3	257,5 ± 0,5	10	1,10 ± 0,14	1,65 ± 0,06	1,90 ± 0,01	0,73 ± 0,21	6,35 ± 0,33	3,01 ± 0,21	0,53 ± 0,04	2,64 ± 0,20	0,65 ± 0,03	1,74 ± 0,37	0,39 ± 0,06	1,73 ± 0,37	1,00 ± 0,10	1,15 ± 0,50	0,66 ± 0,38						
4	257 ± 1	0,5	1,50 ± 0,02	4,70 ± 0,02	2,11 ± 0,07	0,81 ± 0,03	3,09 ± 0,20	3,64 ± 0,09	0,65 ± 0,02	3,02 ± 0,03	0,56 ± 0,01	2,10 ± 0,01	0,56 ± 0,02	2,30 ± 0,23	1,47 ± 0,07	2,04 ± 0,23	0,66 ± 0,15						
5	270	0,5	1,54 ± 0,07	4,31 ± 0,03	4,60 ± 0,47	2,14 ± 0,74	20,77 ± 4,14	9,65 ± 2,10	1,64 ± 0,30	0,38 ± 1,23	1,27 ± 0,13	3,78 ± 0,87	1,19 ± 0,12	4,74 ± 0,74	3,59 ± 0,36	5,90 ± 0,21							
6	287,5 ± 1,5	0,5	2,92 ± 0,02	7,59 ± 0,02	4,09 ± 0,29	1,59 ± 0,06	15,02 ± 2,14	5,97 ± 0,96	0,92 ± 0,14	4,91 ± 1,08	0,67 ± 0,07	3,70 ± 0,01	0,72 ± 0,12	4,11 ± 1,22	3,88 ± 0,42	5,93 ± 2,64	0,94						
7	297 ± 1,5	0,5	1,24 ± 0,04	4,71 ± 0,01	7,23 ± 0,26	2,60 ± 0,12	55,72	16,05	3,39	13,58	1,85	8,43	1,75	7,32	6,47	0,75	4,05						
8	285 ± 1	0,5	1,51	4,61	7,57	3,24	49,92	15,90	3,14	17,97	1,72	0,21	1,57	1,35	6,24	10,91	4,02						
9	294,5 ± 0,5	0,5	1,33 ± 0,01	4,39 ± 0,01	8,90	1,84	61,59	19,84	3,77	16,08	2,09	10,35	1,07	10,07	7,19	14,30	4,03						
10	312 ± 2	0,5	1,15 ± 0,01	4,32 ± 0,01	10,62	7,98	149,1	47,40	0,15	36,20	3,953	22,09	4,19	19,20	13,51	13,24	7,21						
11	313 ± 0,5	0,5	1,34	4,32	10,74	7,17	223,07	53,10	11,84	19,19	5,51	22,08	5,62	19,40	11,33	14,39	6,14						
12	333 ± 2,5	0,5	1,83	4,31	14,60	7,33	205,78	41,11	12,70	31,20	5,594	14,92	4,70	27,06	7,54	8,645	4,76						
13	255,5 ± 1	0,5	1,64 ± 0,01	4,17	1,07	0,89	6,24	2,40	0,43	2,09	0,36	1,46	0,38	1,72	1,14	2,70							

Таблица А.1.50 к Регрессии 21, селективности

Np.	t (°C)	(barr)		C _i (l%-Atom %)																									
		P _{geo}	P _{CO}	P _{H₂}	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	C ₄ H ₆	C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₀	C ₅ H ₈	C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₀	C ₇ H ₁₆	C ₇ H ₁₄	C ₇ H ₁₂	C ₈ H ₁₈	C ₈ H ₁₆	C ₈ H ₁₄	C ₉ H ₂₀	C ₉ H ₁₈	C ₉ H ₁₆	C ₁₀ H ₂₄
1	257,5 ± 2	0,5	1,61 ±0,11	4,21 ±0,07	2,08 ±0,31	2,00 ±0,25	0,99 ±0,06	3,81 ±0,34	0,57 ±0,17	3,06 ±0,20	0,58 ±0,40	4,51 ±0,50	0,65 ±0,60	0,90 ±0,70	*)	38,65 ± 5,45	41,34 ± 3,04												
2	256 ± 2	5	1,10 ±0,01	3,27 ± 0	3,23 ±0,24	3,17 ±0,21	0,57 ±0,04	4,10 ±0,29	0,02 ±0,15	3,01 ±0,33	0,07 ±0,12	4,57 ±0,41	0,57 ±0,15	0,95 ±0,70	0,64 ±0,33	30,68 ± 1,32	38,49 ± 0,58												
3	257,5 ± 0,5	10	1,10 ±0,14	3,65 ±0,05	3,35 ±0,16	3,25 ±0,23	0,56 ±0,07	4,10 ±0,30	0,71 ±0,05	3,67 ±0,76	0,02 ±0,12	4,55 ±0,96	0,57 ±0,05	1,32 ±0,55	1,35 ±0,59	26,19 ±10,69	38,73 ±10,91												
4	257 ± 1	0,5	1,50 ±0,02	4,20 ±0,02	3,33 ±0,10	3,22 ±0,10	0,61 ±0,02	4,31 ±0,16	0,79 ±0,01	4,09 ±0,10	1,05 ±0,06	5,30 ±5,63	0,69 ±0,03	1,92 ±0,27	1,21 ±0,24	35,97 ± 3,43	37,20 ± 3,24												
5	270	0,5	1,54 ±0,02	4,31 ±0,03	4,60 ±0,51	4,20 ±0,54	0,73 ±0,07	5,57 ±0,66	0,05 ±0,01	5,14 ±0,32	1,06 ±1,03	5,30 ±0,25	0,01 ±0,14	2,68 ±1,07	*)	22,07 ± 0,51	46,91 ± 0,51												
6	207,5 ± 1,5	0,5	2,92 ±0,02	2,59 ±0,02	3,83 ±0,76	2,90 ±0,65	0,44 ±0,10	3,57 ±0,30	0,50 ±0,00	3,65 ±1,05	0,71 ±0,17	3,50 ±0,77	0,94 ±0,17	2,06 ±1,09	*)	35,26 ± 7,14	38,91 ± 1,41												
7	207 ± 1,5	0,5	1,24 ±0,04	4,71 ±0,01	6,22 ±1,03	3,69 ±1,21	0,77 ±0,20	4,49 ±1,42	0,67 ±0,14	3,10 ±2,74	0,70 ±0,22	4,11 ±1,16	0,03 ±0,06	2,70 ±0,40	2,03 ±0,55	31,27 ± 6,59	38,71 ± 0,23												
8	205 ± 1	0,5	1,31	4,61	6,37 ±0,03	4,05 ±0,52	0,00 ±0,11	4,95 ±0,65	3,66 ±0,08	4,21 ±0,57	0,81 ±0,13	4,60 ±0,42	0,01 ±0,19	2,93 ±1,77	1,58 ±0,42	24,82 ± 4,22	42,92 ± 1,79												
9	204,5 ± 0,5	0,5	1,33 ±0,02	4,39 ±0,01	6,93 ±5,63	4,66 ±0,37	0,05 ±0,07	5,43 ±0,44	0,71 ±0,07	4,66 ±0,40	0,04 ±0,05	5,66 ±0,74	0,01 ±0,04	3,22 ±1,17	1,63 ±0,01	20,54 ± 3,95	44,20												
10	312 ± 2	0,5	1,15 ±0,01	4,32 ±0,03	7,98 ±0,07	5,00 ±0,37	0,07 ±0,10	5,07 ±0,41	0,64 ±0,05	4,74 ±0,43	0,90 ±0,17	5,14 ±1,00	0,62 ±0,10	1,42 ±0,43	1,16 ±0,23	22,03 ± 5,46	42,00 ± 1,66												
11	313 ± 0,5	0,5	1,34	4,32	10,37 ±2,45	4,97 ±0,32	1,10 ±0,70	5,71 ±0,4	0,77 ±0,14	4,22 ±0,01	1,03 ±0,16	4,60 ±0,45	0,53 ± 0	1,35 ±0,05	0,80 ±0,51	21,24 ± 1,89	42,93 ± 2,53												
12	333 ± 2,5	0,5	1,03	4,31	13,90 ±1,90	5,60 ±0,71	1,73 ±0,21	6,17 ±0,72	1,14 ±0,14	4,06	1,20	9,49	0,51	1,10	1,30	5,94	69,92												
13	255,5 ± 1	0,5	1,66 ±0,01	4,17 ±0,02	3,51 ±0,39	2,69 ±0,23	0,40 ±0,05	3,11 ±0,20	0,63 ±0,06	3,25 ±0,01	0,00 ±0,06	4,75 ±0,43	0,64 ±0,07	1,91 ±1,52	1,49 ±1,50	27,01 ± 6,98	40,15 ± 6,36												

*) Refno Refo

Tabella 4.1.51: Maßreihe 22, Betriebsbedingungen
 Katalysatormasse m_{Kat} : 78,34 g
 Schichthöhe L : 30 mm
 Verweilzeit: 24 h, 300°C , Ar
 48 h, 300°C , N_2 , $\text{RC} = 2000\text{ h}^{-1}$

Nr.	Zeit (h)	T ($^\circ\text{C}$)	(bar)							RC (h^{-1})	(mol/h)			Y	σ_{CO_2}
			P_{ges}	P_{CO}	P_{H_2}	P_{CO_2}	$P_{\text{O}_2}^0$	$P_{\text{H}_2}^0$	$P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}}$		U_{CO}^0	$U_{\text{H}_2}^0$	$U_{\text{CO}}(\Sigma)$		
1	0-7	237	15,9	5,31	8,14	0,21	5,63	8,20	1,54	713	0,75	1,09	12,62	1,00	0,28
		2	-0,11	-0,15	-0,11	-0,05	-0,04	-0,02	-0,08	-24	-0,03	-0,04	-3,75	-0,37	-1,03
2	10	255	14,4	4,44	7,56	0,21	4,75	7,67	1,69	572	0,54	0,88	17,09	1,23	0,22
		1	-0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	10-24	236,5	14,7	4,29	7,99	0,19	4,62	8,05	1,86	481	0,53	0,93	12,02	0,99	0,33
		2	0	-0,10	-0,03	-0,01	-0,04	-0,04	-0,06	-	-0,01	-0,03	-2,60	-0,16	-0,04
4	24-35	255	7,41	1,48	4,98	0,04	1,51	4,72	3,36	747	0,48	1,50	6,00	-	0,43
		1,5	-0,3	-	-	-	-	-	-	-27	-	-	-	-	-

Tabella 4.1.52: Maßreihe 22, Reaktionsgeschwindigkeiten r_i (mol/h kg_{Kat})

Nr.	Zeit	T ($^\circ\text{C}$)	$10^3 r_i$			$10^3 r_i$											
			CO	CO_2	O_2	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2									
1	15,9	237	5,31	8,14	1,21	0,33	1,70	0,65	0,12	0,42	0,42	0,53	0,17	0,25	0,71	0,49	0,13
			-0,11	-0,15	-0,41	-0,08	-0,14	-0,04	-0,01	-0,03	-0,01	-0,04	-0,08	-0,03	-0,04	-0,19	-0,03
2	14,4	255	4,44	7,56	1,19	0,27	1,90	0,75	0,19	0,69	0,19	0,33	0,21	0,37	0,40	0,33	0,17
			-0,1	-	-	-	-0,37	-0,03	0	-0,02	0	-0,04	-0,12	-0,19	-0,01	-0,05	-0,09
3	14,7	236,5	4,29	7,99	0,82	0,27	1,85	0,82	0,20	0,74	0,17	0,49	0,04	0,31	0,62	0,54	0,28
			0	-0,10	-0,05	-0,02	-0,28	-0,08	-0,03	-0,11	-0,02	-0,04	0	0	-0,02	-0,07	-0,03
4	7,41	255	1,48	4,98	0,34	0,16	1,45	0,54	0,12	0,52	0,04	0,38	-	0,32	0,33	0,58	0,31
			-0,3	-	-	-	-0,12	-0,04	-0,01	-0,02	-	-0,01	-	-0,03	-0,07	-0,42	

Tabella 4.1.53: Maßreihe 22, Selektivitäten

Nr.	Zeit	T ($^\circ\text{C}$)	σ_i (Carbon %)													
			CO	CO_2	O_2	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2	CO_2	
1	15,9	237	1,58	1,21	0,22	1,74	0,33	1,97	0,04	1,14	0,67	0,96	0,42	27,30		
			-0,11	-0,15	-0,11	-0,39	-0,31	-0,05	-0,46	-0,08	-0,57	-0,01	-0,39	-0,19	-0,53	-0,08
2	14,4	255	1,40	1,26	0,22	1,75	0,33	1,79	0,24	1,57	0,51	0,59	0,42	1,41		
			-0,07	-0,05	0	-0,04	0	-0,20	-0,23	-0,63	-0,01	-0,09	-0,24			
3	14,7	236,5	2,65	1,93	0,47	2,67	0,52	2,90	0,16	1,65	0,63	1,12	0,89	33,37		
			0	-0,10	-0,05	-0,34	-0,27	-0,04	-0,22	-0,08	-0,15	-0,01	-0,22	-0,02	-0,07	-0,09
4	7,41	255	2,94	2,95	0,67	4,27	0,62	4,19	-	4,32	0,92	3,17	2,54	42,97		
			-0,3	-0,03	-0,03	-0,18	-0,13	-	-0,44	-0,20	-2,33					

Tabelle A.1.5a: Prozedur 27, Betriebsbedingungen
 Katalysatormasse m_{Kat} = 7,55 g
 Schichthöhe L = 13 mm
 Verwendungsart: 1 2a n₁ 331.5 - 3.5^o C, Ar
 2B n₂ 33A = 4^o C, H₂, RC = 2000 n⁻¹

Nr.	Zeit (h)	t (°C)	(mole)					(mol/h)									
			P _{CO}	P _{H₂}	P _{CO₂}	P _{H₂O}	P _{H₂} ⁰	P _{H₂} ¹	P _{H₂} ²	P _{H₂} ³	P _{H₂} ⁴	RG (n ⁻¹)	A _{CO} ⁰	A _{H₂} ⁰	U _{CO} (%)	r	σ _{CO₂}
1	0 - 5	254 ± 2,3	8,3 ± 0	1,77 ± 0,06	8,97 ± 0	0,18 ± 0,04	0,025	2,08 ± 0,01	4,95 ± 0,01	2,81 ± 0,09	421 ± 28	0,55 ± 0	1,30 ± 0,01	20,74 ± 0,11	0,73 ± 0	0,39	
2	5 - 18	255 ± 4	9,1 ± 0	2,85 ± 0	4,08 ± 0	0,15	3,14 ± 0,02	4,81 ± 0	1,71 ± 0,03	529 ± 4	1,13 ± 0,01	1,72 ± 0,01	15,13 ± 0,17	0,34 ± 0,03	0,31		
3	18 - 22	254,5 ± 1	6,3 ± 0,1	2,74 ± 0,02	4,23 ± 0	0,15 ± 0,02	0,025	2,92 ± 0,02	4,27 ± 0	1,53 ± 0,03	399 ± 7	1,09 ± 0,05	1,59 ± 0,05	10,30 ± 0,14	0,81 ± 0,03	0,41	
4	22 - 25	254,5 ± 2,5	8,2 ± 0	2,48 ± 0	4,25 ± 0	0,11	2,94 ± 0,01	4,21 ± 0,04	1,58 ± 0,04	406 ± 7	1,11 ± 0,05	1,59 ± 0,05	17,02 ± 0,14	0,68 ± 0,03	0,19		
5	25 - 40	255 ± 2	8,2 ± 0,01	1,37 ± 0,03	5,22 ± 0,03	0,17 ± 0,01	0,025	1,48 ± 0,01	5,17 ± 0,04	3,81 ± 0,04	491 ± 7	0,54 ± 0,05	1,35 ± 0,05	23,70 ± 0,14	0,73 ± 0,03	0,39	
6	40 - 45	255 ± 2	8,7 ± 0,1	1,84 ± 0,16	3,19 ± 0,17	0,25 ± 0,06	0,025	1,22 ± 0,17	3,24 ± 0,28	2,83 ± 0,31	472 ± 9	0,57 ± 0,05	1,35 ± 0,05	23,64 ± 0,17	0,82 ± 0,03	0,63	
7	45 - 54	255 ± 1	15,8 ± 0,2	4,35 ± 0,09	8,53 ± 0,09	0,39 ± 0,00	0,182	4,99 ± 0,10	8,53 ± 0,12	1,98 ± 0,04	440 ± 20	0,77 ± 0,07	1,31 ± 0,03	22,14 ± 0,16	0,79 ± 0,01	0,39	
8	54 - 75	255 ± 1,5	12,1 ± 0,2	1,69 ± 0,05	8,16 ± 0,09	0,14 ± 0,04	0,043	1,95 ± 0,08	7,97 ± 0,20	4,42 ± 0,18	730 ± 24	0,63 ± 0,03	2,59 ± 0,07	16,71 ± 0,34	0,74 ± 0,02	0,42	
9	75 - 94	254,5 ± 1	19,4 ± 0,1	5,43 ± 0,14	10,80 ± 0,08	0,27 ± 0	0,134	3,99 ± 0,15	10,72 ± 0,17	1,99 ± 0,04	548 ± 36	0,89 ± 0,03	1,59 ± 0,03	15,43 ± 0,34	0,63 ± 0,01	0,28	
10	94 - 120	255,5 ± 2	15,6 ± 0,5	4,78 ± 0,16	8,41 ± 0,16	0,19 ± 0,02	0,101	3,25 ± 0,22	8,35 ± 0,20	1,74 ± 0,09	446 ± 47	0,79 ± 0,04	1,30 ± 0,09	11,02 ± 0,13	1,48 ± 0,01	0,32	
11	120 - 123	255,5 ± 2	18,8 ± 0,1	6,57 ± 0,10	9,13 ± 0,20	0,44 ± 0,02	0,076	7,28 ± 0,12	9,27 ± 0,15	1,39 ± 0,04	327 ± 5	0,77 ± 0,03	1,29 ± 0,12	19,95 ± 0,34	0,59 ± 0,18	0,28	
12	123 - 142	255,5 ± 2	19,8 ± 0,4	7,77 ± 0,12	6,34 ± 0,11	0,19 ± 0,01	0,076	3,10 ± 0,08	8,28 ± 0,04	1,75 ± 0,07	471 ± 29	0,80 ± 0	1,30 ± 0,03	10,14 ± 0,18	0,54 ± 0,01	0,34	
13	142 - 149	255,5 ± 2	14,1 ± 0,6	1,64 ± 0,03	11,23 ± 0,15	0,04 ± 0,01	0,058	1,47 ± 0,05	11,16 ± 0,02	6,84 ± 0,04	1270 ± 93	0,74 ± 0	5,03 ± 0,02	4,39 ± 0,43	2,48 ± 0,14	0,47	
14	149 - 148	254,5 ± 3	15,7 ± 0,4	5,10 ± 0,07	8,20 ± 0,13	0,20 ± 0,01	0,049	3,93 ± 0,05	8,24 ± 0,02	1,31 ± 0,04	480 ± 71	0,37 ± 0,01	1,24 ± 0,03	14,38 ± 0,26	0,83 ± 0,22	0,23	
15	148 - 173	254,5 ± 1,5	11,5 ± 0,2	3,05 ± 0,04	5,74 ± 0,17	0,17 ± 0,01	0,048	4,23 ± 0,15	5,83 ± 0,08	1,43 ± 0,04	254 ± 74	0,55 ± 0,04	0,49 ± 0,03	7,21 ± 0,18	0,77 ± 0,17	0,53	
16	173 - 192	255 ± 2	13,3 ± 0,2	5,12 ± 0,23	8,01 ± 0,07	0,23 ± 0,02	0,048	5,27 ± 0,22	8,08 ± 0,07	1,57 ± 0,09	422 ± 17	0,85 ± 0,01	1,30 ± 0,04	7,83 ± 0,10	1,14 ± 0,12	0,53	
17	192 - 197	254,5 ± 0,5	19,5 ± 0,1	4,70 ± 0,09	8,54 ± 0,05	0,22 ± 0,01	0,051	3,11 ± 0,07	8,23 ± 0,10	1,78 ± 0,04	456 ± 21	0,78 ± 0,02	1,26 ± 0	12,92 ± 0,13	0,45 ± 0,15	0,33	
18	197 - 215	255 ± 2	7,9 ± 0,4	1,42 ± 0,03	3,11 ± 0,11	0,05 ± 0,01	0,027	1,71 ± 0,04	3,06 ± 0,07	3,16 ± 0,01	470 ± 17	0,55 ± 0,01	1,58 ± 0,2	6,28 ± 0,16	0,66 ± 0,05	0,46	
19	214 - 221	255,5 ± 1	15,7 ± 0,2	4,39 ± 0,08	8,10 ± 0,09	0,23 ± 0	0,073	4,92 ± 0,12	8,13 ± 0,14	1,77 ± 0,05	470 ± 16	0,77 ± 0,03	1,28 ± 0,10	13,24 ± 0,01	0,94 ± 0,09	0,34	
20	221 - 237	255,5 ± 1,3	15,1 ± 0,2	4,30 ± 0,06	8,12 ± 0,04	0,19 ± 0,01	0,073	4,82 ± 0,07	8,06 ± 0,01	1,81 ± 0,04	462 ± 43	0,41 ± 0	1,25 ± 0,01	8,48 ± 0,78	0,28 ± 0,11	0,14	
21	237 - 243	254 ± 2,5	14,5 ± 0,3	4,47 ± 0,11	5,35 ± 0,19	0,33 ± 0,01	0,049	7,31 ± 0,21	5,52 ± 0,27	0,84 ± 0,01	283 ± 8	0,72 ± 0,02	0,54 ± 0,02	17,85 ± 0,16	0,45 ± 0,32	0,4	

a) Strömen im Frischgas reduziert
 b) Prozedur im Frischgas vollwertig

Tabelle 4.1.55. Maßreihe 25. Reaktionsgeschwindigkeiten r_i (mol/h Q_{Reiz})

Nr.	$10^3 r_1$				$10^3 r_2$											
	r_{CO}	r_{H_2}	r_{CH_4}	$r_{C_2H_6}$	$r_{C_2H_4}$	$r_{C_2H_2}$										
1	8.3 -0.1	1.77 -0.06	4.97 0	0.85 -0.04	0.33 -0.04	2.48 -0.81	0.68 -0.14	0.13 -0.03	0.64 -0.17	0.13 -0.03	0.57 -0.14	...	0.23 -0.05	0.47 -0.13	0.36 -0.23	0.35 -0.04
2	9.1	2.83	4.88	1.11	0.39	1.30	0.39	0.08	0.36	0.09	0.66	0.04	0.29	0.76	0.32	0.22
3	8.3 -0.1	2.74 -0.02	4.21 0	2.85 -0.32	0.35 -0.04	1.47 -0.15	0.59 -0.08	0.08 -0.01	0.36 -0.03	0.04 -0.04	0.43 -0.05	0.03 -0.01	0.24 -0.03	0.41 -0.04	0.33 -0.04	...
4	8.2	2.68	4.25	1.43	0.28	1.44	0.36	0.08	0.36	0.05	0.36	...	0.17	0.38	0.21	0.23
5	8.2	1.27	5.22	0.95	0.37	2.49	0.98	0.20	0.89	0.16	0.73	0.02	0.33	0.53	0.38	...
6	8.7	1.84	5.19	1.01	0.45	2.48	0.99	0.22	0.90	0.16	0.76	0.03	0.66	0.47	0.47	0.24
7	15.8 -0.1	4.23 -0.09	8.33 -0.09	1.28 -0.01	0.42 -0.27	3.18 -0.27	1.07 -0.11	0.34 -0.02	1.08 -0.09	0.24 -0.02	0.89 -0.12	0.04 -0.01	0.73 -0.11	0.53 -0.12	0.52 -0.11	0.35 -0.08
8	12.1 -0.1	1.49 -0.05	8.14 -0.09	0.85 -0.22	0.27 0	3.82 -0.42	0.40 -0.09	0.27 -0.02	0.81 -0.08	0.17 -0.06	0.75 -0.07	0.03 -0.01	0.80 -0.02	0.30 -0.02	2.35 -0.93	...
9	19.4 -0.1	5.43 -0.14	10.80 -0.08	1.12 -0.16	0.28 -0.02	2.93 -0.15	0.75 -0.03	0.27 -0.10	0.79 -0.20	0.14 -0.09	0.67 -0.10	0.13 -0.09	0.73 -0.09	0.31 -0.08	0.85 -0.31	0.24 -0.15
10	15.6 -0.5	4.78 -0.16	8.41 -0.18	0.64 -0.11	0.23 -0.02	2.31 -0.14	0.59 -0.04	0.25 -0.01	0.47 -0.10	0.09 -0.04	0.39 -0.07	0.05 -0.04	0.60 -0.07	0.72 -0.39	1.39 -0.07	0.36 -0.07
11	16.8 -0.1	6.57 -0.17	9.12 -0.09	0.66 -0.01	0.19 -0.01	1.88 -0.08	0.49 -0.03	0.23 -0.01	0.39 -0.04	0.07 -0.04	0.86 -0.06	0.04 -0.01	0.35 -0.11	0.10 -0.03	0.43 -0.19	0.10 -0.04
12	15.6 -0.4	4.77 -0.12	8.34 -0.11	0.61 -0.01	0.21 -0.02	1.89 -0.16	0.48 -0.03	0.20 -0.02	0.54 -0.03	0.10 -0.01	0.32 -0.01	0.06 -0.04	0.34 -0.03	0.28 -0.01	1.14 -0.08	0.17 -0.03
13	14.1 -0.4	1.64 -0.03	11.25 -0.15	0.25 -0.03	0.12 -0.01	4.17 -0.84	0.69 -0.17	0.40 -0.13	0.75 -0.14	0.17 -0.04	0.61 -0.17	0.16 -0.11	0.64 -0.11	0.54 -0.11	4.16 -1.74	0.39 -0.17
14	15.7 -0.4	5.10 -0.07	8.26 -0.11	0.90 -0.13	0.21 0	2.01 -0.14	0.48 -0.03	0.21 -0.01	0.51 -0.04	0.08 -0.04	0.47 -0.02	0.02 0	0.49 -0.04	0.25 -0.07	0.88 -0.15	0.29 -0.05
15	11.5 -0.1	4.06 -0.06	5.74 -0.17	0.28 -0.04	0.15 -0.01	1.19 -0.11	0.33 -0.07	0.12 -0.02	0.38 -0.02	0.02 -0.01	0.30 -0.04	0.01 -0.01	0.32 -0.07	0.17 -0.03	0.36 -0.12	0.19 -0.04
16	15.3 -0.9	5.12 -0.05	8.01 -0.07	0.50 -0.07	0.24 -0.01	2.11 -0.14	0.60 -0.05	0.24 -0.01	0.64 -0.05	0.14 -0.02	0.30 -0.02	0.08 -0.03	0.38 -0.15	0.33 -0.08	0.13 -0.19	0.22 -0.05
17	15.5 -0.1	4.70 -0.09	8.34 -0.05	0.75 -0.02	0.24 -0.02	2.16 -0.03	0.75 -0.01	0.65 -0.01	0.15 -0.01	0.41 -0.01	0.10 -0.02	0.34 -0.01	0.22 -0.01	0.42 -0.01	0.12 -0.01	
18	7.9 -0.4	1.62 -0.03	5.11 -0.11	0.29 0	0.11 -0.01	1.65 -0.29	0.44 -0.12	0.15 -0.02	0.38 -0.02	0.08 -0.03	0.23 -0.03	0.04 -0.04	0.24 -0.10	0.25 -0.03	1.03 -0.24	0.42 -0.20
19	15.2 -0.1	3.94 -0.08	8.10 -0.09	0.77 -0.11	0.23 0	2.16 -0.19	0.64 -0.03	0.24 -0.02	0.71 -0.02	0.11 -0.07	0.43 -0.07	0.19 -0.10	0.22 -0.01	0.41 0	0.24 -0.13	0.24 -0.12
20	15.1 -0.2	4.50 -0.04	8.12 -0.04	0.53 -0.11	0.23 -0.01	2.20 -0.01	0.42 -0.01	0.34 -0.03	0.43 -0.03	0.14 -0.09	0.43 -0.07	0.07 -0.07	0.40 -0.07	0.25 -0.16	0.30 -0.31	0.20 -0.01
	14.0 -0.3	6.37 -0.21	5.53 -0.19	0.96 -0.01	0.23 -0.01	1.14 -0.13	0.43 -0.05	0.12 -0.01	0.43 -0.05	0.08 -0.01	0.33 -0.03	0.04 -0.03	0.24 -0.11	0.24 -0.01	0.60 -0.28	0.15 -0.08

1) Umwandlung von Atomen zu Fraktionen
2) Umwandlung von Fraktionen zu Fraktionen

Tabella A.1.17: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten r_i (mol/h Q_{Reiz}) von der Druckzahl der Kreislaufpumpe

Reihe	Nr.	U/min	T (°C)	(bar)				$10^3 r_i$						
				P_{ges}	P_{CO}	P_{N_2}	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	
23	3	1500	254,5	8,3	2,74	3,21	0,85	1,47	0,59	0,08	0,57	0,36	0,43	0,03
				-1	-0,1	-0,02	-0,001	-0,22	-0,15	-0,08	-0,31	-0,03	-0,34	-0,05
23	4	900	254,5	8,2	2,68	4,25	1,43	1,94	0,56	0,08	0,54	0,35	0,34	-)
				-2,5	-0,35	-0,35	-0,13	-0,31	-0,12	-0,02	-0,01	-)	-)	
23	5	900	255	8,2	1,37	5,22	0,94	2,69	0,98	0,20	0,89	3,16	0,73	0,02
				-2	-0,01	-0,03	-0,03	-0,15	-0,05	-0,31	-0,05	-0,01	-0,07	-0,31
23	6	1500	255	8,7	1,84	5,19	1,01	2,67	0,99	0,22	0,90	3,16	0,76	0,03
				-2	-0,1	-0,16	-0,13	-0,05	-0,79	-0,10	-0,02	-0,06	-0,01	-0,07

-) keine Messung

Tabella A.1.18: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten r_i (mol/h Q_{Reiz}) von Gesamtdruck, T = 255° C

Reihe	Nr.	P _{ges}	(bar)				$10^3 r_i$						
			P_{CO}	P_{N_2}	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂		
9	2	8	1,47	2,35	1,93	0,71	6,72	2,24	0,84	1,91	0,34		
9	5	8	1,46	2,35	2,05	0,52	8,45	2,92	0,95	2,32	0,41		
9	6	5	1,32	2,39	0,62	0,48	5,34	2,23	0,48	1,82	0,48		
9	8	5	1,53	2,40	0,97	0,35	4,88	2,44	0,44	1,93	0,29		
20	3	5	0,91	3,39	2,32	0,87	8,18	3,34	2,73	3,03	0,44		
20	5	10	0,99	3,62	0,99	0,50	4,44	2,44	0,44	2,24	0,34		
20	6	10	1,03	3,49	0,67	0,46	5,23	2,04	0,49	1,85	0,28		
20	7	5	1,22	3,13	1,83	0,35	3,74	1,98	0,39	1,24	0,20		

Tabella A.1.19: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten r_i (mol/h Q_{Reiz}) von Kernschichtlast

Reihe	Nr.	D _p (mm)	T (°C)	(bar)				$10^3 r_i$						
				P_{ges}	P_{CO}	P_{N_2}	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀		
13	1	4,8	205	8	0,82	5,08	18,84	7,03	19,94	10,34	9,43	17,00	1,20	
				-1	-0,01	-0,01	-0,42	-0,19	-1,22	-1,83	-0,30	-1,44	-0,23	
14	1	11,0	206	8	1,17	5,85	6,36	2,20	30,70	23,10	3,24	17,48	2,38	
				-1	-0,03	-0,03	-0,42	-0,19	-1,22	-1,83	-0,30	-1,44	-0,23	
15	1	11,2	206,5	8	0,91	5,85	16,12	5,53	240,24	71,63	12,62	52,42	3,94	
				-1	-0,03	-0,03	-1,19	-0,27	-2,39	-3,94	-0,98	-3,11	-0,44	
20	1	4,8	255	8,5	1,37	4,22	5,24	1,17	8,73	4,33	0,73	3,00	0,44	
				-3	-0,13	-0,04	-0,59	-0,35	-0,10	-0,22	-0,32			
21	1	0,6	257,5	8,5	1,61	4,21	2,24	0,94	6,99	3,16	0,55	2,19	0,33	
				-2	-0,11	-0,07	-0,28	-0,24	-0,29	-0,14	-0,04	-0,27	-0,23	
22	2	4,8	256	5	0,91	3,49	2,32	0,87	8,18	3,34	0,73	3,03	0,44	
				-2	-0,04	-0,29	-0,61	-0,09	-2,19	-0,33	-0,13	-0,48	-0,27	
23	2	4,8	256	5	1,10	3,27	1,88	0,73	5,99	1,93	0,32	2,53	0,44	
				-2	-0,01	-0,01	-0,04	-0,04	-0,19	-0,05	-0,04	-0,27		

Anhang A.2 = Formalkinetische Ansätze (siehe Kapitel 7)

Nr.	Modell	Ergebnis	Varianz der Residuen
1	alle Komponenten, siehe Anhang A.4	keine Anpassung	
2	$r_i = k_i P_{CO}^m P_{H_2}^n$	siehe Tabelle 16 für CH ₄ : $r = 3.97 \cdot 10^{-6}$ $m = -0.33$ $n = 1.03$	$0.146 \cdot 10^{-10}$
3	$r_{CH_4} = \frac{k P_{H_2}}{1 + a P_{CO}}$	$k = (0.045 \pm 0.003) \cdot 10^{-4}$ $a = 0.158 \pm 0.032$	$0.141 \cdot 10^{-10}$
4	$r_{CH_4} = \frac{k P_{H_2}^2}{P_{CO} + a \sqrt{P_{H_2}}}$	keine Anpassung	
5	$r_{CH_4} = \frac{k P_{H_2}}{P_{CO} + a \sqrt{P_{H_2}}}$	$k = 0.237 \cdot 10^{-4}$ $a = 1.577$	$0.198 \cdot 10^{-10}$
6	$r_{CH_4} = \frac{k P_{H_2}}{P_{CO} + a P_{H_2}}$	$k = 0.18 \cdot 10^{-4}$ $a = 0.33$	$0.332 \cdot 10^{-10}$
7	$r_{CH_4} = \frac{k P_{CO} P_{H_2}}{P_{CO} + a P_{H_2}}$	keine Anpassung	
8	$r_{CH_4} = \frac{k P_{CO} P_{H_2}}{(P_{CO} + a \sqrt{P_{H_2}})^2}$	$k = 0.191$ $a = 0.422$	$0.206 \cdot 10^{-1}$
9	$r_{CH_4} = \frac{k P_{CO} P_{H_2}}{(P_{CO} + a P_{H_2})^2}$	$k = 0.154$ $a = 0.098$	$0.352 \cdot 10^{-10}$

Nr.	Modell	Ergebnis	Varianz der Residuen
10	$r_{CH_4} = \frac{k P_{CO} P_{H_2}^2}{(P_{CO} + a P_{H_2})^2}$	$k = 0.571 \cdot 10^{-4}$ $a = 153.5$	$0.226 \cdot 10^{-9}$
11	$r_{CH_4} = \frac{k P_{CO}^m P_{H_2}^n}{1 + a P_{CO} + b P_{H_2}}$	$k = 0.48 \cdot 10^{-5}$ $m = -0.08$ $n = 0.84$ $a = 0.0012$ $b = 0.082$	$0.162 \cdot 10^{-10}$
12	$r_{CH_4} = \frac{k P_{CO}^m P_{H_2}^n}{(1 + a P_{CO} + b P_{H_2})^2}$	keine Anpassung	
14	$r_{CH_4} = \frac{k P_{CO}^m P_{H_2}^n}{P_{CO} + a P_{H_2}}$	keine Anpassung	
15	$r_{CH_4} = \frac{k P_{CO} P_{H_2}}{(P_{CO} + a P_{H_2})^2}$	keine Anpassung	
16	$r_{CH_4} = \frac{k P_{CO} P_{H_2}}{(P_{CO} + a P_{H_2})(1 + b P_{CO})}$	$k = 2.35 \cdot 10^4$ $a = 1.58$ $b = 9.9 \cdot 10^8$	$0.203 \cdot 10^{-10}$
17	$r_{C_2H_4} = \frac{k P_{CO} P_{H_2}}{(P_{CO} + a P_{H_2})}$	$k = 0.196 \cdot 10^{-5}$ $a = 10^{-9}$	
18	$r_{C_2H_4} = \frac{k P_{CO} P_{H_2}}{P_{CO} + a P_{H_2}}$	keine Anpassung	
19	$r_{CH_4} = \frac{k P_{CO} P_{H_2}^2}{(P_{CO} + a P_{H_2})^2}$	$k = 0.029 \cdot 10^{-4}$ $a = 0.677$	$0.220 \cdot 10^{-10}$
20	$r_{CH_4} = \frac{k P_{CO} P_{H_2}}{(1 + a P_{CO})^2}$	$k = 0.945 \cdot 10^{-4}$ $a = 0.66$	$0.142 \cdot 10^{-10}$
21	$r_{CH_4} = k P_{H_2}$	$k = 0.262 \cdot 10^{-5}$	$0.314 \cdot 10^{-10}$

Anhang A.3.

Formalkinetische Ansätze

Ableitung des Modells 1

Für die in Kapitel 7 beschriebene vollständige Modellierung des Reaktionssystems wurden die resultierenden Gleichungen aus dem Einschubmechanismus^{22,25)} hergeleitet.

Dabei war die Vorgehensweise:

Für die Oberflächenbedeckungen von CO und H₂ wurden Langmuir-Isothermen der Art

$$\theta_{CO} = \frac{K_{CO} P_{CO}}{1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O}} \quad (A.3-1)$$

und

$$\theta_{H_2} = \frac{K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5}}{1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5} + K_{H_2O} P_{H_2O}} \quad (A.3-2)$$

angesetzt. Für jeden der im umstehenden Reaktionsschema aufgeführten Teilschritte wurde die Geschwindigkeitsgleichung formuliert. Alle Reaktionsschritte, ausgenommen die CO- und H₂-Adsorption, wurden als irreversibel angesetzt. Für alle Reaktionen wurde Quasistationarität angenommen. Die Gleichungen wurden nach den Oberflächenkonzentrationen der Zwischenprodukte aufgelöst und so lange jeweils rekursiv eingesetzt, bis in den resultierenden Gleichungen nur noch Gasphasenkonzentrationen enthalten waren.

Die am Ende erhaltenen Gleichungen wurden weiter vereinfacht, indem angenommen wurde, daß die Konstanten der einzelnen Reaktionsschritte unabhängig von der C-Zahl der reagierenden Spezies sind.

Das Reaktionssystem selbst ist auf der folgenden Seite wiedergegeben.

Mit den getroffenen Annahmen erhält man für dieses vereinfachte Reaktionsnetzwerk die folgenden Geschwindigkeitsgleichungen für die Bildung der einzelnen Komponenten:

Methan

$$r = \frac{k_c K_{CO} K_{H_2}^{0.5}}{k_c + k_e} \frac{k_3 k_k K_{H_2}^{0.5}}{1} \frac{P_{CO} P_{H_2}}{Y Z^2} \quad (A.3-3)$$

Methanol

$$r = \frac{k_c K_{CO} K_{H_2}^{0.5}}{k_c + k_e} \frac{k_3 k_k P_{CO} P_{H_2}}{k_e Z^2} \quad (A.3-4)$$

Äthylen

$$r = \frac{k_c K_{CO} K_{H_2}^{0.5}}{k_c + k_e} \frac{k_3 k_a}{k_1 k_c K_{H_2}^{0.5}} \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^{0.5}}{W Y Z^2} \quad (A.3-5)$$

Äthan

$$r = \frac{k_c K_{CO} K_{H_2}^{0.5}}{k_c + k_e} \frac{k_3 k_k K_{H_2}^{0.5}}{2 k_q k_c k_1} \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^{1.5}}{W X Y Z^3} \quad (A.3-6)$$

Äthanol

$$r = \frac{k_c K_{CO} K_{H_2}^{0.5}}{k_c + k_e} \frac{k_3 k_a k_e}{k_c K_{H_2}^{0.5}} \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^{0.5}}{Y Z^2} \quad (A.3-7)$$

Reaktionsgeschwindigkeiten für Kohlenwasserstoffe und Alkohole mit C-Zahlen $n > 2$.

Olefine

$$r = \frac{k_c K_{CO} K_{H_2}^{0.5}}{k_c + k_e} \frac{k_3 k_a}{2 k_q k_1 k_c K_{H_2}^{0.5}} \frac{P_{CO} (P_{H_2}^{0.5})^{n-1}}{W^{n-1} X Y^{n-2} Z^n} \quad (A.3-8)$$

Paraffine

$$r = \left(\frac{k_c K_{CO} K_{H_2}^{0.5}}{k_c + k_e} \right)^n \frac{k_3 k_a K_{H_2}^{0.5}}{2 k_q k_c k_1} \frac{P_{CO}^n (P_{H_2}^{0.5})^{n+1}}{W^{n-1} X Y^{n-1} Z^{n+1}} \quad (A.3-9)$$

Alkohole

$$r = \left(\frac{k_c K_{CO} K_{H_2}^{0.5}}{k_c + k_e} \right)^n \frac{k_3 k_a k_e}{2 k_q k_c K_{H_2}^{0.5}} \frac{P_{CO}^n (P_{H_2}^{0.5})^{n-1}}{W^{n-2} X Y^{n-2} Z^n} \quad (A.3-10)$$

Für die Wachstumswahrscheinlichkeit ergibt sich dann für C-Zahlen $n > 2$:

$$\alpha = \left(\frac{k_c K_{CO} K_{H_2}^{0.5}}{k_c + k_e} \right) \frac{P_{CO} P_{H_2}}{W Y Z} \quad (A.3-11)$$

Die in den Nennern der Brüche verwendeten Größen W, X, Y und Z werden wie folgt definiert:

$$Z = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{H_2O} P_{H_2O} \quad (A.3-12)$$

$$Y = (K_{CO} P_{CO} + \frac{k_k}{k_a} K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5}) \quad (A.3-13)$$

$$X = (2 K_{CO} P_{CO} + \frac{k_k}{k_a} K_{H_2}^{0.5} P_{H_2}^{0.5}) \quad (A.3-14)$$

$$W = \left(\frac{k_p}{k_1 K_{H_2}^{0.5}} \right) + P_{H_2}^{0.5}/Z \quad (A.3-15)$$

Anhang A.4

Formalkinetische Ansätze

Modellgleichungen für Modell 1

$$Z = 1 + a P_{\text{CO}} + b P_{\text{H}_2}$$

$$Y = P_{\text{CO}} + c P_{\text{H}_2}^{0.5}$$

$$X = 2 P_{\text{CO}} + c P_{\text{H}_2}^{0.5}$$

$$W = d + P_{\text{H}_2}^{0.5}/Z$$

a, b, c, d : Konstanten

Methan : $r = k_1 P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2} / (Y Z^2)$

Äthylen : $r = k_2 P_{\text{CO}}^2 P_{\text{H}_2}^{0.5} / (W Y Z^2)$

Äthan : $r = k_3 P_{\text{CO}}^2 P_{\text{H}_2}^{1.5} / (W X Y Z^3)$

Propylen : $r = k_4 P_{\text{CO}}^3 P_{\text{H}_2} / (W^2 X Y Z^3)$

Propan : $r = k_5 P_{\text{CO}}^3 P_{\text{H}_2}^2 / (W^2 X Y^2 Z^4)$

Anhang A.5

Auswertung der Meßdaten

Die einzelnen Größen wurden aus den Analysenergebnissen und den Molenströmen nach folgenden Gleichungen berechnet:

Umsatz U_i

$$U_i = \frac{(x_{Ar}^0/x_{Ar}) \cdot x_i^0 - x_i}{(x_{Ar}^0/x_{Ar}) \cdot x_i^0} \quad (A.5-1)$$

Reaktionsgeschwindigkeit r_i

$$r_i = \frac{n_i^0 \cdot U_i}{m_{Kat}} \quad (A.5-2)$$

Differentielle Selektivität σ_i

$$\sigma_i = \frac{r_i \cdot n}{r_{CO}} \quad (A.5-3)$$

n : Zahl der C-Atome im Molekül

Integrale Selektivität S_i

$$S_i = \frac{U_i \cdot n}{U_{CO}} \quad (A.5-4)$$

Verbrauchsverhältnis $H_2:CO$ γ

$$\gamma = \frac{x_{H_2}^0 \cdot U_{H_2}}{x_{CO}^0 \cdot U_{CO}} \quad (A.5-5)$$

Die Auswertung erfolgte auf dem am Lehrstuhl vorhandener Prozeßrechner DIETZ 621 X 2. Es wurde das auf den folgenden Seiten abgedruckte, in seiner ursprünglichen Form von J.Lappe und W.Nippe geschriebene BASIC-Programm "GAMIST" benutzt.

```
10 REM ---EINGABEFELDER---
20 DIM XCO(8),XH2(8),VCO2(8),PGES(8)
30 DIM BZ(8),VOAR(8),VEAR(8),FCH4(8)
40 DIM M(22),VGAS(8),VCO(8),VH2(8)
50 DIM F(21,8)
60 REM ---AUSGABEFELDER---
70 DIM ETA(23,8),C6P(8),SUME(8),S(23,8)
80 DIM G(22,8),P(22,8),R(22,8),RM(22,8)
90 DIM GCOH(22,8),PD(8)
100 REM ---START---
110 LET SPA=8
120 INPUT "Wieviel Analysen",AN
130 INPUT DEV(2),MRA,MRE,MKAT
140 INPUT M(1),M(2),M(3),M(4),M(5),M(6),M(7),M(8),M(9),M(10),M(11)
150 INPUT M(12),M(13),M(14),M(15),M(16),M(17),M(18),M(19),M(20),M(21),M(
160 PRINT DEV(0);"Messreihe vom";MRA;"-";FMT(F5.2);MRE;" 79"
170 PRINT
180 PRINT "Katalysator LP 2/77";MKAT
190 PRINT
200 FOR A=1 TO AN
210 GOSUB 1790
220 FOR I=1 TO SPA
230 LET SUME(I)=0
240 NEXT I
250 PRINT DEV(0);"B.ZEIT chJ";
260 FOR I=1 TO SPA
270 PRINT FMT(F7.2);BZ(I),
280 NEXT I
290 PRINT
300 FOR I=1 TO 132
310 PRINT "-";
320 NEXT I
330 PRINT
340 PRINT "Ausbeute in C-Atom-% der Substanz:"
350 PRINT
360 FOR J=1 TO 23
370 GOSUB 1450
380 FOR I=1 TO SPA
390 IF J=22 THEN 440
400 IF J=23 THEN 444
410 LET ETA(J,I)=VOAR(I)*F(J,I)*966/(VEAR(I)*VCO(I)*FCH4(I))
420 LET SUME(I)=SUME(I)+ETA(J,I)
430 GOTD 450
440 LET ETA(J,I)=VCO2(I)*VOAR(I)*100/(VEAR(I)*VCO(I))
442 GOTD 450
444 LET ETA(J,I)=XCO(I)-ETA(22,I)-SUME(I)
450 PRINT FMT(F9.3);ETA(J,I),
470 NEXT I
480 PRINT
490 NEXT J
500 PRINT
510 PRINT "Selektivitaet in C-Atom-% der Substanz:"
520 PRINT
530 FOR J=1 TO 23
540 GDSUB 1450
550 FOR I=1 TO SPA
560 LET S(J,I)=ETA(J,I)*100/XCO(I)
```

```
570 PRINT FMT(F9.3);S(J,I),
580 NEXT I
590 PRINT
600 NEXT J
610 PRINT
620 PRINT "s/Na3 umgesetztes CO:"
630 PRINT
640 FOR J=1 TO 22
650 GOSUB 1450
660 FOR I=1 TO SPA
670 GOSUB 1700
680 LET G(J,I)=S(J,I)*10*M(J)/(22.4136*N)
690 PRINT FMT(F9.3);G(J,I),
700 NEXT I
710 PRINT
720 NEXT J
730 PRINT
740 PRINT "s/Na3 eingesetztes Synthesegas:"
750 PRINT
760 FOR J=1 TO 22
770 GOSUB 1450
780 FOR I=1 TO SPA
790 GOSUB 1700
800 LET GCOH(J,I)=VCO(I)*10*M(J)*ETA(J,I)/((VCO(I)+VH2(I))*22.4136*N)
810 PRINT FMT(F9.3);GCOH(J,I),
820 NEXT I
830 PRINT
840 NEXT J
850 PRINT
860 PRINT "Partialdruck P [bar] der Substanz:"
870 PRINT
880 FOR J=1 TO 22
890 GOSUB 1450
900 FOR I=1 TO SPA
910 IF J=22 THEN 930
915 GOSUB 1700
920 LET P(J,I)=F(J,I)*10.38*PGES(I)/(N*FCH4(I)*100)
930 IF J=22 THEN LET P(J,I)=VCO2(I)*PGES(I)/100
940 PRINT FMT(E11.5);P(J,I),
950 NEXT I
960 PRINT
970 NEXT J
980 PRINT "PCO      ";
990 FOR I=1 TO SPA
1000 LET PD(I)=(VCO(I)-XCO(I)*VCO(I)/100)*VEAR(I)/V0AR(I)*PGES(I)/100
1010 PRINT PD(I),
1020 NEXT I
1030 PRINT
1040 PRINT "PH2      ";
1050 FOR I=1 TO SPA
1060 LET PD(I)=(VH2(I)-XH2(I)*VH2(I)/100)*VEAR(I)/V0AR(I)*PGES(I)/100
1070 PRINT PD(I),
1080 NEXT I
1090 PRINT
1100 PRINT
1110 PRINT "Bildungsgeschwindigkeit r in mol/(h*s(kat)):"
1120 PRINT
```

```
1130 FOR J=1 TO 22
1140 GOSUB 1450
1150 FOR I=1 TO SPA
1160 LET R(J,I)=VGAS(I)*(P(J,I)/PGES(I))/22.4136/MKAT
1170 PRINT FMT(E11.5);R(J,I),
1180 NEXT I
1190 PRINT
1200 NEXT J
1210 PRINT
1220 PRINT "Verbrauchsgeschwindigkeit r in mol/(h*sq(kat)) fuer:"
1230 PRINT
1240 PRINT "CO      ";
1250 FOR I=1 TO SPA
1260 LET RM(I)=VGAS(I)*VEAR(I)*VCO(I)*XCO(I)/VOAR(I)/10600/22.4136/MKAT
1270 PRINT RM(I),
1280 NEXT I
1290 PRINT
1300 PRINT "H2      ";
1310 FOR I=1 TO SPA
1320 LET RM(I)=VGAS(I)*VEAR(I)*VH2(I)*XH2(I)/VOAR(I)/22.4136/MKAT/10000
1330 PRINT RM(I),
1340 NEXT I
1350 PRINT
1360 LET A=A+7
1370 IF AN-A<8 THEN LET SPA=AN-A
1380 LET ZA=S5
1390 IF A>8 THEN LET ZA=S9
1400 FOR ZEIL=1 TO ZA
1410 PRINT
1420 NEXT ZEIL
1430 NEXT A
1440 END
1450 REM ---BESCHRIFTUNG---
1460 IF J=1 THEN PRINT "CH4      ";
1470 IF J=2 THEN PRINT "C2H4      ";
1480 IF J=3 THEN PRINT "C2H6      ";
1490 IF J=4 THEN PRINT "C3H6      ";
1500 IF J=5 THEN PRINT "C3H8      ";
1510 IF J=6 THEN PRINT "i-C4      ";
1520 IF J=7 THEN PRINT "CH3OH     ";
1530 IF J=8 THEN PRINT "1-C4=     ";
1540 IF J=9 THEN PRINT "n-C4      ";
1550 IF J=10 THEN PRINT "t-C4=-2   ";
1560 IF J=11 THEN PRINT "c-C4=-2   ";
1570 IF J=12 THEN PRINT "C2H5OH    ";
1580 IF J=13 THEN PRINT "3M-C4=-1  ";
1590 IF J=14 THEN PRINT "i-C5      ";
1600 IF J=15 THEN PRINT "C5=-1     ";
1610 IF J=16 THEN PRINT "2M-C4=-1  ";
1620 IF J=17 THEN PRINT "n-C5      ";
1630 IF J=18 THEN PRINT "t-C5=-2   ";
1640 IF J=19 THEN PRINT "c-C5=-2   ";
1650 IF J=20 THEN PRINT "C3H7OH    ";
1660 IF J=21 THEN PRINT "4         ";
1670 IF J=22 THEN PRINT "CD2       ";
1680 IF J=23 THEN PRINT "C6+       ";
1690 RETURN
```

```
1700 REM ---ZUWEISUNG N---
1710 LET N=1
1720 IF J=2 OR J=3 THEN LET N=2
1730 IF J=12 THEN LET N=2
1740 IF J=4 OR J=5 THEN LET N=3
1750 IF J=6 THEN LET N=4
1760 IF J>7 AND J<12 THEN LET N=4
1770 IF J>12 AND J<20 THEN LET N=5
1774 IF J=20 THEN LET N=3
1776 IF J=21 THEN LET N=5
1780 RETURN
1790 REM---EINLESEN---
1800 FOR I=1 TO SPA
1810 INPUT DEV(2),FCH4(I),BZ(I),UH2(I),VCO(I),VOAR(I),VEAR(I)
1820 INPUT DEV(2),XCO(I),XH2(I),VCO2(I),VGAS(I),PGES(I))
1830 INPUT DEV(2),F(1,I),F(2,I),F(3,I),F(4,I),F(5,I),F(6,I),F(7,I)
1840 INPUT DEV(2),F(8,I),F(9,I),F(10,I),F(11,I),F(12,I),F(13,I),F(14,I)
1850 INPUT DEV(2),F(15,I),F(16,I),F(17,I),F(18,I),F(19,I),F(20,I),F(21,I)
1860 NEXT I
1870 RETURN
```

Anhang A.6

Fehlerbetrachtung

Bei einer Diskussion der Meßergebnisse sind die Fehler der gemessenen Größen, die der abgeleiteten Größen sowie die Reproduzierbarkeit der gemessenen und abgeleiteten Größen zu berücksichtigen.

Gemessene Größen

Der Fehler der Katalysatoreinwaage betrug $\pm 0.1g$.
Bei der kleinsten eingesetzten Katalysatormenge von 30 g entspricht dies $\pm 0.3 \%$.

Die Temperaturen im Reaktor wurden mit Nickel-Chrom/Nickel-Mantelthermoelementen gemessen und auf einem Kompensations-mV-Schreiber angezeigt. Der Temperaturmeßfehler lag bei ca. $\pm 2^{\circ} C$.
Die Temperaturdifferenz über die Schüttung lag zwischen 0.5 und $2^{\circ} C$. An verkokten Katalysatoren wurden Temperaturdifferenzen bis zu $8^{\circ} C$ gemessen.

Die Druckregelung erfolgte auf etwa ± 0.1 bar genau.
Bei 8 bar entspricht dies $\pm 1.3 \%$.

Für die Volumenströme wurden bei Eichmessungen Genauigkeiten zwischen ± 3 und $\pm 5 \%$ festgestellt.

Bei Eichmessungen mit Methan wurde für die gaschromatographische Analyse ein maximaler Fehler von $\pm 1.2 \%$ gefunden.

Für die Analysen des Janak-Gaschromatographen wird vom Hersteller ein maximaler Fehler von $\pm 0.1 \%$ abs. angegeben. Bei einem Volumenanteil des zu bestimmenden Gases von 15 % entspricht dies einem Fehler von $\pm 1 \%$. Die Genauigkeit der CO_2 -Bestimmung wird mit $\pm 0.2 \%$ abs. geschätzt. Bei einer mittleren Konzentration von

3 % CO₂ ergibt dies einen Fehler von ± 7 %.

Abgeleitete Größen

Setzt man den Fehler der gas-chromatographischen Analyse mit 4 % an, so ergibt sich für die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe ein Fehler von ± 5 %, da auch der Fehler der Eichung berücksichtigt werden muß.

Für die Bestimmung des Umsatzes von CO und H₂ müssen die Differenzen zwischen Ein- und Ausgangskonzentrationen gebildet werden. Diese waren für Wasserstoff so klein, daß die Fehler für die Bestimmung des Umsatzes bei etwa ± 50 % lagen. Daher wurde der Wasserstoffumsatz auch nur zu einer Abschätzung des Verbrauchsverhältnisses von CO : H₂ verwendet. Der Fehler in der Bestimmung des CO-Umsatzes wird mit ± 3 % absolut abgeschätzt. Bei Umsätzen von 15 % beträgt der relative Fehler dann ± 20 %. Demgegenüber sind für die Kohlenwasserstoffumsätze die Fehler mit ca. 5 % erheblich kleiner, da bei ihrer Berechnung nur die Eingangskonzentration des Kohlenmonoxids benötigt wird. Wegen des großen möglichen Fehlers im CO-Umsatz sind die Selektivitäten ebenfalls mit einem hohen Fehler behaftet, der bei niedrigen CO-Umsätzen nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ± 25 % beträgt. Aus diesem Grunde wurden als Basis für kinetische Betrachtung immer die absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten der Kohlenwasserstoffe und nicht ihre Selektivitäten gewählt.

Reproduzierbarkeit

In den Tabellen ist als einfache Standardabweichung die Reproduzierbarkeit des Meßwertes angegeben. Bei den Kohlenwasserstoffen wurden Mittelwert und Standardabweichung aus allen am Betriebspunkt gefahrenen Messungen angegeben. Die Reproduzierbarkeit liegt hierfür zwischen ± 10 und ± 15 %. Für die Alkohole kann die Reproduzierbarkeit Werte über 100 % annehmen.

Sie wurden deswegen bei der kinetischen Auswertung nicht berücksichtigt.

Bei den Permanentgasen wurde jeweils aus mindestens drei Janak-Analysen eine Konzentration ermittelt. Für einen Betriebspunkt sind die Mittelwerte und Standardabweichungen dieser Konzentration, umgerechnet in Partialdrucke, in den Tabellen angegeben. Die Reproduzierbarkeit liegt hier bei maximal $\pm 5\%$.

Anhang A.7. 1 Spezifikationsliste

Lfd. Nr.	Anzahl	Gegenstand	Hersteller	Typ	technische Daten
1 a	1	Druckminderer	Drägerwerk, Lübeck	Labor 1, D18524	CO ₂ Gasgemisch 200 - 10 bar
1 b	1	Druckminderer	Drägerwerk, Lübeck	Labor 1, D18527	H ₂ , 200 - 100 bar
1 c	1	Druckminderer	Drägerwerk, Lübeck	Labor 1, D18530	Ar, 200 - 100 bar
2	2	Magnetventile	Herion, Fellbach	O 200	Einschaltdauer 100 %
3 a	1	Strömungsmesser	Krohne, Duisburg	DK 48 R	10 - 100 Nl H ₂ /h
3 b	1	Strömungsmesser	Krohne, Duisburg	DK 48 R	50 - 500 Nl H ₂ /h
3 c	1	Strömungsmesser	Krohne, Duisburg	DK 48 R	5 - 50 Nl Ar/h
3 d	1	Strömungsmesser	Krohne, Duisburg	DK 48 R	10 - 100 Nl CO/h
3 e	1	Strömungsmesser	Krohne, Duisburg	DK 48 R	50 - 500 Nl CO/h
4	1	Adsorber	Eigenbau Werkstatt		L : 110 mm, Ø : 30 mm
5	1	Kreislaufreaktor	Autoclave Engineers, Erie, Pa., USA	AFFB-B16	P _{max} : 255 bar (343 ⁰ C) 138 bar (538 ⁰ C)
6	1	Wahrsfalle	Eigenbau Werkstatt		H ₁ : 72 mm, Ø ₁ : 69 mm

Lfd. Nr.	Anzahl	Gegenstand	Hersteller	Typ	technische Daten
7	1	Intensivkühler	Eigenbau Werkstatt		Schlange aus Cu-Rohr Ø : 6 mm, Kühlmantel
8	1	Flüssigabscheider	Eigenbau Werkstatt		Ø : 50 mm, H : 80 mm Kühlmantel
9	1	Druckregler	ITT Regeltechnik	H-30 XT-4	bis 10 bar, Messing mit Teflonmembran
10	1	Gas-Chromatograph	Bodenseewerk Perkin-Elmer,	F 3920	mit FID, WLD und Gas- Probeneinlaßteil
11	1	elektr. Integrator	Spectra-Physics	Autolab-Minigrator	Eingangsspannung: -0.01-+10V
12	1	Potentiometer- schreiber	BBO/Metrawatt	Servogor 8, RE541	Genauigkeitskl.: 0.5 0.5 mV - 100 V
13	1	Strömungsmesser	Rota, Wehr	L1/50-5611	
14	1	Gasuhr	Ritter KG, Bochum		nasse Bauart, Poly- propylen, 10 l Trommel Meßgenauigkeit: ±0.2 %
15	1	Gas-Chromatograph nach Janák	Robert Müller KG, Essen	RM 591	unbeheizte Trennküle, mit Einbau-Orsatteil
16	1	Registriergerät Revolux	Robert Müller KG, Essen	RM 701	

Lfd. Nr.	Anzahl	Gegenstand	Hersteller	Typ	technische Daten
17	3	Temperaturregler	Eurotherm, Limburg	020-087-02	PID-Regler, 10A/220V Phasenschnittimpulse Fe-Konstanten, 0-400°C
18	1	Übertemperatur- CO-Alarmsicherung	Eigenbau, Elektrowerkstatt		Grenzwertschalter
19	1	Temperaturregler	Hartmann & Braun	Bitric H1B	Zweipunktregler mit PD-Rückführung, NiCr-Ni
19a	1	Thyristorschalter	Hartmann & Braun	RMYZ 20	
21	1	Meßstellenum- schalter	Eigenbau, Elektrowerkstatt		
22	1	Potentiometer- schreiber	BBC/Metrawatt	Servogor S, RE 541	Genauigkeitskl.: 0.5
23	1	CO-Warngerät	Gesellschaft für Gerätebau, Dort- mund	GMA 030	2 Diffusionsmeßköpfe, für 0 - 300 ppm CO
24	5	Thermolemente T 4 - B	Eigenbau		Fe-Konstanten
25	3	Thermolemente	Autoclave Eng.		NiCr-Ni

Lfd. Nr.	Anzahl	Gegenstand	Hersteller	Typ	technische Daten
26	1	Manometer P 1	Wika, Klingenberg	311/160	0 - 16 bar, Kl.: 0.6
27	1	Manometer P 2			0 - 25 kg/cm ² , Kl.: 1.0
28	1	Manometer P 3	Wika, Klingenberg	311/160	0 - 1 bar, Kl.: 0.6

Anhang A.8. : Liste der verwendeten Gase

Kohlenmonoxid (Messer-Griesheim)

CO	99.0	Vol.%
O ₂ +Ar	5000	vpm
N ₂	2000	vpm
H ₂	2000	vpm
KW	1000	vpm

Wasserstoff (Messer-Griesheim)

H ₂	99.993	Vol.%
O ₂	2	vpm
N ₂	50	vpm
H ₂ O	20	vpm

Wasserstoff in fertiger Gasgemischen (Messer-Griesheim)

H ₂	99.9	Vol.%
O ₂	10	vpm
N ₂	1000	vpm
H ₂ O	100	vpm

Argon (Messer-Griesheim)

Ar	99.997	Vol.%
O ₂	5	vpm
N ₂	10	vpm
H ₂ O	5	vpm
KW	0.2	vpm
CO ₂	0.2	vpm

Synthetische Luft (Messer-Griesheim)

N ₂	79	Vol.%
O ₂	21	Vol.%
KW,NO _x	0.1	vpm

Helium (Messer-Griesheim)

He	99.996	Vol.%
O ₂	5	vpm
N ₂	20	vpm
H ₂ O	5	vpm
KW	1	vpm
Ne	10	vpm

Kohlendioxid (Messer-Griesheim)

CO ₂	99.995	Vol.%
O ₂	25	vpm
N ₂	25	vpm
KW	1	vpm
CO	1	vpm

Äthylen (Messer-Griesheim)

C ₂ H ₄	99.7	Vol.%
O ₂	20	vpm
N ₂	100	vpm
CH ₄	500	vpm
KW	1000	vpm

Weiter wurden vorgemischte Gase (alle Messer-Griesheim)
mit folgenden Zusammensetzungen benutzt:

Gemisch A

H ₂	48	Vol.%
CO	32	Vol.%
Ar	20	Vol.%

Gemisch B

H ₂	40	Vol.%
CO	40	Vol.%
Ar	20	Vol.%

Gemisch C

H ₂	80	Vol.%
Ar	20	Vol.%

Gemisch D

C ₂ H ₄	2.5	Vol.% in Gemisch C
-------------------------------	-----	--------------------

Gemisch E

C ₃ H ₆	2.5	Vol.% in Gemisch C
-------------------------------	-----	--------------------

Anhang A.9.: Gaschromatographische Analysen

Tabelle A.9.1.: Bedingungen bei der Analyse der gasförmigen Kohlenwasserstoffe

Gaschromatograph	Perkin Elmer F 3920
Säule	2 m Stahl, Ø : 3.2 mm
Stationäre Phase	Porapak Q, 100 - 120 mesh
Trägergas (He)	40 cm ³ /min
Ofentemperatur	50 - 160°C
Temperaturprogramm	4 min isotherm, dann 16°C/min
Detektor	FID
Wasserstoffvordruck	1.2 kp/cm ²
Synthetische Luft - Vordruck	2.5 kp/cm ²
Probevolumen	0.1 cm ³

Tabelle A.9.2.: Bedingungen der Permanentgasanalyse

Gaschromatograph	Janák
Säule	4 m Glas, Ø : 6 mm
Stationäre Phase	Aktivkohle
Trägergas (CO ₂)	ca. 45 cm ³ /min
Säulentemperatur	Raumtemperatur
Detektor	Spezialabsorptionsgefäß mit Steuer- und Schreibvorrichtung Revoler

Tabelle A.9.3. : Bedingungen bei der Analyse des Reaktionswassers

Gaschromatograph	Perkin Elmer F 3920
Säule	2 m Stahl, Ø : 3.2 mm
Trägermaterial	Chromosorb W AW DMCS;
	100 - 120 mesh
Stationäre Phase	15 % Carbowax 20 M
Vorsäule	10 cm, gefüllt mit silylierter Glaswolle
Trägergas (He)	25 cm ³ /min
Ofentemperatur	70 - 170° C
Temperaturprogramm	4° C/min
Detektor	FID
Wasserstoffvordruck	1.2 kp/cm ²
Synthetische Luft - Vordruck	2.5 kp/cm ²
Probenvolumen	10 ⁻³ cm ³

Tabelle A.9.4. : Analyse der gasförmigen Kohlenwasserstoffe:
Retentionszeiten und Korrekturfaktoren.
Analysenbedingungen wie in Tabelle A.9.1.

Komponente	Retentionszeit (s)	Korrekturfaktoren*	
		gemessen	Lit. ¹⁰⁾
Methan	43	1.28 ± 0.14	1.23
Äthan	139		1.075
Äthan	184		1.15
Propen	552		1.075
Propan	586		1.125
Methanol	795		2.46
Buten-(1) + iso-Butan	899		1.075
n-Butan + cis- u. trans-Buten-(2)	926		1.112
Äthanol	1002		1.768
Penten-(1) + Penten(2) + 2-Methylbutan	1119		1.075
n-Pentan + 2-Methylbuten-(1) + 2-Methylbuten-(2)	1176	1.12 ± 0.03	1.105

bezogen auf Benzol

Tabelle A.9.5. : Analyse des Reaktionswassers:
Retentionszeiten und Korrekturfaktoren.
Analysenbedingungen wie in Tabelle A.9.3.

Komponente	Retentionszeit (s)	Korrekturfaktoren ^{**}	
		gemessen	Lit. ¹⁰⁾
Methanol	200	1.30	1.391
Äthanol	231	1.000	1.000
1-Propanol	360	0.82	0.876
2-Propanol	212	0.91	0.876
1-Butanol	523	0.76	0.803
1-Pentanol	739	0.62	0.764
Aceton	146	0.83	0.839
Acetaldehyd	98	1.36	
Essigsäure	1215		

**) auf Äthanol bezogen

Abbildung A.9.1. r Gaschromatogramm der gasförmigen Kohlenwasserstoffe,
 Analysenbedingungen wie in Tabelle A.9.1.

- | | |
|----------------------------------|---|
| 1. Methan | 9. Äthanol |
| 2. Äthen | 10. Penten-(1) + Penten-(2)
+ 2-Methylbuten |
| 3. Äthan | 11. n-Pentan + 2-Methylbuten-(1)
+ 2-Methylbuten-(2) |
| 4. Propen | 12. 1-Propanol |
| 5. Propan | 13. C ₆ -Kohlenwasserstoffe |
| 6. Methanol | 14. C ₇ -Kohlenwasserstoffe |
| 7. Buten-(1) + iso-Buten | |
| 8. n-Butan + cis/trans-Buten-(2) | |

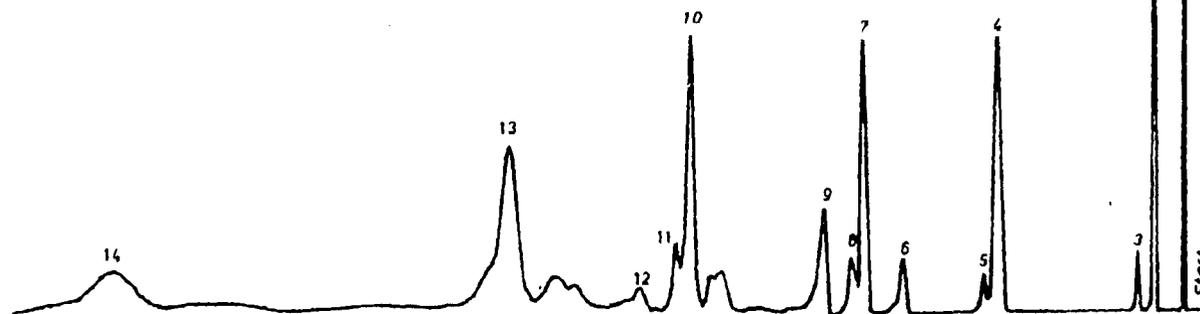
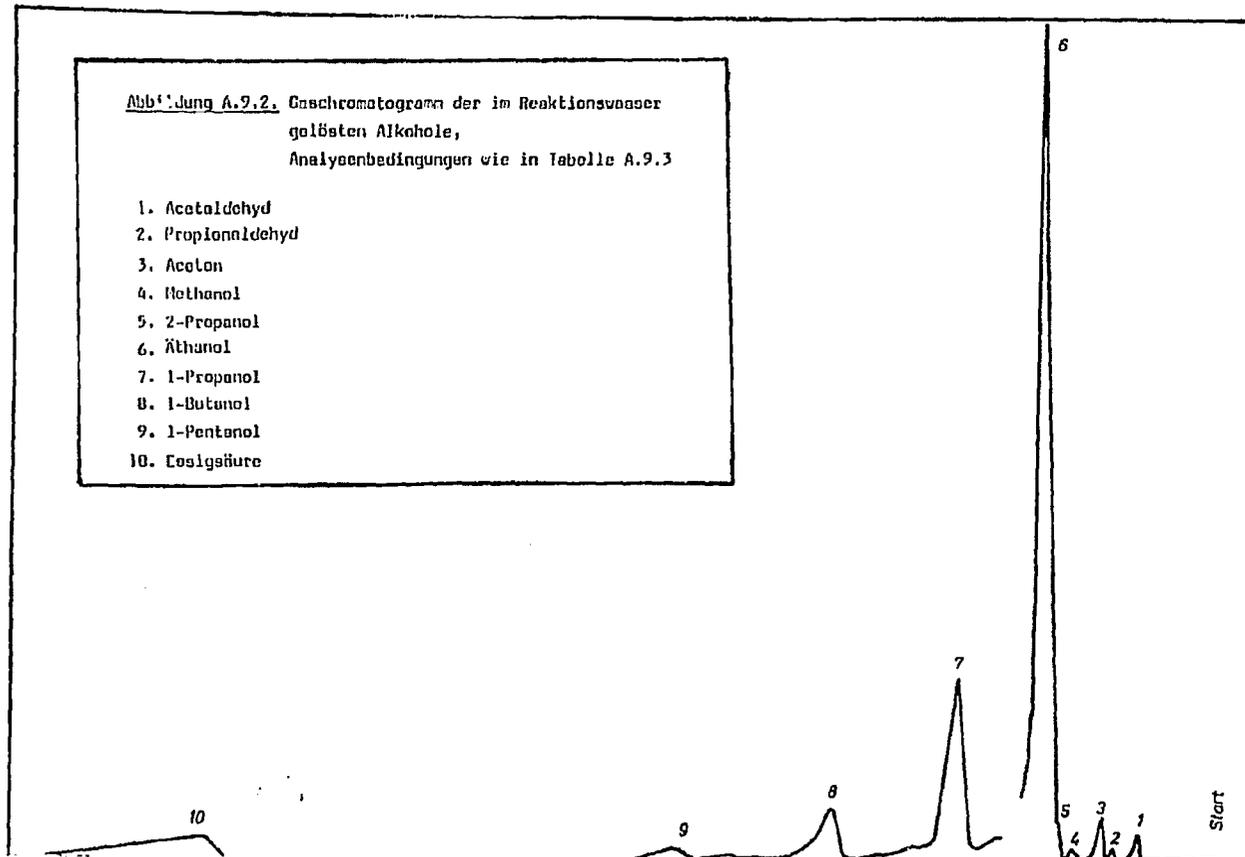


Abb. Jung A.9.2. Gaschromatogramm der im Reaktionswasser
gelösten Alkohole,
Analysebedingungen wie in Tabelle A.9.3

1. Acetaldehyd
2. Propionaldehyd
3. Aceton
4. Methanol
5. 2-Propanol
6. Äthanol
7. 1-Propanol
8. 1-Butanol
9. 1-Pentanol
10. Essigsäure



Anhang A.10.

Erste Messungen zur Wasserstoffabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten

Eine Abschätzung von Transporteinflüssen erfordert, daß eine formalkinetische Gleichung vorhanden ist, die die Reaktion zumindest näherungsweise beschreibt. Diesem Ziel dienen die beiden Meßreihen 7 und 8.

Bei konstantem $H_2:CO$ -Verhältnis am Eingang (Gasgemisch A) wurden die Partialdrücke durch Variation des Gesamtdrucks verändert (Meßreihe 7, Tabelle A.1.9 - A.1.11). In den darauffolgenden Messungen dienten zwei verschiedene Eingangszusammensetzungen, die Gemische A und B. dazu, den H_2 - und den CO -Partialdruck voneinander zu entkoppeln.

Die Abbildungen A.10.1 und A.10.2 zeigen, daß sich für die Geschwindigkeiten des CO -Verbrauchs und der Methanisierung eine lineare Abhängigkeit ergibt. Mit einfacher linearer Regression wurden für Kohlenmonoxid, Methan und Äthylen die jeweilige Konstante für den Ansatz

$$r_i = k_i P_{H_2} \quad (2-17)$$

ermittelt. Man erhält bei $255^\circ C$ folgendes Ergebnis:

Meßreihe	7	8
CO	$0.96 \cdot 10^{-3}$	$0.99 \cdot 10^{-3}$
CH_4	$3.31 \cdot 10^{-5}$	$3.29 \cdot 10^{-5}$
C_2H_4	$1.39 \cdot 10^{-5}$	$1.35 \cdot 10^{-5}$

Die nahezu identischen Werte der Konstanten zeigen, daß in diesem Fall die Reproduzierbarkeit von einer Katalysatorcharge zur anderen gut ist.

Eine lineare Regression nach Transformation in die logarithmische Form für

$$r_i = k_i P_{H_2}^{m_i} \quad (A.10-1)$$

liefert einen Exponenten für den Wasserstoffdruck im Geschwindigkeitsausdruck. Liegt dieser um 1, soll für die ersten Rechnungen eine lineare Abhängigkeit von P_{H_2} angenommen werden. Das Ergebnis der Regression

Meßreihe		7	8
CH ₄	k _i	4.33 10 ⁻⁵	4.11 10 ⁻⁵
	m _i	0.79	0.79
C ₂ H ₄	k _i	1.45 10 ⁻⁵	1.73 10 ⁻⁵
	m _i	0.92	0.82

ergibt einen Exponenten, der dicht bei 1 liegt. Im Bereich von 1.5 bis 4.5 bar Wasserstoff kann die Reaktion bei 255° C durch einen Ansatz 1.Ordnung in Wasserstoff beschrieben werden, wie bei der Auswertung gerade vorher angenommen.

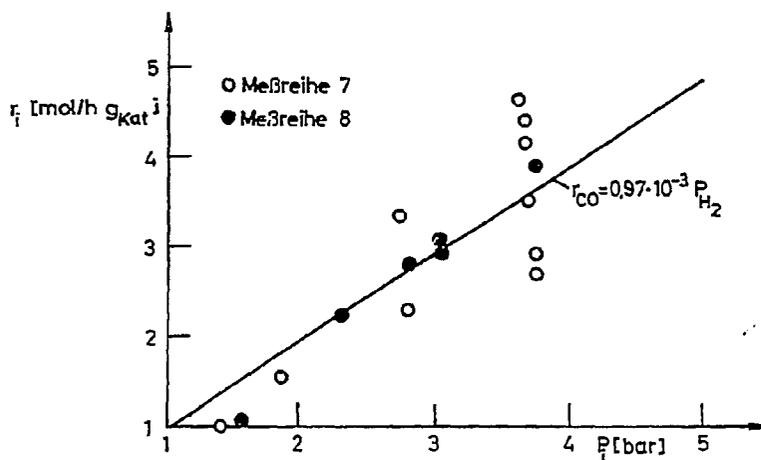


Abb. A 10.1: Abhängigkeit der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit von P_{H_2}

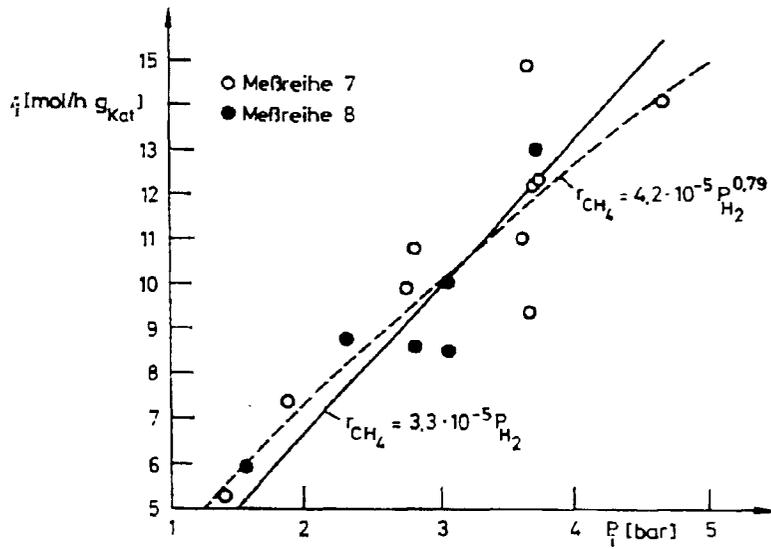


Abb. A.10.2.: Abhängigkeit der Methan-Bildungsgeschwindigkeit von P_{H_2}

Lebenslauf

Ulrich Hermann Andreas Gantz

geboren	11.4.1948 in Neustadt/Holstein
Eltern	Dr. Helmut Gantz und Margarete Gantz, geb. Laue
Heirat	10.5.1974 mit Birgit Gantz-Rathmann
Abitur	17.10.1966 am Staatlichen Internatsgymnasium Schloß Plön
Dienstzeit in der Bundesmarine	1.11.1966 - 31.10.1970
Studium der Chemie	seit WS 1970/71 an der Ruhr-Universität Bochum
Diplom	14.8.1975, Diplomarbeit am Lehrstuhl für Technische Chemie, Betreuer Prof. Dr. M. Baerns
Beginn der Arbeiten zur Dissertation	1.10.1975 an der Ruhruniversität Bochum, Lehrstuhl für Technische Chemie, Prof. Dr. H. Baerns
Wissenschaftlicher Assistent	1.10.1976 - 30.9.1979

SATISFACTION GUARANTEED

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

▶ **E-mail: info@ntis.gov**

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

Reproduced by NTIS

National Technical Information Service
Springfield, VA 22161

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

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

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

About NTIS

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

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

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

NTIS

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



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