

6 Ergebnisse und Diskussion

6.1 Syntheseverhalten des Mangan-Eisen-Katalysators bei unterschiedlichen Synthesedrücken

6.1.1 Ergebnisse der Messungen am gradientenlosen Festbettreaktor

Bei drei unterschiedlichen Synthesegesamtdrücken wurde untersucht, wie sich die Aktivität des Mangan-Eisen-Katalysators mit zunehmender Synthesezeit ändert, wenn kohlenoxidreiche Synthesegase ($\text{CO}/\text{H}_2 \approx 1,2$) zur Umsetzung gebracht werden (Abb. 16). Für die ersten Stunden der Synthesen können keine Angaben über die Aktivität des Katalysators gemacht werden, da der Synthesedruck langsam und in mehreren Stufen auf den entgeltigen Wert erhöht wurde. Die Synthesedaten werden auf die nach etwa 24 Stunden Synthesedauer gemessenen Aktivitäten der Mangan-Eisen-Katalysatoren bezogen.

Während bei einem Synthesedruck von etwa 1,8 MPa zu Beginn der Synthese eine Zunahme der Synthesegas-Umsetzungsgeschwindigkeit von 10 bis 30 % beobachtet werden konnte, fiel die Aktivität der bei 5 und 9 MPa Synthesegesamtdruck eingesetzten Mangan-Eisen-Katalysatoren deutlich ab. Die Aktivität verringerte sich bei 5 MPa um etwa 35 % und bei 9 MPa um etwa 45 % des bei der ersten Messung erhaltenen Wertes.

Die beobachteten Unterschiede lassen sich vermutlich durch strukturelle und chemische Änderungen des Mangan-Eisen-Katalysators erklären, die bei der Beaufschlagung mit Synthesegas in Gang kommen. Wie weiter unten gezeigt wird, inhibieren die Syntheseprodukte Wasser und Kohlendioxid die Kohlenwasserstoffbildung. Die bei zunehmendem Gesamtdruck ansteigenden Wasser- und Kohlendioxidpartialdrücke

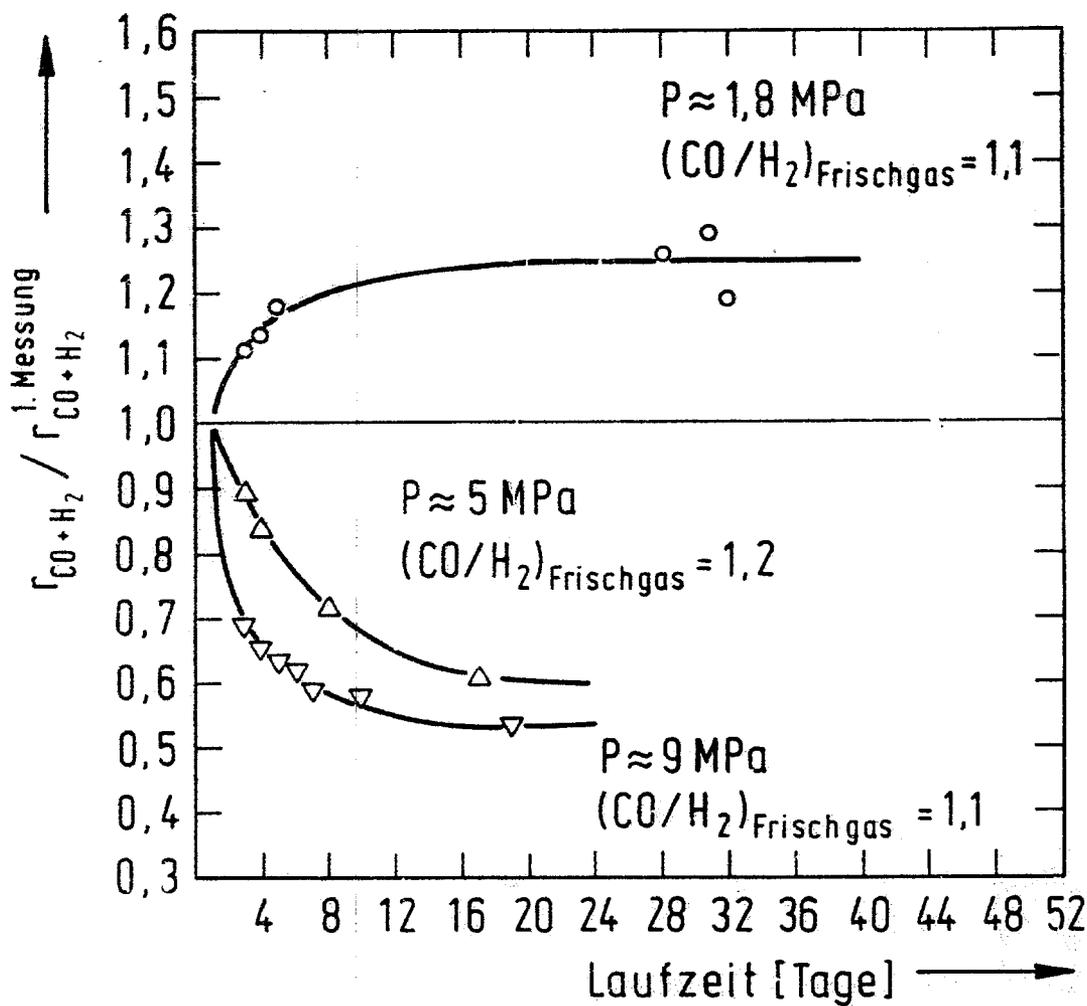


Abb. 16. Synthesestabilität des MnFe-Katalysators im Festbettreaktor bei unterschiedlichen Synthesegesamtdrücken, Laufzeit nach Einstellung der angegebenen Drücke, $T = 523 \text{ K}$ (Synthesebedingungen siehe Anhang II, 1,8 MPa: Messungen Nr. 1 - 7, 5 MPa: Messungen Nr. 21 - 25, 9 MPa: Messungen Nr. 33 - 39).

führen vermutlich zur Bildung von Oxiden, die für die Fischer-Tropsch-Synthese nicht oder nur wenig aktiv sind.

Nach etwa 8 bis 12 Tagen hatten sich die Kontakte soweit stabilisiert, daß auch über mehrere Wochen kein weiterer Aktivitätsverlust - durch z.B. Kohlenstoffabscheidungen - beobachtet werden konnte.

Die bei unterschiedlichen Gesamtsynthesedrücken und konstanter Frischgaszusammensetzung gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Abb. 17 dargestellt. Durch Variation der Gasströmung wurde die Verweilzeit der Reaktionsmischung im Synthesereaktor bei diesen Messungen konstant gehalten. Im Druckbereich von 2 bis 5 MPa nimmt die Synthesegas-Umsetzungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Druck deutlich zu. Oberhalb 5 MPa ist die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit nahezu unabhängig vom eingestellten Synthesedruck. In diesem Bereich fällt die Umsetzungsgeschwindigkeit des Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid mit zunehmendem Synthesedruck ab, während die Umsetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs noch ansteigt.

In Abb. 18 ist die Zusammensetzung der Syntheseprodukte (Kohlenstoffverteilung in den synthetisierten Kohlenwasserstoffen) in Abhängigkeit vom Synthesedruck bei gleichbleibender Verweilzeit des Synthesegases im Reaktor dargestellt. Betrachtet wird der Druckbereich, in dem bei Druckanstieg eine Zunahme der Aktivität beobachtet werden konnte. Bei Druckerhöhung nehmen die Anteile gesättigter gasförmiger Kohlenwasserstoffe und kondensierter Alkohole in der synthetisierten Produktmischung zu. Die auf den Kohlenstoffgehalt der Kohlenwasserstoffe bezogene Selektivität der gasförmigen Olefine fällt bei der Zunahme des Synthesedrucks ab.

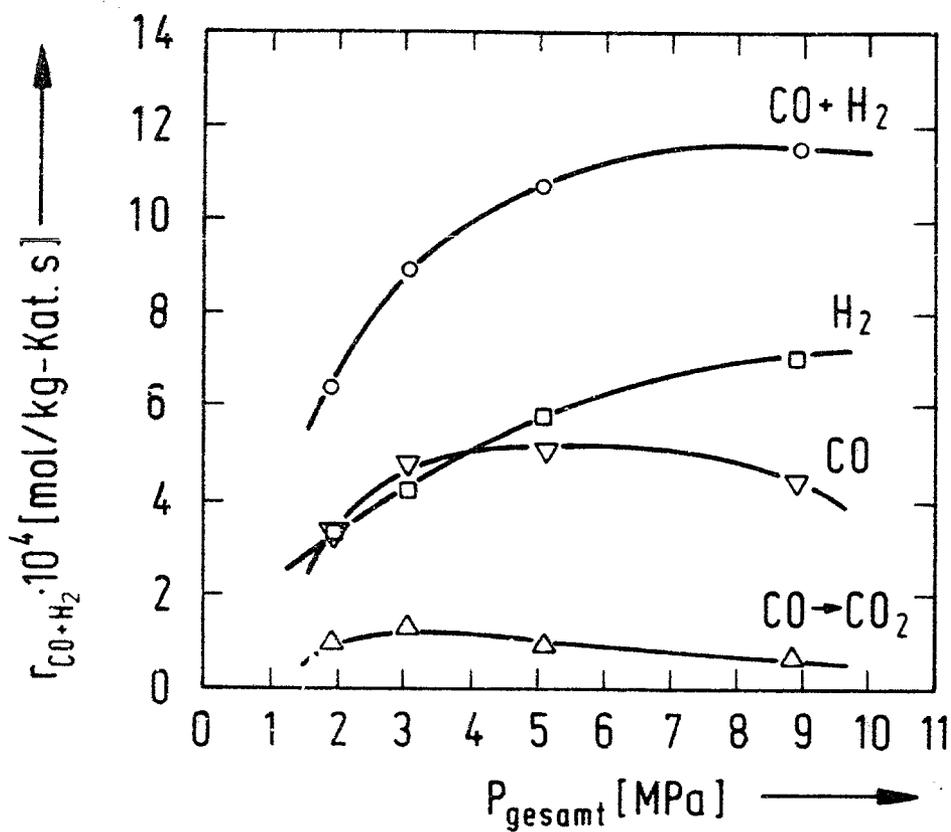


Abb. 17. Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Synthesedruck bei Syntheseführung im Festbettreaktor, $T = 523 \text{ K}$, $(\text{CO}/\text{H}_2)_{\text{Frischgas}} = 1,1$ (Synthesebedingungen siehe Anhang II; Messungen Nr. 13, 14, 16 und 44).

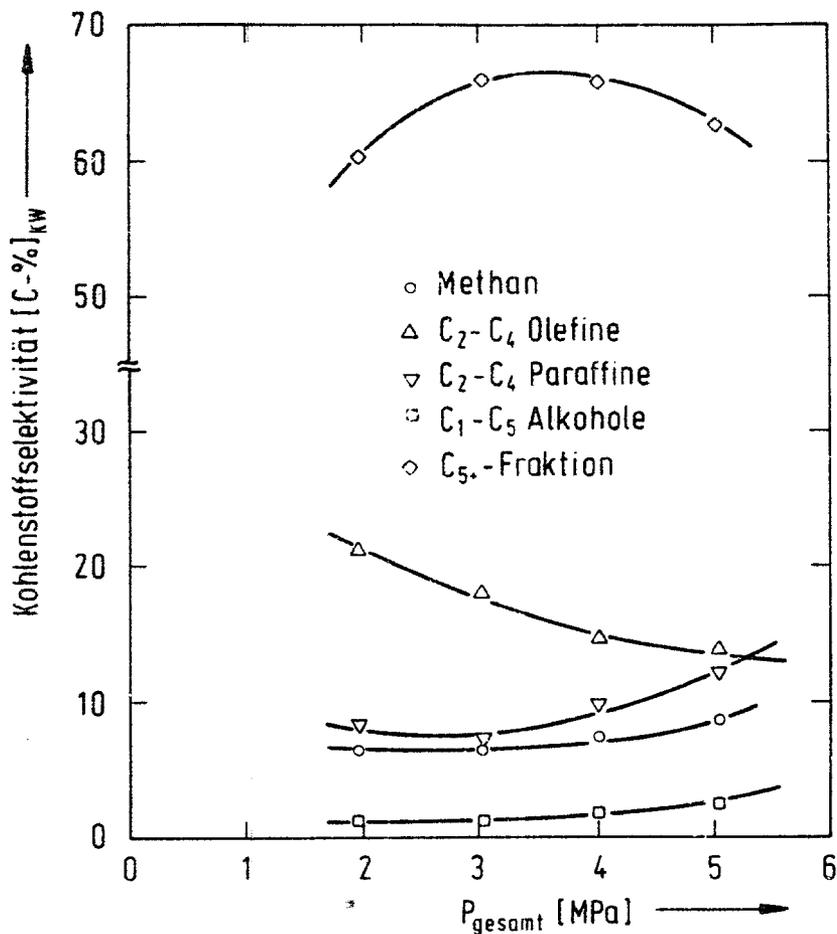


Abb. 18. Selektivität des MnFe-Katalysators in Abhängigkeit vom Synthesedruck bei Syntheseführung im Festbettreaktor, $T = 523 \text{ K}$, $(\text{CO}/\text{H}_2)_{\text{Frischgas}} = 1,1$ (Synthesebedingungen siehe Anhang II, Messungen Nr. 13 - 16).

Die Kohlenstoffverteilung in Produkten mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen läßt sich durch eine Anderson-Verteilung darstellen (Abb. 19). Die Untersuchung der Kohlenstoffverteilung wurde auf Kohlenwasserstoffe mit weniger als 6 Kohlenstoffatomen begrenzt, da sich während des Synthesebetriebs mit dem Berty-Reaktor im Antriebsteil der Turbine höhere Kohlenwasserstoffe abschieden. Die für die Anderson-Gleichung (siehe Kapitel 2.4.2) mittels linearer Regression berechneten Wachstumswahrscheinlichkeiten liegen im Bereich

$$0,59 \leq \alpha \leq 0,62$$

Im untersuchten C-Zahlbereich ist kein Einfluß des Synthesegesamtdruckes auf die Kohlenstoffverteilung feststellbar.

6.1.2 Ergebnisse der Messungen am Flüssigphasereaktor

Wie bei der Syntheseführung im Festbettreaktor konnte auch am suspendierten Katalysator in den ersten Tagen nach Synthesebeginn eine deutliche Desaktivierung im Mitteldruckbereich beobachtet werden (siehe Abb. 20). Bezogen auf den ersten Meßwert nach Einstellung eines Synthesedruckes von 3,7 MPa beträgt der Aktivitätsverlust etwa 45 %. Das CO/H₂-Verhältnis ist bei diesen Messungen im Vergleich zu den Festbettsynthesen etwas höher (CO/H₂=1,5) gewählt worden. Deckwer und Mitarbeiter konnten zeigen <21>, daß bei der Durchführung der Flüssigphasesynthese an einem Mangan-Eisen-Katalysator das Verbrauchsverhältnis der Reaktion dem Angebotsverhältnis im Frischgas entspricht, wenn ein Gas mit einem CO/H₂-Verhältnis von 1,5 zur Umsetzung gebracht wird.

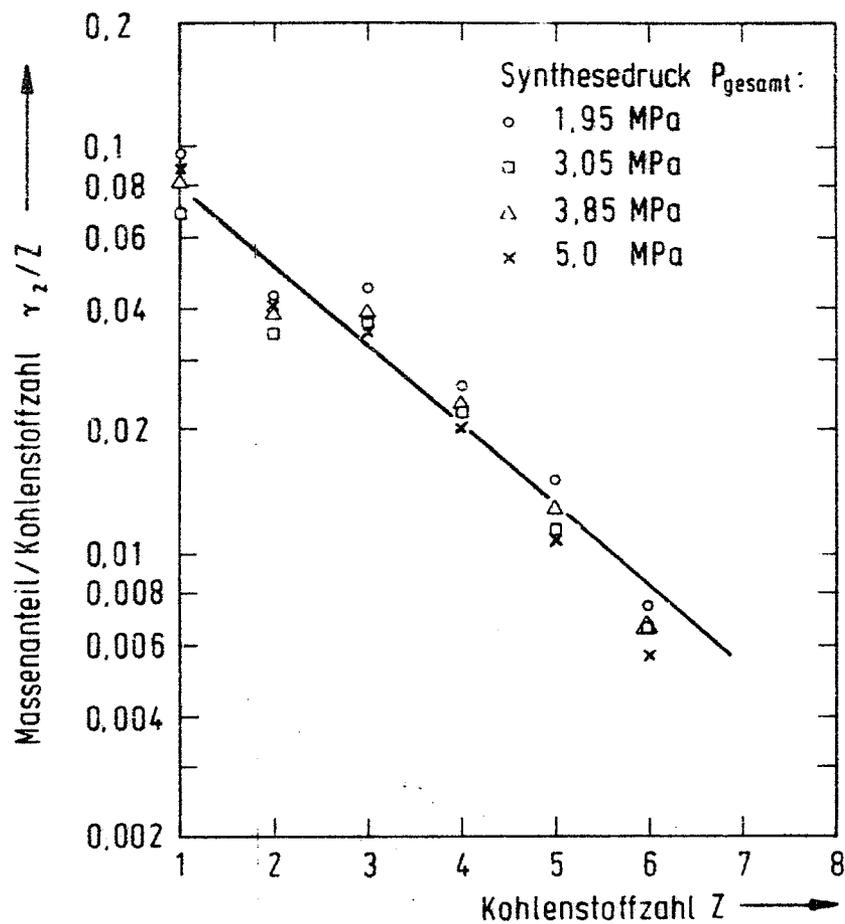


Abb. 19. Produktverteilung nach Anderson bei Syntheseführung im Festbettreaktor, $T = 523 \text{ K}$, $(\text{CO}/\text{H}_2)_{\text{Frischgas}} = 1,1$ (Synthesebedingungen siehe Anhang II, Messungen Nr. 13 - 16).

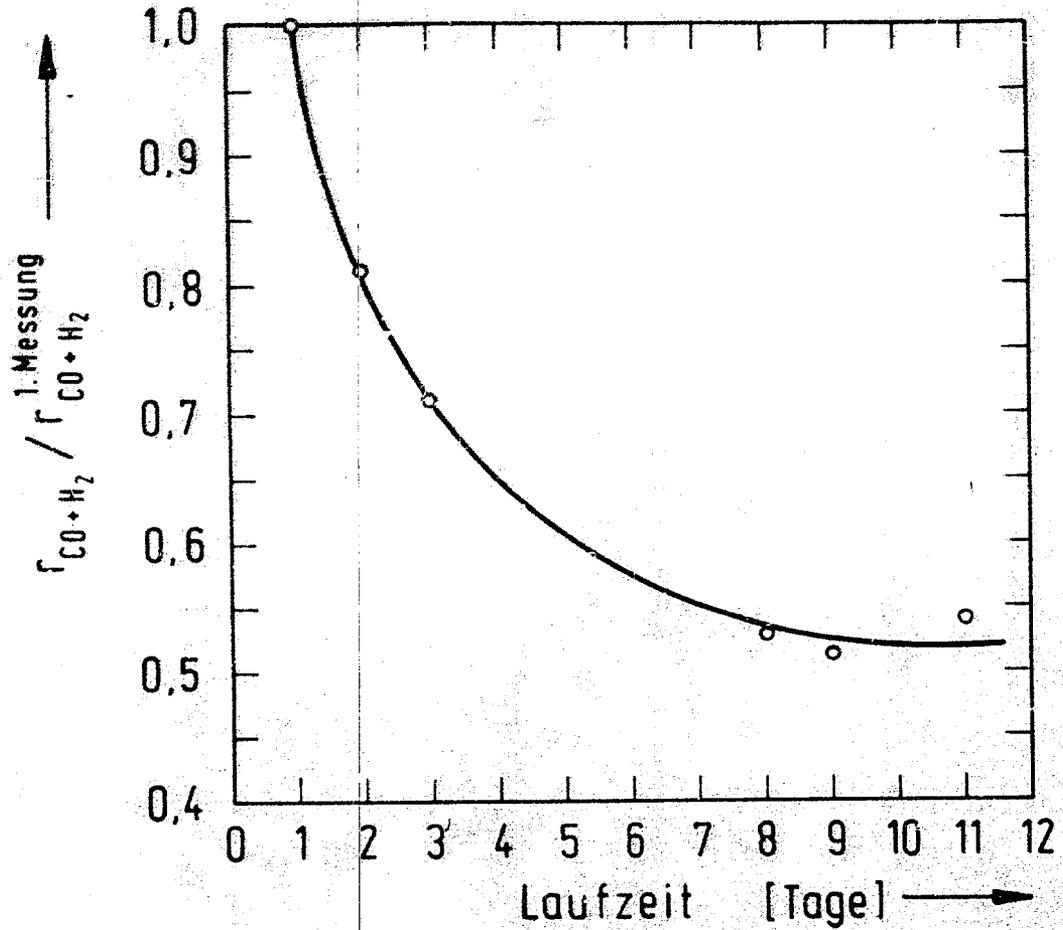


Abb. 20. Synthesestabilität des MnFe-Katalysators im Flüssigphasereaktor, Laufzeit nach Einstellung von $P_{gesamt} = 3,7 \text{ MPa}$, $T = 543 \text{ K}$, $(CO/H_2)_{Frischgas} = 1,5$ (Synthesebedingungen siehe Anhang II, Messungen Nr. 47 - 52).

Bei konstant gehaltener Synthesegas-Verweilzeit nimmt die Synthesegas-Umsetzungsgeschwindigkeit bis zu einem Synthesedruck von etwa 3,5 MPa stark zu (Abb. 21). Oberhalb dieses Wertes wird wie im Festbettreaktor mit zunehmendem Synthesegasdruck eine annähernd konstante Synthesegas-Umsetzungsgeschwindigkeit und ein Absinken der Kohlenmonoxid-Umsetzungsgeschwindigkeit zu Kohlendioxid beobachtet.

Überraschenderweise werden mit dem Flüssigphasereaktor größere Umsetzungs- und Bildungsgeschwindigkeiten als mit dem gradientenlos betriebenen Festbettreaktor erzielt (Tab. 11). Da bei den eingestellten niedrigen Synthesetemperaturen keine Hemmung des Stofftransportes auftritt (siehe Kapitel 6.3.1), ist anzunehmen, daß der Grund für diese Aktivitätsänderung in der unterschiedlichen Behandlung der verwendeten Katalysatoren zu suchen ist. Vermutlich wird durch das Pressen des Katalysators zu mechanisch stabilen Pellets die Fläche verringert, an der im syntheseaktiven Zustand die katalytische Reaktion abläuft.

Die im Festbettreaktor und im gerührten Suspensionsreaktor erhaltenen Produktmischungen weisen ähnliche Zusammensetzungen auf. Die aus Tab. 11 hervorgehenden kleinen Selektivitätsunterschiede gestatten in Anbetracht der nicht völlig übereinstimmenden Synthesebedingungen keine weitergehende Interpretation. Am Flüssigphasereaktor wird wie am Festbettreaktor bei Druckerhöhung eine Abnahme der Produktanteile der kurzkettigen Olefine beobachtet, wenn die Verweilzeit des Reaktionsgases im Reaktor konstant gehalten wird (Abb. 22). Die Selektivität, mit der wasserlösliche Alkohole und gasförmige Paraffine entstehen, nimmt durch die Anhebung des Synthesedruckes zu.

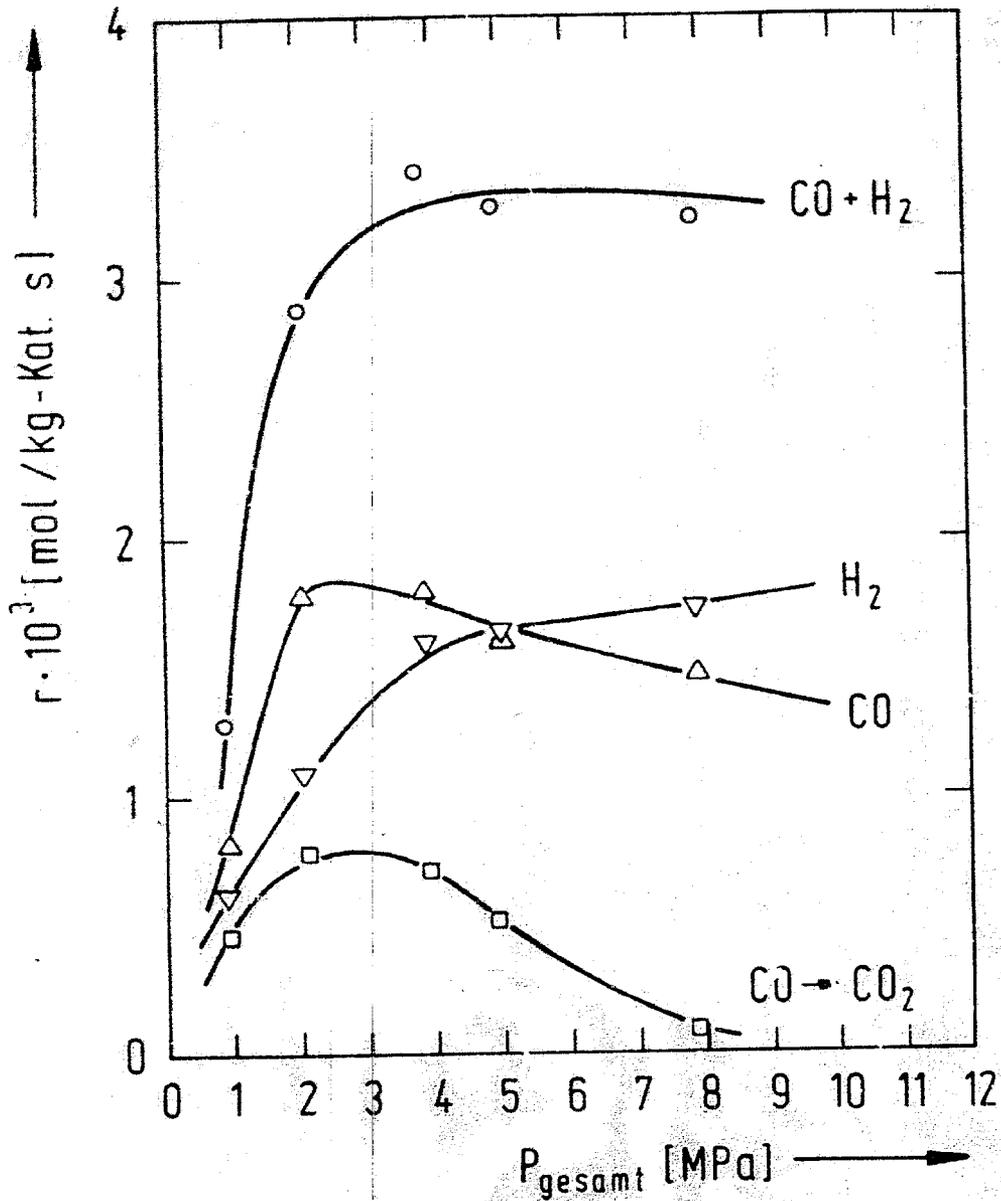


Abb. 21. Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Synthesedruck bei Syntheseführung im Flüssigphasereaktor, $T \approx 543$ K, $(\text{CO}/\text{H}_2)_{\text{Frischgas}} \approx 1,5$ (Synthesebedingungen siehe Anhang II, Messungen 45, 46, 52, 53 und 54).

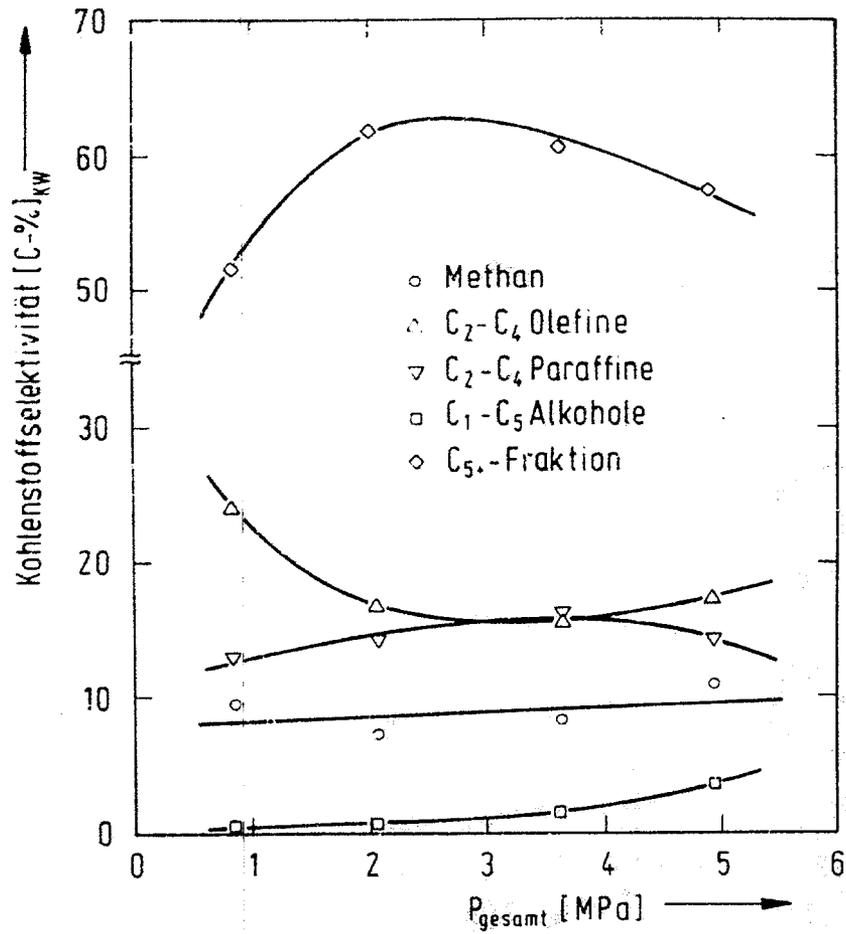


Abb. 22. Selektivität des MnFe-Katalysators in Abhängigkeit vom Synthesedruck bei Reaktionsführung im Flüssigphasereaktor, T 543 K (Synthesebedingungen siehe Anhang II, Messungen Nr. 45, 46, 49 und 53).

Tab. 11. Vergleich der im Festbettreaktor und im Suspensionsreaktor erzielten Syntheseresultate.

Reaktor		Festbett	Suspensionsphase
Messung Nr.		32	53
Temperatur	[K]	542	543
Gesamtdruck	[MPa]	5,1	5,0
Raumgeschwindigkeit	[h ⁻¹]	1160	930
Partialdrücke im Reaktor	[MPa]		
H ₂		17,7	11,4
CO		24,8	26,3
Umsätze	[%]		
H ₂		23	43
CO		15	25
Gesamte Laufzeit des Katalysators	[Tage]	22	25
Reaktionsgeschwindigkeiten · 10 ⁵ [mol kg-Kat. ⁻¹ s ⁻¹]			
H ₂		138,1	164,3
CO		104,6	163,3
CO ₂		23,0	51,7
CO zu Kohlenwasserstoffen		81,6	111,6
C-Selektivität [C-%]gesamt			
CH ₄		9,3	7,3
C ₂ -C ₄ Olefine		11,1	12
C ₂ -C ₄ Paraffine		14,2	9,6
C ₅₊ -Fraktion		42,9	38,9

Die am Flüssigphasereaktor erhaltene Verteilung des Kohlenstoffes in den C-Zahlfraktionen C_1 bis C_8 läßt sich durch eine Anderson-Verteilung darstellen (Abb. 23). Die Wachstumswahrscheinlichkeit hängt im untersuchten C-Zahlbereich nur unwesentlich vom Synthesedruck ab und liegt im Bereich

$$0,65 \leq \alpha \leq 0,73$$

Kohlenwasserstoffe mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen wurden nicht berücksichtigt, da sich diese während des Synthesebetriebs in erheblichem Umfange in der Suspensionsphase akkumulierten.

6.2 Einfluß der Reaktionsprodukte Wasser und Kohlendioxid auf die Aktivität des Mangar-Eisen-Katalysators

Untersuchungen über den Einfluß von Wasser auf die Kinetik der Fischer-Tropsch-Synthese an Eisen-Katalysatoren sind von Brötz und Rottig <48>, von Tram <49> sowie von Anderson, Karn und Schultz <45> durchgeführt worden. Diese Autoren beobachteten eine Verlangsamung der Synthesegas-Umsetzungsgeschwindigkeit, wenn dem Frischgas Wasser beigemischt wird.

Trotzdem läßt sich bei der Syntheseführung an Eisen-Katalysatoren durch die Beimischung von Wasser zum Frischgas dann ein wirtschaftlicher Vorteil erzielen, wenn sehr kohlenoxidreiche Synthesegase, wie sie z.B. am Shell-Koppers-Vergaser erhalten werden ($CO/H_2 > 2$), zur Umsetzung gebracht werden sollen <4>. Bei der Verfahrensführung ist darauf zu achten, daß soviel Wasser in den Reaktor eingespeist wird, daß das CO/H_2 -Verhältnis unter Einbe-

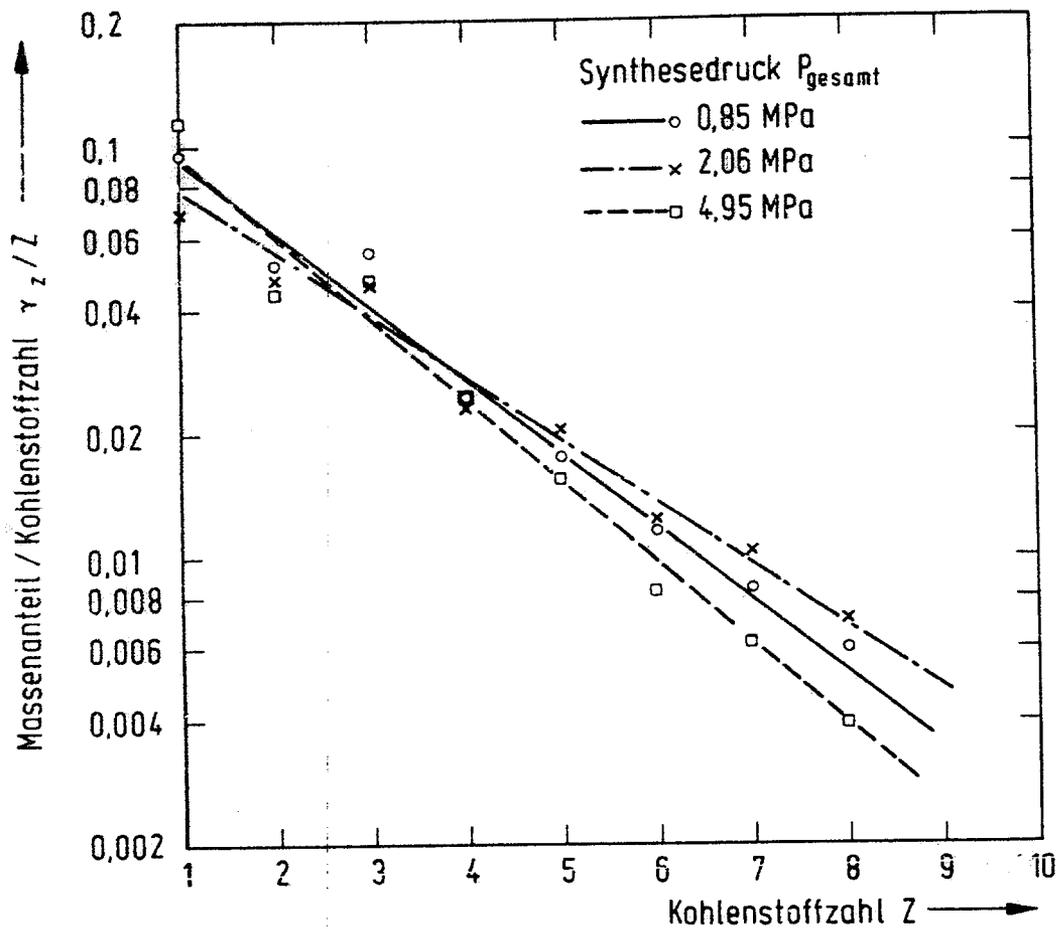


Abb. 23. Produktverteilung nach Anderson bei Syntheseführung im Flüssigphasereaktor, $T = 543 \text{ K}$,
 $(\text{CO}/\text{H}_2)_{\text{Frischgas}} = 1,5$ (Synthesebedingungen siehe Anhang II, Messungen Nr. 45, 46 und 53).

ziehung der im Reaktor ablaufenden Konvertierung dem Verbrauchsverhältnis des Katalysators entspricht. Bei Überschreitung einer bestimmten Wasserkonzentration fällt die Aktivität der untersuchten Eisen-Katalysatoren erheblich ab. Kölbel zeigte, daß diese Schwelle bei der Umsetzung von Mischungen aus Kohlenmonoxid, Wasserdampf und Stickstoff an Eisen-Katalysatoren bei einem $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis von 2,15 liegt. Wird dieser Wert unterschritten, entstehen aus den syntheseaktiven Phasen inaktive Oxide <96>.

Um zu untersuchen, ob die Wirkung von Wasser auf das Katalysatorsystem Mangan-Eisen und auf Eisen-Katalysatoren ähnlich ist, wurden in einem integral betriebenen Festbettreaktor Messungen mit Kohlenmonoxid und Wasser als Reaktionspartner durchgeführt (Tab. 12).

Bei einem Kohlenmonoxid/Wasser-Verhältnis von 2,8 wurde bei einer Raumgeschwindigkeit von 51 h^{-1} ein Kohlenmonoxidumsatz von 64 % und eine vollständige Umsetzung des eingesetzten Wassers erzielt (Tab. 12).

Nach der Verringerung des Kohlenmonoxid/Wasser-Verhältnisses auf 2,1 sank die Aktivität des Mangan-Eisen-Katalysators für die Bildung von Kohlenwasserstoffen innerhalb von 60 Stunden auf Null ab. Die Umsetzung des Wassers zu Wasserstoff lief dabei ungestört weiter, und das Produktgasgemisch enthielt über 10 Vol.-% Wasserstoff. Erst nach einer weiteren Abnahme des Kohlenmonoxid/Wasser-Verhältnisses wurde das eingespeiste Wasser nicht mehr vollständig umgesetzt.

Bei Reduzierung der Wasseranteils im Frischgas erlangte der Kontakt auch nach mehreren Synthesetagen nicht seine ursprüngliche Syntheseaktivität zurück.

Tab. 12. Bedingungen und Ergebnisse der Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasser, Syntheseführung im integral betriebenen Festbettreaktor.

$(\text{CO}/\text{H}_2\text{O})$ Frischgas		2,8	2,1
Messung Nr.		55	56
Temperatur [K]		553	553
Gesamtdruck [MPa]		1,3	1,5
Raumgeschwindigkeit [h^{-1}]		51	52
Zusammensetzung Frischgas [Vol.-%]			
CO		31,9	30,8
H ₂ O		11,3	15
Zusammensetzung Endgas [Vol.-%]			
H ₂		6,1	10,3
CO		12,9	19,3
H ₂ O		0	0
CO ₂		16,9	12,4
Gesamte Laufzeit des Katalysators [Tage]		19	26
CO-Umsatz [%]		64	42
Kohlenwasserstoffausbeute [$\text{kg}/\text{m}_\text{N}^3$ Synthesegas]		0,10	0

Diese Resultate machen deutlich, daß Mangan-Eisen-Katalysatoren in Bezug auf die Wirkung von Wasserdampf ein ähnliches Verhalten aufweisen wie Eisen-Katalysatoren. Wasser wirkt zwar als Inhibitor, es führt aber nur dann zu einem drastischen Aktivitätsverlust, wenn bei einer sehr geringen Wasserstoffkonzentration ein CO/H₂O-Verhältnis von etwa 2,1 unterschritten wird.

Die Wirkung von Kohlendioxid auf die Aktivität des Mangan-Eisen-Katalysators wurde im gradientenlosen Festbettreaktor untersucht. Die in Tab. 13 dargestellten Ergebnisse dieser Messungen zeigen, daß Kohlendioxid die Kohlenwasserstoff-Bildungsreaktion inhibiert. Durch die Zugabe von Kohlendioxid zum Frischgas (Messung 18) wurde eine Verringerung der Synthesegas-Umsetzungsgeschwindigkeit und insbesondere der Kohlenwasserstoff-Bildungsgeschwindigkeit hervorgerufen. Bei erneuter Beaufschlagung mit kohlendioxidfreiem Synthesegas (Messung 19) gewann der Kontakt innerhalb von 5 Tagen zumindest teilweise seine ursprüngliche Aktivität zurück.

Eine Vergleich des nach

$$K_{\text{Rektorausgang}} = \frac{x_{\text{CO}_2} \cdot x_{\text{H}_2}}{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (37)$$

berechneten Quotienten der Endgaskonzentrationen von Wasserstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasser mit der Gleichgewichtskonstante der Konvertierungsreaktion

$$K_{\text{Gl}} = e^{-\frac{\Delta G_{\text{T}}^{\circ}}{R \cdot T}} \quad (38)$$

Tab. 13. Inhibierung der Syntheseaktivität des MnFe-Katalysators durch Kohlendioxid.

CO ₂ -Anteil des Frischgases [Vol.-%]	0	15,6	0
Messung Nr.	17	18	19
Temperatur [K]	524	523	523
Gesamtdruck [MPa]	5,1	5,0	5,0
Raumgeschwindigkeit [h ⁻¹]	619	573	615
Zusammensetzung Endgas [Vol.-%]			
H ₂	37	36,3	38,0
CO	35,5	36,2	36,1
CO ₂	1,8	18,2	1,3
Umsätze [%]			
H ₂	19	16	16
CO	17	13	14
Gesamt Laufzeit des Katalysators [Tage]	34	36	40
Reaktionsgeschwindigkeiten · 10 ⁵ [mol kg-Kat. ⁻¹ s ⁻¹]			
H ₂	58,4	43,2	50,7
CO	49,7	29,1	41,4
CO ₂	12	9,9	9,1
CO zu Kohlenwasserstoffen	37,7	19,2	32,3

zeigt (siehe Tab. 14), daß die Kohlendioxid-Konzentration im Produktgas bei weiterer Annäherung an den Gleichgewichtszustand deutlich über den untersuchten Konzentrationsbereich ansteigen kann. Die Aktivität des Mangan-Eisen-Katalysators dürfte dann noch weiter als bei Messung 18 absinken. Im Gleichgewicht werden bei Berücksichtigung der wichtigsten Simultanreaktionen der Fischer-Tropsch-Synthese bei einer Synthesetemperatur von 543 K im Produktgas 32 Vol.-% Kohlendioxid und 44 Vol.-% Wasser erhalten (CO/H_2 im Frischgas = 1) <65>.

Tab. 14. Annäherung der Konvertierungsreaktion an das thermodynamische Gleichgewicht; (Synthesebedingungen siehe Tab. 13)

Messung	$K_{\text{Reaktor-}} = \frac{x_{\text{CO}_2} \cdot x_{\text{H}_2}}{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}}$ ausgang	$K_{\text{Gl}} = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}_T}{R \cdot T}}$
17 ($\text{CO} + \text{H}_2$ im Frischgas)	0,9	85
18 ($\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CO}_2$ im Frischgas)	9,1	87

6.3 Kinetik der Fischer-Tropsch-Synthese bei Anwendung des Mangan-Eisen-Katalysators

6.3.1 Untersuchungen zum Einfluß des Stofftransportes

Eine Aussage über die Mikrokinetik der Fischer-Tropsch-Synthese läßt sich anhand experimentell ermittelter Reaktionsgeschwindigkeitsdaten nur dann ableiten, wenn der Stofftransport aus der Gasphase an die aktiven Zentren im Katalysator so schnell erfolgt, daß es dort nicht durch die chemische Umwandlung zu einer Verarmung an Reaktanden kommt. In diesem Zusammenhang gewinnt die Wahl geeigneter Bedingungen bei der Durchführung der Messungen an Bedeutung. Entscheidend wird das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten des Stofftransportes und der chemischen Reaktion durch die Synthesetemperatur geprägt. Gantz konnte nachweisen, daß die Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an einem gesinterten Mangan-Eisen-Katalysator bei einer Temperatur von 528 K und einem Druck von ca. 0,5 MPa ($\text{CO} + \text{H}_2$) reaktionskontrolliert abläuft <46>.

6.3.1.1 Filmdiffusion

Der Einfluß, den die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktanden Wasserstoff und Kohlenmonoxid durch die adhärente laminare Schicht des Katalysators auf den Ablauf der Fischer-Tropsch-Synthese ausübt, wurde nach der in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Methode durch Variation der Rührerdrehzahl der Turbine im Berty-Reaktor und damit der Strömungsgeschwindigkeit des Gases in der Katalysator-schüttung untersucht. Wenn die Reaktion durch Filmdiffusion kontrolliert wird, sollte sich dabei die gemessene Brutto-Reaktionsgeschwindigkeit ändern. Die in Tabelle 15 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, daß sich die Rührerdrehzahl weder auf die Umsetzungs-

Tab. 13. Einfluß der Rührerdrehzahl auf die Syntheser-
 esultate bei Synteseführung im gradientenlosen
 Kreislaufreaktor.

Rührerdrehzahl [UPM]	1210	2160	2750
Messung Nr.	42	40	41
Temperatur [K]	545	544	544
Gesamtdruck [MPa]	9,3	9,0	9,0
Raumgeschwindigkeit [h ⁻¹]	900	870	860
Zusammensetzung Endgas [Vol.-%]			
H ₂	37,0	36,8	36,8
CO	45,1	44,9	44,9
Umsätze [%]			
H ₂	28	29	29
CO	17	18	18
Gesamte Laufzeit des Katalysators [Tage]	21	19	21
Umsatzgeschwindigkeiten · 10 ⁵ [mol kg-Kat. ⁻¹ s ⁻¹]			
H ₂	86,7	89,4	88,0
CO	135,7	136,0	134,1
C-Selektivität [C-%] gesamt			
CH ₄	9,6	9,1	9,2
C ₂ -C ₄ Olefine	14,7	12,4	13,8
C ₂ -C ₄ Paraffine	16,9	16,0	16,0

geschwindigkeiten noch auf die Bildungsgeschwindigkeit des Methans auswirkt. Sowohl im Mitteldruckbereich bis 9 MPa als auch bei den von Gantz untersuchten niedrigen Synthesedrücken tritt keine Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Filmdiffusion auf.

6.3.1.2 Porendiffusion

Eine Möglichkeit, um den Einfluß des Stofftransportes auf die chemische Reaktionsgeschwindigkeit im Inneren eines porösen Katalysators zu charakterisieren, ist die Berechnung der Kennzahl von Weisz und Prater <83>. Im Falle der Fischer-Tropsch-Reaktion sind hierzu eine Reihe von vereinfachenden Annahmen zu treffen. Für die Umsetzung des im Vergleich zum Wasserstoff langsam diffundierenden Kohlenmonoxids wird ein Geschwindigkeitsansatz der Form

$$r_{\text{CO}} = k \cdot P_{\text{H}_2} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg-Kat.} \cdot \text{s}} \right] \quad (39)$$

angewendet <46>. Unter der Voraussetzung, daß die Umsetzung im Inneren des Katalysators isotherm verläuft, lautet damit die Kennzahl von Weisz und Prater:

$$\phi = \frac{[r_{\text{CO}}]_{\text{gemessen}} \cdot L^2 \cdot \rho}{D_{\text{eff}} \cdot C_{\text{H}_2}} \quad [-] \quad (40)$$

Wenn die Geschwindigkeit der betrachteten Umsetzung durch die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion kontrolliert wird, gilt:

$$\phi < 1 \quad (41)$$

Die Berechnung dieser Kennziffer für einen Kohlenmonoxid-Partialdruck von 1 MPa und einer Reaktionstemperatur von 523 K ist im Anhang IV angegeben. $L(m)$ ist die charakteristische Länge und ρ ($kg\ m^{-3}$) ist die scheinbare Dichte der Katalysatorpreßlinge. Als Konzentration C_{CO} ($mol\ m^{-3}$) wird die Löslichkeit des Reaktanden Kohlenmonoxid eingesetzt, wobei angenommen wird, daß die Poren des Katalysators vollständig mit flüssigen Kohlenwasserstoffen gefüllt sind und die Reaktanden direkt aus der Flüssigphase heraus reagieren. Der Diffusionskoeffizient D ($m^2\ s^{-1}$) des Kohlenmonoxids in einem reinen Kohlenwasserstoff läßt sich nach der Gleichung von Wilke und Chang (97) abschätzen. Anderson fand bei Untersuchungen an einem Eisen-Schmelzkatalysator, daß der effektive Diffusionskoeffizient bei einem mittleren Radius der Poren von 1110 nm etwa 5 - 50 % des Diffusionskoeffizienten in der freien Flüssigkeit beträgt. Für den Mangan-Eisen-Katalysator, dessen mittlerer Porenradius etwa 1310 nm beträgt (siehe Abb. 24), wird der anhand der Wilke-Chang-Gleichung berechnete Wert für D daher mit einem Faktor von 0,25 multipliziert:

$$D_{eff} = 8,5 \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{s}$$

Das Ergebnis der Berechnung

$$\phi = 8,7 \cdot 10^{-2}$$

zeigt, daß unter den getroffenen Annahmen keine Hemmung der chemischen Reaktion durch Stofftransporteinflüsse vorliegt. Wenn angenommen wird, daß ein Teil der Reaktanden durch gasgefüllte Poren diffundiert, fällt das Ergebnis dieser Betrachtung noch deutlicher aus, da der effektive Diffusionskoeffizient dann um den Faktor 100 bis

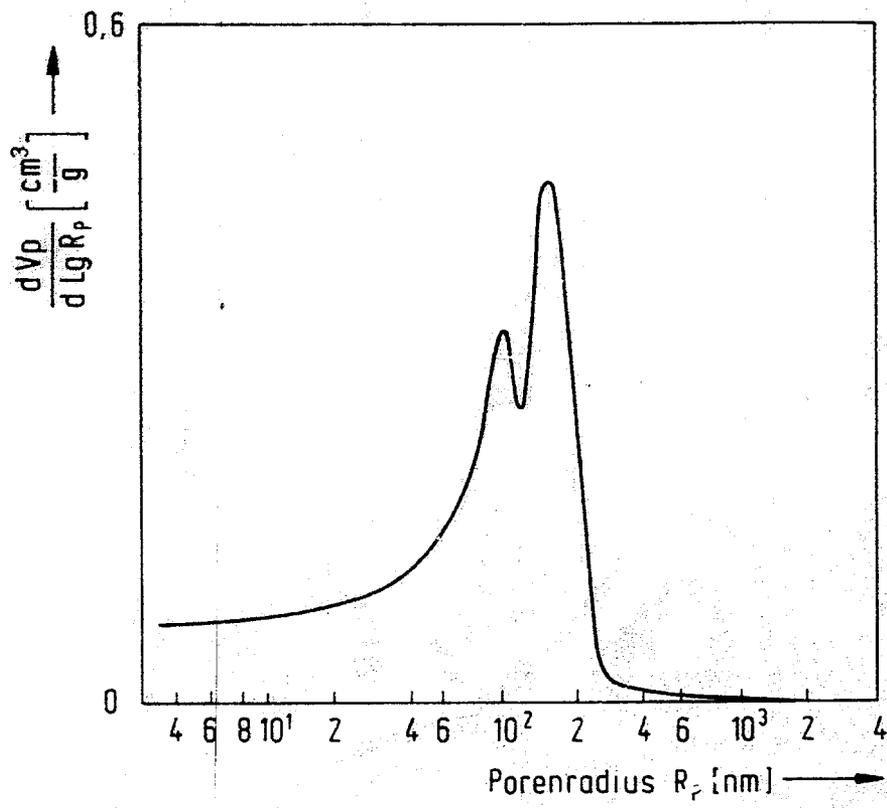


Abb. 24. Porenradienverteilung im Katalysatorgrünkorn (Hg- porosimetrie).

1000 größer ist als der hier zugrunde gelegte Diffusionskoeffizient. In diesem Fall dürfte im Druckbereich bis 9 MPa auch nicht ins Gewicht fallen, daß die Diffusionsgeschwindigkeit bei Gasphasendiffusion mit zunehmendem Druck abnimmt ($D_i = k/P_i$). Da der Transport der Reaktanden jedoch vermutlich durch eine flüssige Phase erfolgt, kann davon ausgegangen werden, daß der Diffusionskoeffizient des Kohlenmonoxids nur wenig vom Druck abhängt <97>.

Auch auf der Grundlage experimenteller Ergebnisse konnte der Nachweis geführt werden, daß am untersuchten Reaktionssystem keine Begrenzung der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion durch Transportvorgänge auftritt. Folgende Katalysatoren wurden für diese Untersuchungen angewendet:

- a) gepreßte Katalysatorwürfel mit einer mittleren Kantenlänge von $2,5 \cdot 10^{-3}$ m
- b) gepreßte Katalysatorwürfel mit einer mittleren Kantenlänge von $5 \cdot 10^{-3}$ m

Die Anwendung von Katalysatoren mit kleinerer Kantenlänge war im Berty-Kreislaufreaktor nicht möglich, da das Zwischenkornvolumen schnell mit festen Syntheseprodukten ausgefüllt und die Kreislaufströmung im Reaktor blockiert wurde. Die Ergebnisse der Messungen (siehe Tab. 16) zeigen, daß bei einem Synthesedruck von 1,5 MPa weder die Synthesegas-Umsetzungsgeschwindigkeit noch die Methanbildungsgeschwindigkeit von der Größe der verwendeten Katalysatorpreßlinge abhängt. Zusammen mit den oben beschriebenen Ergebnissen der theoretischen Analyse kann daher das Auftreten einer Hemmung der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion durch Porendiffusion zumindest bei den hier betrachteten Synthesebedingungen ausgeschlossen werden.

Tab. 16. Einfluß der charakteristischen Abmessung des MnFe-Katalysators auf die Reaktionsgeschwindigkeiten.

Charakteristische Abmessung des Katalysators [m]	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Messung Nr.	10	20
Temperatur [K]	545	546
Gesamtdruck [MPa]	1,7	1,5
Raumgeschwindigkeit [h ⁻¹]	377	351
Zusammensetzung Endgas [Vol.-%]		
H ₂	19,0	18,3
CO	26,5	26,0
Umsätze [%]		
H ₂	32	33
CO	28	31
Gesamte Laufzeit des Katalysators [Tage]	35	9
Umsetzungsgeschwindigkeiten $\cdot 10^5$ [mol kg-Kat. ⁻¹ s ⁻¹]		
H ₂	36,2	36,0
CO	41,4	46,6
C-Selektivität [C-%] _{gesamt}		
CH ₄	5,9	5,8
C ₂ -C ₄ Olefine	14,8	15,8
C ₂ -C ₄ Paraffine	11,4	12,6