

in den Katalysatorporen auf die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion ausübt, werden Katalysatoren mit unterschiedlich großen Abmessungen zur Synthese eingesetzt und die dabei gemessenen effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten gegenübergestellt (siehe Kapitel 6.3.1.2).

4.1.2 Integral betriebener Festbettreaktor

Für die Umsetzung von Mischungen aus Kohlenmonoxid, Wasserdampf und Stickstoff wurde der in Abb. 11 als Schnittbild dargestellte Rohrreaktor eingesetzt. Der Reaktionsapparat besteht aus einem auf der Innenseite mit Kupferfolie ausgekleideten Stahlrohr, das zur Erhöhung des Wärmeinhaltes und zur Verbesserung der Temperaturverteilung in einen zylindrischen Aluminiumblock eingelassen ist.

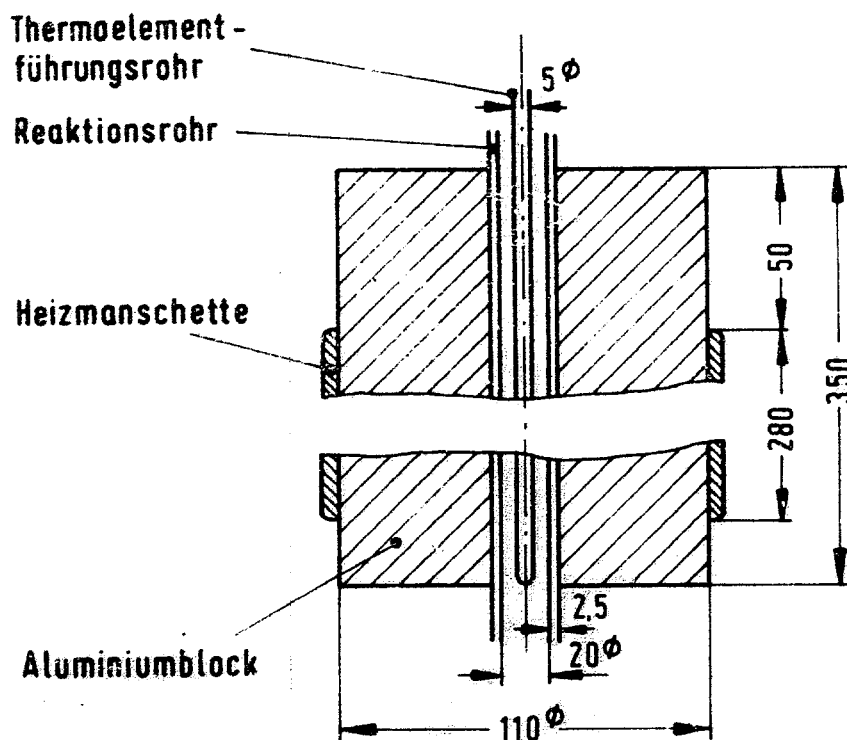


Abb. 11. Rohrreaktor.

Zwei Heizmanschetten mit je 750 W sind an einen elektrischen PID-Zweipunktregler (Fa. Hartmann und Braun) angeschlossen. Zur Messung der Temperatur im Katalysatorbett ist ein Thermoelement-Rohr fest mit der oberen Verschraubung des Reaktors verbunden und wird beim Verschließen des Reaktors in den Reaktionsraum eingeführt. Die während des Synthesebetriebes durch axiales Verschieben des Thermoelementes im Katalysatorbett gemessenen Temperaturunterschiede betragen 10 bis 20 K. Bei der Darstellung und Diskussion der Versuchsergebnisse werden immer die maximalen Temperaturen angegeben.

4.1.3 Flüssigphasereaktor

Kernstück der Flüssigphaseapparatur ist ein aus nichtrostendem Cr-Ni-Mo-Stahl gefertigter 1 L Rührautoklav (Fa. Andreas Hofer). Die Rührvorrichtung, ein Magnet-Drehrührer der selben Firma, ist mit dem Reaktor-Kopf fest verschraubt und läßt sich über ein mechanisches Getriebe von Hand zwischen 0 und 1200 Umdrehungen pro Minute einstellen. Das Frischgas wird durch ein Einleitungsrohr bis unter den Propeller des Rührers geführt, um eine gute Vermischung mit der Suspension zu erreichen. Der Autoklav steht in einem Tragegestell, das mit einer elektrischen Strahlungsheizung und einem Wärmeschutzmantel ausgerüstet ist. Die Regelung der Heizung erfolgt mit einem kontinuierlichen PID-Regler (Fa. Hartmann und Braun).

Während die Turbine des gradientenlos zu betreibenden Festbettreaktors wie eine Pumpe arbeitet, handelt es sich bei der Rührvorrichtung des Flüssigphasereaktors um ein Mischorgan. Die Abwesenheit von Wärme- und Stofftransporthemmungen kann aber, ähnlich wie beim Kreislaufreaktor, durch Variation der Rührerdrehzahl bei konstant gehaltener Frischgaszufuhr nachgewiesen werden.

4.2 Katalysatorherstellung

Der Vorläufer des Mangan-Eisen-Katalysators entsteht als Niederschlag, wenn eine Lösung von Mangan- und Eisensalzen mit verdünnter Ammoniaklösung neutralisiert wird. Die Neutralisation wurde nach dem von Lehmann <72> entwickelten kontinuierlichen Verfahren unter Verwendung des in Abb. 12 als Schnittbild dargestellten Cellarreaktors durchgeführt. Auf der Rührerachse des Reaktors sind 14 Rührblätter angeordnet, deren Seitenlänge mit 12 mm dem halben Durchmesser des Reaktionsraumes entspricht.

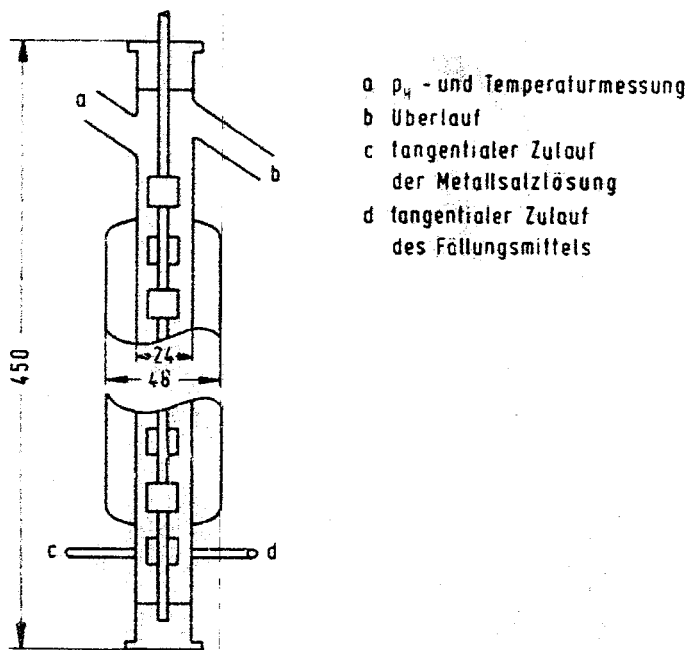


Abb. 12. Aufbau des Cellarreaktors zur kontinuierlichen Fällung von Mangan-Eisen-Katalysatoren.

Die Salzlösung hatte einen Gesamtmetallgehalt von 10 Gew.-%. Das Mengenverhältnis der aufzulösenden Salze $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ und $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (beide p.a.-Qualität) wurde so eingestellt, daß der Eisenanteil am Metallgehalt der fertigen Lösung etwa 10 % betrug. Schlauchpumpen förderten die Metalllösung und die zur Neutralisation verwendete 10 %-ige Ammoniaklösung zunächst durch Wärmeübertrager, in denen die Lösungen eine Ausgangstemperatur von etwa 363 K erreichten, und dann in den Reaktor. Der schematische Aufbau der gesamten Fällungsapparatur wird in Abb. 13 gezeigt.

Der pH-Wert der Fällungssuspension am Reaktorausgang wurde auf den Neutralpunkt eingestellt, um einerseits eine quantitative Fällung der Manganionen zu erreichen und andererseits die Bildung löslicher Mangankomplexe auszuschließen. Bei einer Rührerdrehzahl von 800 Umdrehungen pro Minute und einer Verweilzeit der gesamten Lösung von etwa 40 s bildete sich ein voluminöser Niederschlag, der in Nutschen abgesaugt und bis zur vollständigen Entfernung der Nitrationen mit siedend heißem Wasser gewaschen wurde.

Die Trocknung des Niederschlages erfolgte in einem Vakuumtrockenschrank bei etwa 403 K. Danach wurde das Katalysator-Grünkorn zerkleinert und in verschiedene Siebfractionen zerlegt. Eine Analyse mit Hilfe der Atomabsorptionsmethode ergab die in Tab. 8 angegebenen Konzentrationswerte für die Hauptbestandteile des Katalysator-Grünkorns.

Tab. 8. Analyse des Katalysator-Grünkorns.

Element	Konzentration in Gew. %
Mn	62,1
Fe	7,8
Anteil Fe am Gesamtmetallgehalt: 11,2 %	

Durch Pressen und Sägen wurden für die Festbettversuche aus einer Siebfraktion mit Korngrößen von 50 - 500 μm mechanisch stabile Katalysatorkörper hergestellt. Um den Einfluß beurteilen zu können, den der Stofftransport in den Katalysatorporen auf die Kinetik ausübt, kamen bei den Messungen Preßlinge mit unterschiedlichen Abmessungen zur Anwendung. Die mittlere Kantenlänge der würfelförmigen Kontakte betrug entweder 2,5 oder 5 mm.

Die im Dreiphasenreaktor zur Synthese eingesetzte Katalysatorsuspension hatte einen Feststoffanteil von etwa 12 Gew.-%. Sie wurde außerhalb des Reaktors angesetzt durch Verrühren des auf unter 50 μm zerkleinerten Mangan-Eisen-Katalysators mit geschmolzenem Hartwachs (Vebawachs, SH 605).

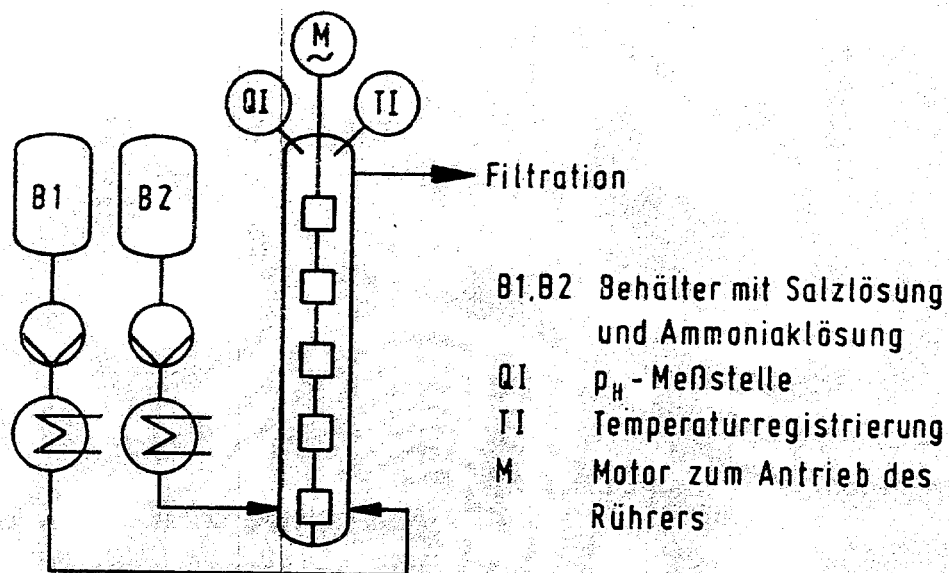


Abb. 13. Schematischer Aufbau der Fällungsapparatur.

4.3 Aktivierung und Synthese

Das Grünkorn des verwendeten Katalysators besteht hauptsächlich aus den Oxidhydraten der Katalysatormetalle und ist in dieser Form nicht syntheseaktiv. Zur Aktivierung wurde das Grünkorn im Synthesereaktor nach Überprüfung des festen Abschlusses aller Apparatedichtungen mit Reinstgasen behandelt:

1. Tempern mit Stickstoff

Dauer:	24	h
Temperatur:	533	K
Druck:	0,1 bis 0,15	MPa
Raumgeschwindigkeit:	500 bis 1000	h ⁻¹

2. Carbidieren mit Kohlenmonoxid

Dauer:	24	h
Temperatur:	533	K
Druck:	0,1 bis 0,15	MPa
Raumgeschwindigkeit:	1000 bis 1500	h ⁻¹

3. Reduktion mit Wasserstoff

Dauer:	24	h
Temperatur:	573	K
Druck:	0,1 bis 0,15	MPa
Raumgeschwindigkeit:	1000 bis 1500	h ⁻¹

Diese Bedingungen wurden bei allen Untersuchungen eingehalten. Die Erwärmung der Reaktoren erfolgte in kleinen Temperaturschritten und dauerte etwa 8 Stunden. Bei der Aktivierung waren die Turbine des Kreislaufreaktors und der Rührer des Suspensionsreaktors bereits auf die im Synthesebetrieb erforderliche Drehzahl eingestellt, um eine Überhitzung des Katalysators zu vermeiden.

Das Syntheseverhalten des aktivierten Kontaktes wird durch die Größen Druck, Temperatur, Gaszusammensetzung, Verweilzeit und durch den Reaktortyp bestimmt. Die Bereiche, in denen die Betriebsbedingungen variiert wurden, sind in Tabelle 9 für die verschiedenen Reaktoren zusammengestellt. Die Druckerhöhung fand gewöhnlicherweise in Stufen von 0,5 MPa statt. Dabei wurden die Synthesebedingungen bei jeder Einstellung mehrere Stunden konstant gehalten, um die Eigenschaften des Katalysators zu stabilisieren. Die Versuchsabläufe werden bei der Darstellung der Versuchsergebnisse näher beschrieben.

Tab. 9. Variationsbereiche der Synthesebedingungen

Reaktionsbedingungen	gradientenloser Festbettreaktor	Flüssigphase- reaktor
Temperatur [K]	505 - 546	543
Druck [MPa]	1,7 - 9,4	0,85 - 8,85
Raumgeschwindigkeit [h ⁻¹]	200 - 1400	130 - 1500
(CO/H ₂) Eingang	0,5 - 1,3	0,5 - 1,7
Rührerdrehzahl [UPM]	1210 - 2750	600

4.4 Analytik

Bei der in Abschnitt 4.1 beschriebenen Produktaufarbeitung fallen folgende Fraktionen an:

1. Restgas mit kurzkettigen Kohlenwasserstoffen und nicht umgesetzten Reaktanden
2. Organische Flüssigprodukte mit Aliphaten und Olefinen der Kettenlängen $C_5 - C_{20}$
3. Wäßrige Produktphase mit sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen
4. Feste Produktphase, bestehend aus langkettigen Kohlenwasserstoffen mit mehr als 20 Kohlenstoffatomen je Molekül

Die Charakterisierung der gasförmigen und flüssigen Produkte sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht erfolgte mit Hilfe der Gaschromatographie. Als Geräte wurden eingesetzt:

- 2 Gaschromatographen Intersmat 120
(Fa. Intersmat, Frankreich)
- 1 Gaschromatograph Varian 1800
(Fa. Varian, USA)
- 1 4-Kanal-Integratorsystem IV B
(Fa. Spektra Physics, USA)
- 1 Integrator-Schreiber Chromatopac CR-1B
(Fa. Shimadzu, Japan)

Die zur Trennung gewählten Materialien und Bedingungen sind für die verschiedenen Phasen in Tab. 10 zusammengefaßt. Auf eine Untersuchung der festen Produkte

Tab. 10. Gaschromatographische Analytik.

analysierte Komponenten	H ₂	CH ₄ , CO ₂ , H ₂ , N ₂	C ₁ -C ₆ - Kohlenwasserstoffe in der Gasphase	C ₅ -C ₂₀ - Kohlenwasserstoffe in der org. Phase	C ₁ -C ₆ - Alkohole
Trennsäule	Stahl	Stahl	Stahl	Quarz-Kapillare	Stahl
Länge x Durchmesser	2m x 1/8"	2m x 1/8"	5m x 1/8"	50m x 0,32mm	6ft x 1/8"
Stationäre Phase	Molekular-sieb 13X	Carbosieve 13	Aluminiumoxid mit Kaliumchlorid belegt	SE 52	Carbopack C
Detektor	WLD	WLD	FID	FID	FID
Trägergas	Helium	Argon	Helium	Helium	Helium
Trägergas-durchsatz	30 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$	30 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$	Methanpeak nach 90s	Trägergas 25 - 30cm/s	20 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$
Temperatur	353 K	353 K	3 Minuten 368 K, 8 K/min bis 573 K	283 - 553 K mit 4 K/min	373 - 403 K mit 6 K/min
Probemenge	0,3 ml	0,3 ml	100 μl	0,5 μl	0,1 μl

aus den Heißabscheidern wurde verzichtet, da ihr Anteil an den insgesamt gebildeten Kohlenwasserstoffen kleiner als 1 Gew.-% war.

4.4.1 Analyse des Synthesegases und der gasförmigen Produkte

Der quantitative Nachweis von Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan erfolgte an einem Gaschromatographen (Intersmat 120), der mit einer Wärmeleitfähigkeitszelle ausgerüstet war, unter Verwendung von Helium als Trägergas. Weil sich die Wärmeleitfähigkeiten von Helium und Wasserstoff kaum unterscheiden, wurde für die Wasserstoff-Messung ein weiterer mit Argon betriebener Gaschromatograph (Intersmat 120) eingesetzt. Beide Gaschromatographen waren an einen Mehrkanal-Integrator angeschlossen, der nach Eichung mit einer Standard-Gasmischung (Fa. Messer-Griesheim, Frankfurt) direkt die Zusammensetzung der analysierten Gase in Molprozent angab. Bei der Wasserstoff-Bestimmung mußte der gemessene Wert noch mit einem Korrekturfaktor multipliziert werden, weil der Zusammenhang zwischen Konzentration und Wärmeleitfähigkeit bei diesem Gas nicht linear ist.

Die gaschromatographische Trennung der in der Gasphase enthaltenen Kohlenwasserstoffe wurde an einer mit Kaliumchlorid belegten Aluminiumoxidsäule durchgeführt <89>. Die Gasproben wurden mit einer gasdichten Mikrospritze eingegeben. Bei der Injektion setzte ein Temperaturprogramm ein, das die Säulenofentemperatur mit der Heizrate 8 K/min von 368 K auf einen Endwert von 573 K erhöhte. Die Anzeige der Konzentrationen erfolgte mit einem Flammenionisationsdetektor und einem Integrator-Schreiber, der die Signale als spannungsanaloge Flächenwerte F_i ausrechnete.

Durch Vergleichsmessungen mit Standard-Gasmischungen bekannter Zusammensetzung wurde bestätigt, daß die relative Signalintensität des Flammenionisationsdetektors bei homologen Kohlenwasserstoffreihen den Kohlenstoffzahlen direkt proportional ist (90). Die Konzentration der C₂-C₇-Komponenten x_i läßt sich daher über die Peakfläche des Methans, dessen Konzentration x_{CH₄} zusammen mit den Permanentgasen gemessen wird, nach folgender Beziehung errechnen:

$$x_i = \frac{F_i \cdot x_{\text{CH}_4}}{F_{\text{CH}_4} \cdot Z_i} \quad (19)$$

Z_i: Kohlenstoffzahl der betrachteten Substanz i.

4.4.2 Analyse der kondensierten organischen Produkte

Der zur Untersuchung der kondensierten organischen Produkte eingesetzte Gaschromatograph (Varian 1800) war mit einer Quarzkapillarsäule und einem FID-Detektor ausgerüstet. Der Vordruck des Trägergases Helium betrug 0,14 MPa. Per Septum-Injektion wurden 0,5 µm Probe aufgegeben.

Während der Analyse lief ein Temperaturprogramm ab. Vom Zeitpunkt der Probeninjektion an hatte der Säulenofen sieben Minuten lang eine konstante Temperatur von 283 K. Der Ofen wurde nach Ablauf dieser Zeit mit einer Heizrate von 4 K pro Minute auf 553 K erwärmt und schließlich bis zum Ende der Analyse bei dieser Temperatur belassen.

Die qualitative Auswertung der von einem Integrator ausgegebenen Chromatogramme erfolgte durch Retentionszeitenvergleich mit Reinstsubstanzen und durch Beimischen der Reinstsubstanzen zu den Proben. Dabei konnte folgende Systematik in der Reihenfolge der auftretenden Substanzpeaks beobachtet werden, die sich bei jeder C-Zahlfraktion wiederholte:

- a) verzweigte Kohlenwasserstoffe
- b) 1-Olefine
- c) n-Paraffine
- d) 2-Olefine

Die Analyse der mehrfach verzweigten Kohlenwasserstoffe war nur in begrenztem Umfang sinnvoll, weil die Zahl der auftretenden Isomere außerordentlich groß, aber der Anteil dieser Substanzgruppe am gesamten Produkt der Fischer-Tropsch-Synthese klein ist. Abb. 14 zeigt das Chromatogramm einer am Mangan-Eisen-Katalysator synthetisierten organischen Produktphase. Eine große Zahl relativer Retentionszeiten konnte durch Umrechnen der Daten von Nguyen-Ngoc <91> abgeleitet werden.

Zur Berechnung relativer molarer Anzeigeempfindlichkeiten für Flammenionisationsdetektoren wurde von Ackmann <92> ein Gruppenadditionsverfahren ausgearbeitet, das bei Kaiser <93> ausführlich beschrieben wird. Wenn der Detektor und der Verstärker des Gaschromatographen im betreffenden Konzentrationsbereich eine lineare Anzeigecharakteristik besitzen, gilt die Regel, daß die Peakflächen proportional dem Kohlenstoffgehalt der Moleküle und proportional dem Molekulargewicht sind (Die Gültigkeit dieser Beziehung wurde bereits bei der Analyse kurzkettiger Kohlenwasserstoffe in der Gasphase unterstellt).

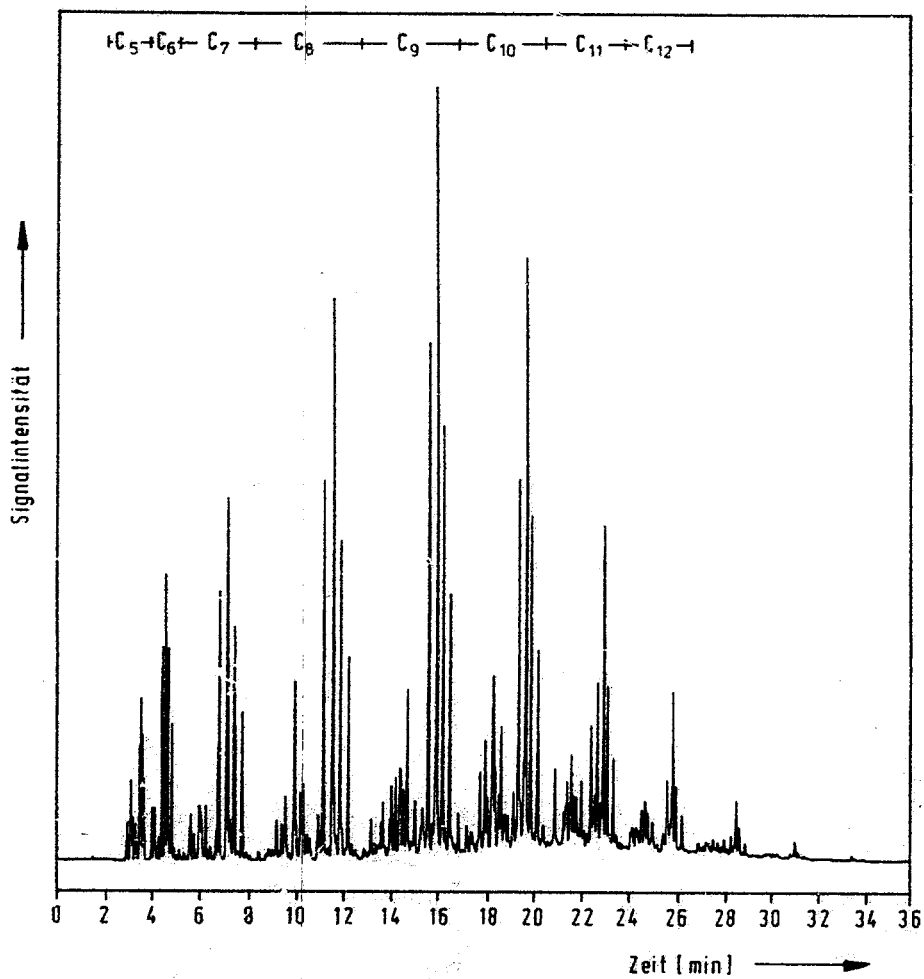


Abb. 14. Chromatogramm einer organischen Produktphase, Trennbedingungen siehe Tab. 10.

Unter diesen Bedingungen gilt für den Anteil der Komponente i in einem Gemisch mehrerer Komponenten $\langle 90 \rangle$:

$$x_i = \frac{N_i}{\sum_i N_i} = \frac{F_i \cdot \frac{1}{Z_i}}{\sum_i F_i \cdot \frac{1}{Z_i}} \quad [\text{Molanteil}] \quad (20)$$

bzw.

$$y_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i} = \frac{F_i \cdot \frac{MG_i}{Z_i}}{\sum_i F_i \cdot \frac{MG_i}{Z_i}} \quad [\text{Massenanteil}] \quad (21)$$

wobei F_i die Peakfläche, N_i die Molzahl, MG_i das Molekulargewicht, Z_i die Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül und m_i die Masse der jeweiligen Komponente ist.

Durch Analyse einer Standardmischung bestehend aus 48 unterschiedlichen Reinstsubstanzen (Kohlenwasserstoffe C_5-C_{12}) konnte nachgewiesen werden, daß die Voraussetzungen der sogenannten 100 % Methode mit den verwendeten analytischen Geräten erfüllt sind. Die Konzentrationen in der Standardmischung wurden mit einem mittleren relativen Fehler von ± 4 % reproduziert.

4.4.3 Analyse der kondensierten wäßrigen Produktphase

Auch zur Analyse der wäßrigen Produktphase fand ein Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor Anwendung (Varian 1800). In Vorversuchen war die Eignung mehrerer Säulentypen - darunter auch Quarzkapillarsäulen - zur Trennung von Gemischen bestehend aus sauerstoffhaltigen Verbindungen und Wasser geprüft worden. Für die eigentlichen Messungen wurde schließlich eine mit dem Füllmaterial Carbo-pack C (Fa. Chrompack, Müllheim) gepackte Stahlsäule ausgewählt, mit der bei kurzen Analysenzeiten eine gute Trennung der Probenkomponenten erzielt werden konnte.

Mit der Probenaufgabe lief ein lineares Temperaturprogramm an, daß die Temperatur mit 6 K pro Minute von anfangs 373 K auf einen Endwert von 403 K erhöhte.

Die Peakidentifikation erfolgte durch Retentionszeitenvergleich mit Reinstsubstanzen. Im Syntheseprodukt wurden hauptsächlich die linearen Alkohole der homologen Reihe Methanol bis Hexanol nachgewiesen. Abb. 15 zeigt das Chromatogramm eines wäßrigen Produktes.

Die quantitative Analyse erfolgte nach der Methode des inneren Standards. Als Standardsubstanz wurde der Probelösung t-Butanol zugegeben, das bei der Synthese nicht als Produkt entsteht und wegen seines relativ hohen Dampfdruckes gut zu handhaben ist.

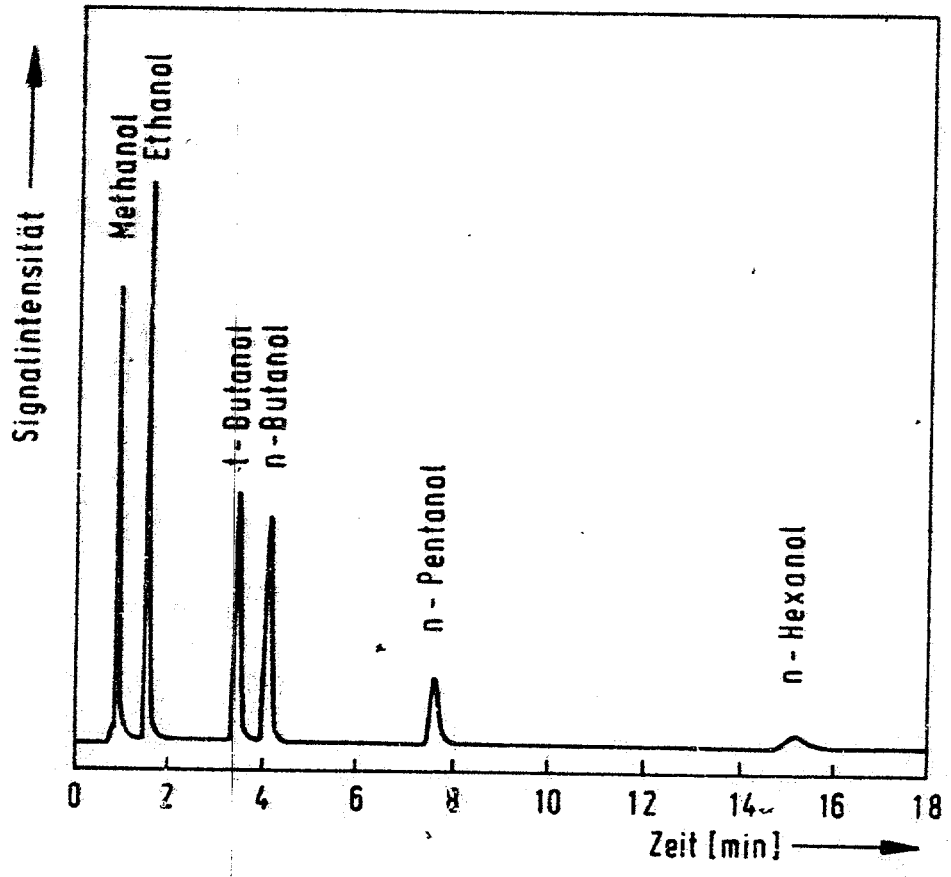


Abb. 15. Chromatogramm einer wäßrigen Produktphase, Trennbedingungen siehe Tab. 10.

Mit den gegenseitigen Korrekturfaktoren zwischen den Probenkomponenten und dem inneren Standard lassen sich die Konzentrationen γ_i der Einzelkomponenten aus den Flächen F_i und F_{St} berechnen (94):

$$\gamma_i = \frac{F_i \cdot f_i \cdot m_{St}}{F_{St} \cdot m_p} \quad [\text{Massenanteil}] \quad (22)$$

Dabei ist m_{St} die Einwaage an innerem Standard und m_p die Probeneinwaage. Die Korrekturfaktoren f_i werden aus dem Chromatogramm einer Eichmischung erhalten, das die zu analysierenden Kohlenwasserstoffe und die Standardsubstanz mit bekannten Konzentrationen enthält:

$$f_i = \frac{\gamma_i}{F_i} \cdot \frac{F_{St}}{\gamma_{St}} \quad (23)$$

5 Auswertung

Zur Charakterisierung der Syntheseigenschaften des verwendeten Katalysators sind die Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten anzugeben. Die Umsetzungs- und Bildungsgeschwindigkeiten sind erforderlich, um Aussagen über die Kinetik der Reaktion herleiten. Alle Größen wurden an der Control-Data Rechenanlage der Technischen Universität berechnet. Hierzu fand ein von Lehmann <72> erstelltes Rechenprogramm Anwendung, das unter Berücksichtigung der vorliegenden Problemstellung erweitert und modifiziert worden war (Anhang I).

5.1 Umsätze und Kontraktion

Weil die Fischer-Tropsch-Synthese nicht volumenkonstant abläuft, ist die Volumenabnahme durch eine Kontraktionszahl VK zu berücksichtigen, die sich aus dem Verhältnis der Stickstoffkonzentrationen im Frischgas $x_{N_2}^0$ und im Produktgas x_{N_2} ergibt.

$$VK = 1 - \frac{x_{N_2}^0}{x_{N_2}} \quad (24)$$

Bei den Untersuchungen wurden Gasmischungen zur Umsetzung gebracht, die mindestens 5 % Stickstoff enthielten.

Die Umsätze der Reaktanden Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden aus den gemessenen Konzentrationsänderungen dieser Gase und der Kontraktionszahl VK berechnet.

$$U_{CO} = 1 - \frac{x_{CO}^o}{x_{CO}} (1-VK) \quad (25)$$

$$U_{H_2} = 1 - \frac{x_{H_2}^o}{x_{H_2}} (1-VK) \quad (26)$$

Für beide Reaktanden gibt Weingärtner <95> einen gemeinsamen Umsatz U_{CO+H_2} an.

$$U_{CO+H_2} = 1 - \frac{x_{CO}^o + x_{H_2}^o}{x_{CO}^o + x_{H_2}^o} (1-VK) \quad (27)$$

5.2 Ausbeuten und Selektivitäten

Die Ausbeuten an Kohlendioxid, Methan und an höheren Kohlenwasserstoffen errechnen sich aus den Molenbrüchen x_i , der Kontraktion VK, dem Molvolumen und den Kohlenmonoxid- und Wasserstoffanteilen des Frischgases x_{CO}^o und $x_{H_2}^o$.

$$a_i = \frac{x_i \cdot (1-VK) \cdot 1000}{22,4 \cdot (x_{CO}^o + x_{H_2}^o)} \left[\frac{\text{mol}}{\text{Nm}^3 \text{ Synthesegas}} \right] \quad (28)$$

Die Ausbeuten in g/Nm^3 werden durch Multiplikation mit den Molekulargewichten MG_i erhalten.

$$A_i = MG_i \cdot a_i \cdot \frac{1}{1000} \left[\frac{\text{kg}}{\text{Nm}^3 \text{ Synthesegas}} \right] \quad (29)$$

In dieser Arbeit wird oft von der prozentualen Kohlenstoffselektivität Gebrauch gemacht, da sich mit ihr

Veränderungen und Verschiebungen in den Produktpaletten der untersuchten Katalysatorsysteme am besten erkennen lassen. Die Kohlenstoffselektivität ist als der Quotient der in einer Komponente enthaltenen Mole Kohlenstoff $a_i \cdot Z_i$ und der in allen Kohlenwasserstoffen enthaltenen Mole Kohlenstoff $\sum_i a_i \cdot Z_i$ definiert.

$$S_i = \frac{a_i \cdot Z_i}{\sum_i a_i \cdot Z_i} \cdot 100 \quad [\%] \quad (30)$$

Z_i : Kohlenstoffzahl der Komponente i.

5.3 Umsetzungsgeschwindigkeiten

Die Reaktionsgeschwindigkeit r_i eines Reaktanden i ist dessen differentielle zeitliche Molzahländerung, bezogen auf die Katalysatormasse m_{Kat} . Bei den verwendeten gradientenlosen Reaktoren sind die Temperaturen und Konzentrationen in der Gasphase ortsunabhängig, so daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit aus einer Bilanz der ein- und austretenden Molströme ergibt:

$$r_i = \frac{\dot{V}^0 \cdot C_i^0 - \dot{V} \cdot C_i}{m_{\text{Kat}}} \quad \left[\frac{\text{mol}_i}{\text{kg-Kat.} \cdot \text{s}} \right] \quad (31)$$

In dieser Gleichung wird mit \dot{V}^0 der Frischgasvolumenstrom und mit \dot{V} der Produktgasvolumenstrom bezeichnet. Angewandt auf die Verhältnisse bei der Fischer-Tropsch-Synthese ergeben sich daraus folgende Beziehungen für die

Umsetzungsgeschwindigkeiten:

-Wasserstoff

$$r_{H_2} = \frac{\dot{V}^0 \cdot x_{H_2}^0 - \dot{V} \cdot x_{H_2}}{22,41 \cdot 10^3} \cdot \frac{1}{m_{Kat.}} \quad (32)$$

-Kohlenmonoxid

$$r_{CO} = \frac{\dot{V}^0 \cdot x_{CO}^0 - \dot{V} \cdot x_{CO}}{22,41 \cdot 10^3} \cdot \frac{1}{m_{Kat.}} \quad (33)$$

-Synthesegas

$$r_{CO+H_2} = r_{H_2} + r_{CO} \quad (34)$$

-Kohlenmonoxid zu Kohlenwasserstoffen

$$r_{CO \rightarrow KW} = \frac{\dot{V} \cdot \sum_{i=1}^n x_{KW_i}}{22,41 \cdot 10^3} \cdot \frac{1}{m_{Kat.}} \quad (35)$$

-Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid

$$r_{CO \rightarrow CO_2} = r_{CO} - r_{KW} \quad (36)$$