

### 6.3.2 Kinetische Analyse

Als Grundlage der folgenden Betrachtung wurden in mehreren Syntheseläufen am Mangan-Eisen-Katalysator kinetische Messungen vorgenommen (siehe Anhang III). Zur Interpretation der bei mittleren Umsätzen gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten werden die in Tabelle 17 zusammengestellten Geschwindigkeitsgleichungen herangezogen. Als unabhängige Variablen werden in allen Beziehungen die Partialdrücke der Reaktionsteilnehmer in der freien Gasphase eingesetzt, obwohl davon auszugehen ist, daß die gasförmigen Edukte und Produkte in kondensierten Produkten gelöst werden (siehe Kapitel 2.4). Wie experimentelle Untersuchungen über die Löslichkeiten von Gasen in flüssigen Kohlenwasserstoffen zeigten <100>, sind die Löslichkeiten von Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Wasserdampf und Kohlendioxid bei den Bedingungen der Synthesen vom Druck annähernd linear abhängig. Es ist daher anzunehmen, daß auch die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer im Inneren des Mangan-Eisen-Katalysators den Partialdrücken proportional sind.

Außer den bereits in der Literaturübersicht erwähnten Ansätzen 1, 2 und 5 werden zwei für die Synthesegasumsetzung an Ruthenium-Katalysatoren hergeleitete kinetische Korrelationen berücksichtigt (98). Beide Zeitgesetze beruhen auf einem erweiterten Carbid-Mechanismus und werden erhalten, wenn angenommen wird, daß entweder die Kohlenmonoxid-Dissoziation (Modell 3) oder die Hydrierung des an der Katalysatoroberfläche gebundenen Kohlenstoffs (Modell 4) die Geschwindigkeit der gesamten Reaktion bestimmt.

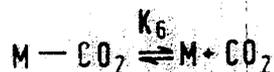
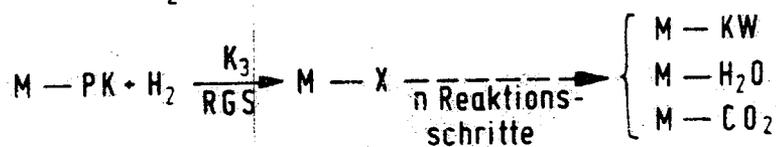
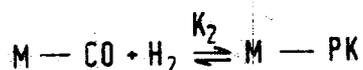
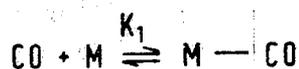
Modell 5 wurde von Deckwer und Mitarbeitern auf der Grundlage des Enol-Mechanismus und unter Berücksichtigung von Wasser und Kohlendioxid als chemisorbierte Spezies aufgestellt <51>. Da durch diese Erweiterung im Vergleich

Tab. 17. Kinetische Ansätze

Kinetischer Ansatz	$r_{\text{CO}+\text{H}_2}$ [mol kg-Kat. <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	Autoren
1	$\frac{a \cdot P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}} + b \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$	<8,50>
2	$\frac{a \cdot P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{H}_2\text{O}} + b \cdot P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}}}$	<51,53>
3	$\frac{a \cdot P_{\text{CO}}}{(1 + b \cdot P_{\text{CO}})^2}$	<98>
4	$\frac{a \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}{(1 + b \cdot P_{\text{CO}})^2}$	<98>
5	$\frac{a \cdot P_{\text{H}_2}}{1 + b \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}}} + c \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}}$	<51> *
6	$\frac{a \cdot P_{\text{H}_2}}{1 + b \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}}} + c \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}}}}$	

\* mit Konzentrationen  $c_{\text{H}_2}$ ,  $c_{\text{CO}}$ ,  $c_{\text{H}_2\text{O}}$  und  $c_{\text{CO}_2}$  als unabhängige Variablen.

zu den anderen Zeitgesetzen eine Konstante mehr ermittelt werden muß, gibt eine Einstufung der betrachteten Korrelationen nach der erreichten Anpassungsgüte an die gemessenen Synthesedaten nur bedingt Aufschluß über die physikalische Relevanz der zugrundeliegenden mechanistischen Annahmen. Ausgehend von der Tatsache, daß sich die Reaktionsprodukte der Fischer-Tropsch-Synthese in erheblichem Maße auf die Zusammensetzung und die Struktur des verwendeten Katalysators sowie auf die verfügbare freie Oberfläche auswirken, wurde der von Satterfield und Huff abgeleitete kinetische Ansatz 2 <53> so erweitert, daß neben der bereits berücksichtigten Adsorption von Wasser auch eine Bedeckung der Katalysatoroberfläche durch Kohlendioxid eingesetzt wird. Die Ableitung (siehe Anhang V) fußt demnach auf folgender Vorstellung über den Ablauf der Fischer-Tropsch-Synthese:



M : Adsorptionszentrum an der Katalysatoroberfläche

PK : Primärkomplex

RGS: Reaktionsgeschwindigkeitsbestimmender Schritt

Abb. 25. Vereinfachter Mechanismus mit Berücksichtigung von Kohlendioxid als zusätzlich sorbierte Produktspezies.

Ausdrücklich wird in diesem Formalismus darauf verzichtet, den Primärkomplex näher zu charakterisieren, da sich die chemische Struktur der an der Katalysatoroberfläche gebundenen Intermediatstufen anhand makroskopischer Umsatzdaten nicht herleiten läßt.

Die Optimierung der Parameter in den kinetischen Beziehungen 1 bis 6 erfolgte mit Hilfe eines Marquardt-Verfahrens <99> zur nichtlinearen Regression für jeweils einheitliche Temperaturen und Gesamtdrucke der Synthese (523 K, 1,8 MPa, 5 MPa und 9 MPa). Die Güte der Anpassung der experimentellen Werte  $r_i$  durch die Modellansätze läßt sich durch den Quadranten des Korrelationskoeffizienten, dem sogenannten Bestimmtheitsmaß  $B_r$ , charakterisieren <101,102>:

$$B_r = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (r_i - \hat{r}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})^2} \quad (42)$$

Hierbei ist  $\hat{r}_i$  der Näherungswert für die Reaktionsgeschwindigkeit und  $\bar{r}$  ist der Mittelwert aller gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Beurteilung nichtlinearer Regressionsmodelle anhand des nach Glg. 42 definierten Gütemaßes stellt eine heuristische Näherung dar <101>. Je kleiner  $B_r$  ist, desto schlechter wird die Kinetik der Synthesegasumsetzung beschrieben, wobei

$$0 \leq B_r \leq 1 \quad (43)$$

gilt.

Die in Tab. 18 zusammengefaßten Ergebnisse dieser Berechnung zeigen, daß die Güte der Anpassung besser wird, wenn die Reaktionsprodukte Wasser und Kohlendioxid in der Kinetik berücksichtigt werden. Es kann jedoch weder auf der Grundlage der Basis-Modelle 1 und 2 noch auf der Grundlage der erweiterten Modelle 5 und 6 eine Entscheidung getroffen werden, nach welchem Mechanismus die Reaktion tatsächlich abläuft. Die Fehlerquadratsummen  $\sum (r_i - \bar{r}_i)^2$  nehmen mit ansteigendem Synthesedruck zu. In den Abb. 26a-b werden den Reaktionsgeschwindigkeiten, die mit dem in dieser Arbeit abgeleiteten Geschwindigkeitsansatz (Modell 6) errechnet wurden, die gemessenen Werte gegenübergestellt.

Tab. 18. Anpassung der Meßwerte (Kinetische Daten siehe Anhang III) durch die kinetischen Ansätze 1 - 6.

Kinetische Meßreihe bei $P_{\text{gesamt}}$ [MPa]	1,8	5,0	9,0
Kinetischer Ansatz	Bestimmtheitsmaß $B_r$		
1	0,9136	0,6954	0,7810
2	0,9290	0,5805	0,6557
3	0,0638	0,2916	0,3067
4	0,8845	0,7655	0,8227
5	0,9603	0,7935	0,8361
6	0,9565	0,7925	0,8639

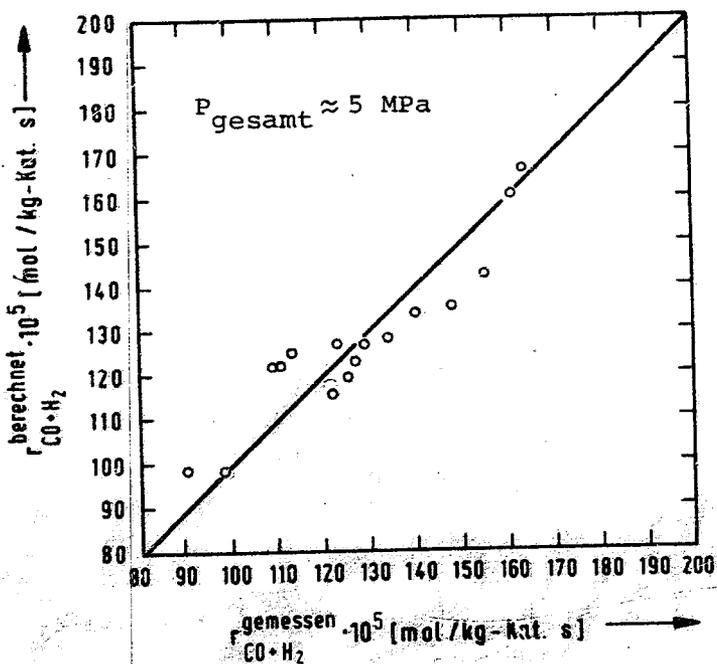
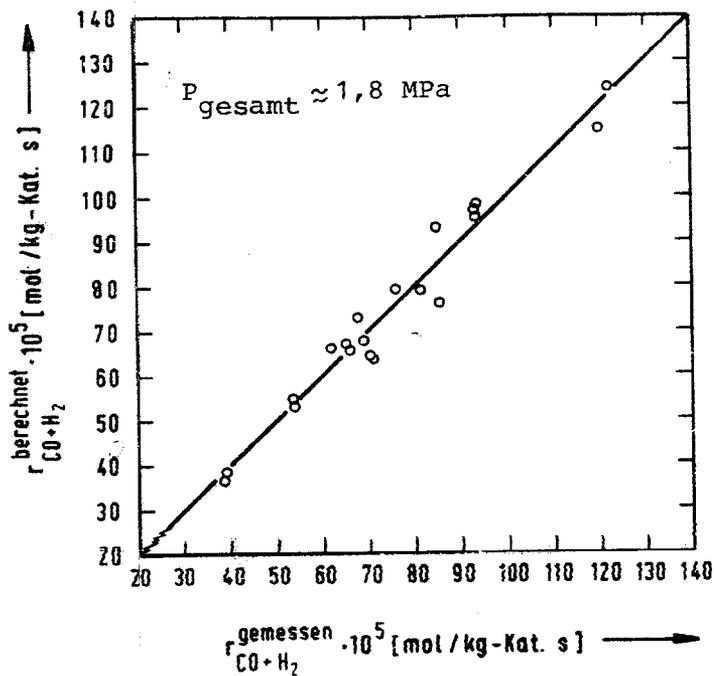


Abb. 26a-b. Vergleich der gemessenen mit den über das Modell 6 berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten (kinetische Daten siehe Anhang III).

Die berechneten Werte der kinetischen Konstanten hängen deutlich vom Gesamtdruck ab (siehe Tab. 19). Ungewöhnlich ist, daß sich bei 5 und 9 MPa negative Werte für die Konstanten in den Modellansätzen 5 und 6 ergeben. Deckwer und Mitarbeiter, die ähnliche Ergebnisse bei ihren Untersuchungen an suspendierten Mangan-Eisen-Katalysatoren fanden, vermuten, daß eine Wechselwirkung aktiver Zentren mit Kohlendioxid zu einer Schwächung der Wasseradsorption an das Katalysatormetall führt <52>.

Der in signifikanter Weise erbrachte Nachweis einer inhibierenden Wirkung von Kohlendioxid auf die Umsetzungsgeschwindigkeit (Kapitel 6.2.2) legt jedoch eher die Vermutung nahe, daß die vorgeschlagenen Korrelationen - insbesondere im Mitteldruckbereich - zwar eine Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten im Rahmen der Meßgenauigkeit zulassen, aber den tatsächlichen Reaktionsverlauf nur in ungenügender Weise wiedergeben. Unberücksichtigt bleibt bei der Erweiterung der kinetischen Basis-Ansätze um die Reaktionsprodukte Wasser und Kohlendioxid, daß die chemische Zusammensetzung des verwendeten Fischer-Tropsch-Katalysators wahrscheinlich in erheblichem Umfang von den Konzentrationen dieser oxidierend wirkenden Verbindungen beeinflusst wird.

Die Anwendung der Langmuir-Isotherme zur Beschreibung der Adsorption stellt lediglich eine Approximation dar, da die Katalysatoroberfläche in Wirklichkeit nicht homogen ist (siehe Kapitel 2.3.4). Die Ableitung von kinetischen Korrelationen, die all diesen verwickelten Zusammenhängen Rechnung tragen, wäre vielleicht möglich, würde aber die Zahl der empirisch zu bestimmenden Konstanten derart steigern, daß sich die physikalische Relevanz der zugrundeliegenden mechanistischen Annahmen auf der Basis

Tab. 19. Parameter der kinetischen Ansätze bei einer Synthesetemperatur von 523 K in Abhängigkeit vom Synthese-Gesamtdruck (kinetische Daten siehe Anhang III)

Meßreihe	$P_{\text{gesamt}}$ [MPa]	1,5	5,0	9,0
Kinetischer Ansatz	Kinetische Konstanten			
1	$a \left[ \frac{\text{mol}}{\text{kg s MPa}} \right]$	$125 \cdot 10^{-6}$	$79 \cdot 10^{-6}$	$57 \cdot 10^{-6}$
	$b [-]$	2,1	3,8	7,2
2	$a \left[ \frac{\text{mol}}{\text{kg s MPa}^2} \right]$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
	$b [\text{MPa}^{-1}]$	$39 \cdot 10^{-3}$	$54 \cdot 10^{-3}$	$46 \cdot 10^{-3}$
3	$a \left[ \frac{\text{mol}}{\text{kg s MPa}} \right]$	$469 \cdot 10^{-6}$	$267 \cdot 10^{-6}$	$85 \cdot 10^{-6}$
	$b [\text{MPa}^{-1}]$	$153 \cdot 10^{-3}$	$49 \cdot 10^{-3}$	$14 \cdot 10^{-3}$
4	$a \left[ \frac{\text{mol}}{\text{kg s MPa}^2} \right]$	$50 \cdot 10^{-6}$	$23 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
	$b [\text{MPa}^{-1}]$	$108 \cdot 10^{-3}$	$79 \cdot 10^{-3}$	$11 \cdot 10^{-3}$
5	$a \left[ \frac{\text{mol}}{\text{kg s MPa}} \right]$	$132 \cdot 10^{-6}$	$40,4 \cdot 10^{-6}$	$53 \cdot 10^{-6}$
	$b [-]$	0,58	10	9,3
	$c [-]$	1,59	-7,0	-8,0
6	$a \left[ \frac{\text{mol}}{\text{kg s MPa}} \right]$	$135 \cdot 10^{-6}$	$95 \cdot 10^{-6}$	$51 \cdot 10^{-6}$
	$b [\text{MPa}]$	21,9	291	420
	$c [\text{MPa}]$	4,3	-211	-467

experimenteller Umsatzdaten kaum mehr nachweisen ließe. Mit einem mittleren Fehler von unter 10 % sind die erweiterten Geschwindigkeitsansätze jedoch für die Durchführung reaktionstechnischer Berechnungen ausreichend. Deckwer et al. zeigten, daß sich die Gültigkeit des Ansatzes 5 bei Durchführung der Fischer-Tropsch-Synthese im gerührten Suspensionsphasenreaktor auch auf den Bereich hoher Umsätze erstreckt <51>.

### 6.3.3 Temperaturabhängigkeit der Synthesegas-Umsetzungsgeschwindigkeit

Nach vollständiger Stabilisierung des Mangan-Eisen-Katalysators wurde die Synthesetemperatur im Bereich von 505 bis 542 K variiert und die Reaktionsgeschwindigkeit des Synthesegases ermittelt. In Abb. 27 sind die bei Synthesedrücken von 1,8 und 5 MPa und annähernd konstant gehaltenen Wasserstoffkonzentrationen bestimmten kinetischen Daten nach der Beziehung von Arrhenius dargestellt. Durch lineare Regression wurden die Aktivierungsenergien berechnet. Sie betragen 94,8-121 kJ mol<sup>-1</sup> und liegen damit in einem für Eisen-Katalysatoren typischen Bereich.

Die Temperaturabhängigkeit der Konstanten im Geschwindigkeitsansatz Nr. 6 läßt sich ebenfalls mit Hilfe eines Exponentialansatzes darstellen (Tab. 20).

Tab. 20. Temperaturabhängigkeit der Konstanten im Modellansatz Nr. 6, Werte für E in  $K_i = K_i^0 \cdot e^{-E/RT}$  mit  $K_i = a, b$  und  $c$  ( $P_{\text{gesamt}} = 1,7 - 1,9$  MPa).

Konstante	E [kJ/mol]
a	72,6
b	161,5
c	0,5

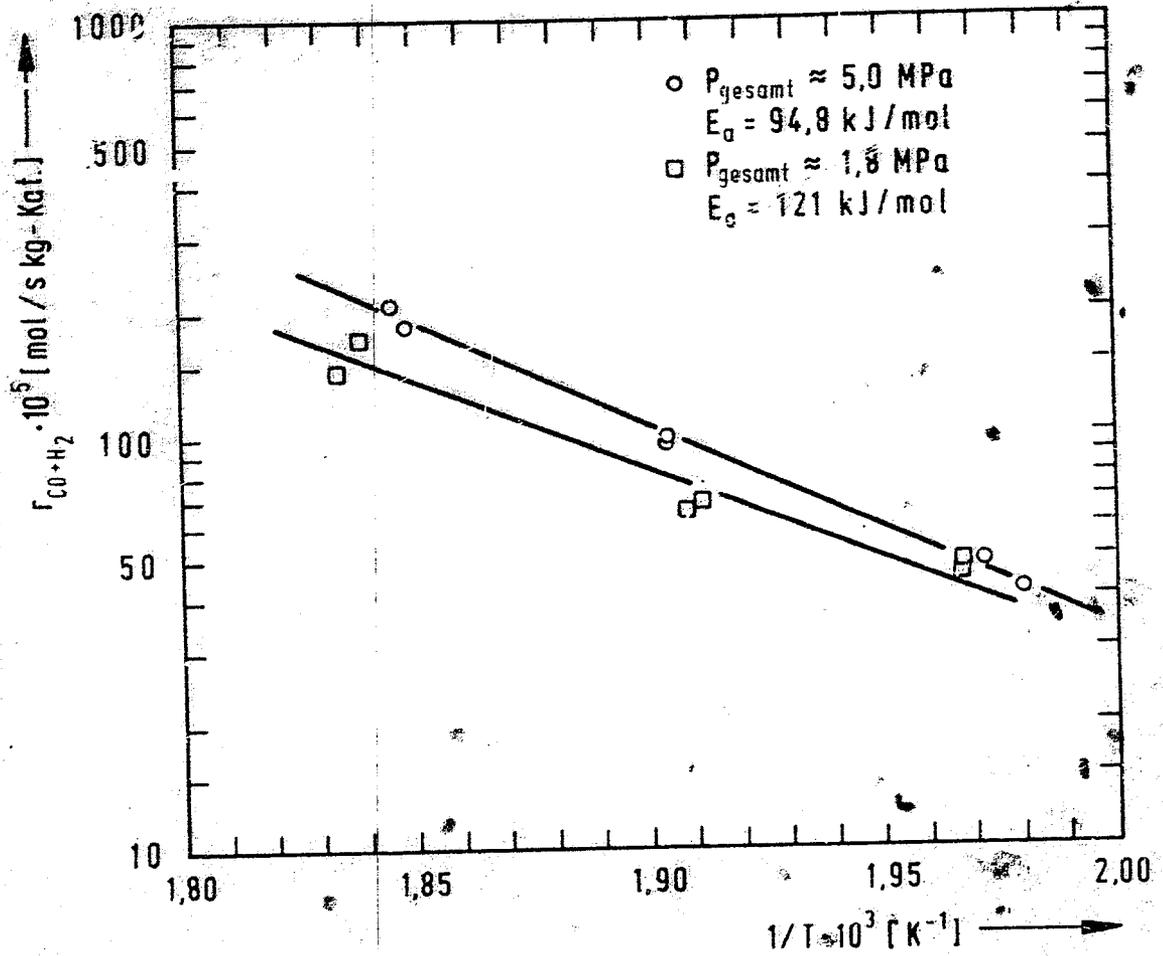


Abb. 27. Arrhenius-Diagramm für den Temperaturbereich 505 - 542 K,  $P_{\text{H}_2} = \text{konst.}$  (Synthesebedingungen siehe Anhang II, Messungen Nr. 7-9, 11, 12, 26, 27 und 29 - 32).

Auch bei dieser Interpretation der gemessenen Temperaturabhängigkeit liegt die Aktivierungsenergie des als geschwindigkeitsbestimmend angenommenen Schrittes -der Hydrierung des Primärkomplexes- im erwarteten Bereich. Aus der Temperaturabhängigkeit der Konstanten  $b$  und  $c$  (Tab. 20) wird ersichtlich, daß die Adsorptionskonstante des Reaktionsproduktes Wasser mit zunehmender Temperatur im Vergleich zu den anderen Adsorptionskonstanten sehr stark ansteigt. Daraus wäre bei Annahme idealer Adsorptionsverhältnisse zu folgern, daß das Reaktionsprodukt Wasser bei höheren Temperaturen stärker an das Katalysatormetall gebunden wird. Tatsächlich muß die beobachtete Temperaturabhängigkeit wahrscheinlich auch auf eine Verschiebung der Umwandelungsgleichgewichte der unterschiedlichen Katalysatorphasen zurückgeführt werden.

Die für Modell 6 ermittelten kinetischen Parameter sind eng an den in dieser Arbeit untersuchten Katalysatortyp gebunden. Sollte für die technische Realisierung einer Mitteldrucksynthese die Anwendung eines Mangan-Eisen-Katalysators in Betracht gezogen werden, der durch elektronische und strukturelle Promotoren modifiziert wurde, können größere Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten auftreten.

#### 6.4 Technische Aussichten der Mitteldrucksynthese an selektiven Mangan-Eisen-Katalysatoren

Für die industrielle Praxis dürften neben technischen Aspekten in erster Linie wirtschaftliche Erwägungen von Bedeutung sein. Zur Erzielung eines möglichst günstigen Verhältnisses zwischen Kosten und Erträgen sollten bei einer technisch-wirtschaftlichen Optimierung folgende Punkte Beachtung finden:

a) Durch die Anhebung des Synthesedruckes nimmt sowohl bei der Syntheseführung im Festbett- als auch im Flüssigphasenreaktor die Synthesegas-Umsetzungsgeschwindigkeit am Mangan-Eisen-Katalysator im unteren untersuchten Druckbereich zu. Oberhalb eines Druckes von 4 bis 5 MPa wird keine wesentliche Verbesserung der Umsetzungsleistung des Katalysators erzielt. Bei hohen Drücken verlangsamt sich aber die Geschwindigkeit, mit der die Konvertierungsreaktion abläuft. Da dies zu einer Verringerung des  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnisses führt, sind Drücke über 5 MPa nicht vorteilhaft für die Umsetzung kohlenoxidreicher Synthesegase, wie sie in den neu entwickelten Kohlevergasern erzeugt werden.

Ohne auf das Problem einer wirtschaftlichen Bewertung der bei der Synthese entstehenden Kuppelprodukte weiter einzugehen, kann zuerst angenommen werden, daß die Erlössituation einer mit einem Mangan-Eisen-Katalysator betriebenen Fischer-Tropsch-Anlage primär durch die Produktion kurzkettiger Olefine bestimmt wird. Bei der Festlegung des Synthesedruckes ist daher zu berücksichtigen, daß der Anteil der  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$ -Olefine an den insgesamt gebildeten Kohlenwasserstoffen mit zunehmendem Druck leicht abnimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der Kohlenmonoxid im Festbett- und im Blasensäulenreaktor

zu  $C_2-C_4$ -Alkenen umgesetzt wird, ist in Abhängigkeit vom Synthesedruck und bei konstanter Verweilzeit des Synthesegases in Abb. 28 dargestellt. Eine maximale Bildungsrate bezüglich  $C_2-C_4$ -Olefine wird bei einem Synthesedruck zwischen 3 und 4 MPa erzielt.

b) Einige Kohlevergaser erzeugen Synthesegase mit  $CO/H_2$ -Verhältnissen über 2, die an Mangan-Eisen-Katalysatoren auch dann nicht ohne zusätzliche Maßnahmen zur Umsetzung gebracht werden können, wenn die Synthese in einem Flüssigphasereaktor erfolgt. Umlängst konnte gezeigt werden, daß sich die Fischer-Tropsch-Synthese an einem Eisen-Katalysator mit derartigen Synthesegasen durchführen läßt, wenn dem Gas am Reaktoreingang eine gewisse Menge Wasserdampf zugemischt wird <4>. In Anlehnung an die Kölbel-Engelhardt-Synthese entsteht hierbei in einer der eigentlichen Kohlenwasserstoffbildung vorgelagerten Wasserspaltungsreaktion Wasserstoff. Diese Verfahrensweise kann auch bei der Syntheseführung am Mangan-Eisen-Katalysator angewendet werden, so daß sich die Vorteile dieses Katalysators auch dann realisieren lassen, wenn das kohlenoxidreiche Synthesegas z.B. eines Shell-Koppers-Vergasers ( $CO/H_2$ -Verhältnis=2,5) zur Umsetzung gebracht wird.

c) Das Syntheseprodukt Kohlendioxid inhibiert die am Mangan-Eisen-Katalysator durchgeführte Kohlenwasserstoffsynthese. Um diesen nachteiligen Einfluß auszuschalten, sollte die Synthesegasumsetzung in mehreren Teilschritten erfolgen, wobei in jeder Synthesestufe nur ein Teilumsatz eingestellt werden würde. Anstatt das Synthesegas, wie z.B. in den Sasol-Anlagen, in mehreren parallelen Reaktoren zur Umsetzung zu bringen, wäre hierzu unter Umständen eine Hintereinanderschaltung der Reaktoren mit zwischengeschalteter Produktgewinnung vorzusehen.

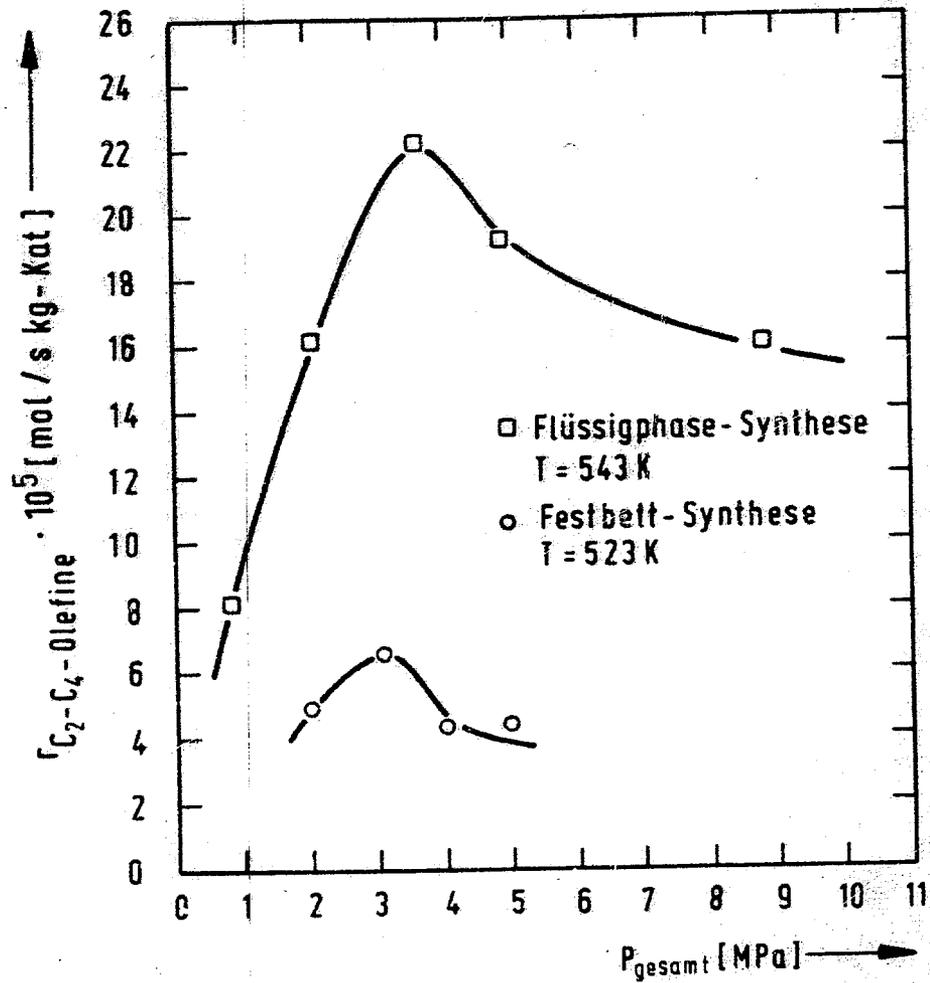


Abb. 28. Abhängigkeit der Synthesegas-Umsetzungsgeschwindigkeit zu C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Olefinen vom Synthesegesamtdruck.

Bei einer derartigen Verfahrensführung würde sich in jeder Reaktionsstufe nur eine geringe Kohlendioxidkonzentration einstellen. Eine Inhibierung der Kohlenwasserstoff-Bildungsreaktion könnte so weitgehend vermieden werden.

d) Die Fischer-Tropsch-Synthese ist sowohl durch eine hohe Aktivierungsenergie als auch durch eine hohe Reaktionsenthalpie gekennzeichnet und daher reaktionstechnisch schwer beherrschbar. Durch die Erhöhung der spezifischen Katalysatorleistung bei angehobenem Synthesedruck steigt die aus dem Reaktionssystem abzuführende Reaktionswärme und die Reaktion wird kritischer. Da die Kühlfläche im Reaktor nicht beliebig vergrößert werden kann, muß nach anderen Möglichkeiten der sicheren Reaktionsdurchführung gesucht werden. Vorteilhaft ist die Syntheseführung im Flüssigphasereaktor, da über die Flüssigphase mehr Wärme als über die Gasphase abgeführt werden kann. Die Einstellung einer niedrigeren Kühlmitteltemperatur kann die Reaktorstabilität negativ beeinflussen und muß daher durch ergänzende Maßnahmen unterstützt werden, wie z.B. dem Einbau zusätzlicher Regelungseinrichtungen oder der Kreislaufführung des Synthesegases.

## 7 Zusammenfassung

Die Syntheseigenschaften eines in kontinuierlicher Verfahrensweise hergestellten trägerfreien und nicht promotierten Mangan-Eisen-Katalysators wurden bei der Umsetzung kohlenoxidreicher Synthesegase ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 1-1,7$ ) im Druckbereich von 0,85 bis 9,4 MPa untersucht. Die Durchführung der Messungen erfolgte an einem gradientenlosen Festbettreaktor mit innerem Synthesegaskreislauf und einem gerührten Suspensionsphasenreaktor.

In beiden Reaktortypen wurden erst nach 8 bis 12 Synthesetagen konstante Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen. Die Messungen erstreckten sich über Zeiträume von jeweils ein bis zwei Monaten.

Bis zu einem Druck von 4 bis 5 MPa steigt die Synthesegas-Umsetzungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Druck sowohl im Festbett- als auch im Flüssigphasenreaktor an. Bei noch höheren Drücken ist die Aktivität des Mangan-Eisen-Katalysators dagegen weitgehend unabhängig vom eingestellten Synthesedruck und die Umsetzungsgeschwindigkeit des Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid sinkt mit ansteigendem Druck. Der Anteil der  $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkene an den insgesamt gebildeten Kohlenwasserstoffen nimmt mit höher werdendem Synthesedruck ab.

Das Syntheseprodukt Kohlendioxid inhibiert die Synthesegasumsetzung. Bei Zusatz von 18,2 Vol.-% Kohlendioxid zum Eduktgas sank die Synthesegas-Umsetzungsgeschwindigkeit bei konstant gehaltenen Wasserstoff- und Kohlenmonoxidkonzentrationen um etwa 32 % ab. Synthesegase mit sehr hohen  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnissen ( $\text{CO}/\text{H}_2 > 2$ ) lassen sich am Mangan-Eisen-Katalysator zur Umsetzung bringen, wenn

zusätzlich Wasser in die Reaktion eingesetzt und über die Konvertierungsreaktion Wasserstoff gebildet wird. In Bezug auf die Syntheseaktivität zeigt der Mangan-Eisen-Katalysator dabei ein für Eisen-Katalysatoren typisches Verhalten.

Die Kinetik der Synthesegasumsetzung am Mangan-Eisen-Katalysator wurde im gradientenlosen Festbettreaktor untersucht. Bei den eingestellten Synthesebedingungen haben Stofftransportwiderstände keinen Einfluß auf den Ablauf der Reaktion. Am besten werden die im Druckbereich von 1,8 bis 9,4 MPa erhaltenen Geschwindigkeitsdaten durch solche kinetische Ansätze beschrieben, bei deren Herleitung die Bedeckung der Katalysatoroberfläche durch die Reaktionsprodukte Wasser und Kohlenmonoxid berücksichtigt wurde.

## 8 Literaturverzeichnis

- <1> H. Schulz und J. H. Cronjé: "Kohle, Fischer-Tropsch-Synthese". In: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 14, 4. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1977.
- <2> "Kohlenoxid-Hydrierung". In: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 9, 3. Aufl. Urban & Schwarzenberg, München 1957.
- <3> H. Kölbel und M. Ralek: "Fischer-Tropsch-Synthese". In: J. Falbe (Hrsg.): Chemierohstoffe aus Kohle. Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- <4> B. Schmidt, Dissertation, Technische Universität Berlin 1985.
- <5> H. D. Schilling, B. Bonn und U. Krauß: Kohlevergasung. Verlag Glückauf GmbH, Essen 1981.
- <6> K. Müller: "Kinetik der Fischer-Tropsch-Synthese im Mitteldruckbereich". Vortrag vor dem Dechema-Arbeitsausschuß Heterogene Katalyse, München 3. 2. 1984.
- <7> H. H. Storch, N. Golubic und R. B. Anderson: The Fischer-Synthesis and Related Synthesis. John Wiley, New York 1951.
- <8> R. B. Anderson. In: P. H. Emmet. (ed): Catalysis, Vol. 4. Van Nostrand Reinhold, Princeton, New Jersey 1956.
- <9> H. Kölbel: "Die Fischer-Tropsch-Synthese". In: K. Winnacker und L. Küchler (Hrsg.): Chemische Technologie, Bd. 3. Carl Hanser Verlag, München 1959.

- <10> R. B. Anderson: The Fischer-Tropsch-Synthesis.  
Academic Press, San Diego 1984.
- <11> H. Tramm, Erdöl Kohle 12 (1959) 347.
- <12> H. Kölbel und M. Ralek, Chem. Ind. XXXI (1979) 700.
- <13> M. Dry, Hydrocarbon Processing August (1982) 121.
- <14> P. C. Keith, Oil Gas. J. 45 (1946) 102.
- <15> H. Pichler, Brennstoff-Chem. 30 (1949) 105.
- <16> J. R. Joiner und J. J. Kovach, Energy Progress Vol. 2  
(1982) 66.
- <17> J. C. Hoogendoorn, Hydrocarbon Processing  
May (1982) 34.
- <18> F. Fischer, Brennstoff-Chem. 11 (1930) 500.
- <19> F. Fischer, O. Roelen und W. Feist, Brennstoff-Chem. 13  
(1932) 461.
- <20> H. Kölbel und M. Ralek, Catal. Rev.-Sci. Eng. 21  
(1980) 225.
- <21> W.-D. Deckwer, Y. Serpemen, M. Ralek und B. Schmidt,  
Chem. Eng. Sci. 36 (1981) 765.
- <22> W.-D. Deckwer, Y. Serpemen, M. Ralek und B. Schmidt,  
Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 21 (1982) 222.
- <23> W.-D. Deckwer, Y. Louisi, A. Zaidi und M. Ralek,  
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 19 (1980) 699.

- <24> F. H. Franke, Chem.-Ing.-Tech. 50 (1978) 917.
- <25> A. Linke und E. V. Vogt, Chem.-Ing.-Tech. 52 (1980) 742.
- <26> E. Nitschke und J. Keller, Chemie-Technik, 9. Jahrgang (1980) 121.
- <27> B. Cornils, W. Konkol, P. Ruprecht, J. Langhoff und R. Dürrfeld, Erdöl Kohle 35 (1982) 304.
- <28> H. Teggens und H. Jüntgen, Erdöl Kohle 37 (1984) 163.
- <29> K. Müller, W.-D. Deckwer und M. Ralek:  
"Fischer-Tropsch-Synthese on polyfunctional Manganese/Iron-Pentasil Zeolite Catalysts".  
In: P. A. Jacobs et al. (ed.): Metal Microstructures in Zeolites. Elsevier Amsterdam 1982.
- <30> M. Ralek, K. Müller und W.-D. Deckwer: "Die Fischer-Tropsch-Synthese an polyfunktionellen Mangan/Eisen-Katalysatoren". In : Projektleitung Rohstoffforschung Kernforschungsanlage Jülich GmbH (Hrsg.): C -Chemie. Bundesminister für Forschung und Technologie 1982.
- <31> H. Nguyen-Ngoc, K. Müller und M. Ralek: "Liquid Phase Synthesis of Aromates and Isomers on Polyfunctional Zeolitic Catalyst Mixtures".  
In: P. A. Jacobs et al. (ed.): Structure and Reactivity of Modified Zeolites. Elsevier, Amsterdam 1984.
- <32> H. Nguyen-Ngoc, K. Müller, M. Ralek, Chem.-Ing.-Tech. 56 (1984) 619.

- <33> W. O. Haag: Vortrag am Institut für Technische Chemie,  
Technische Universität Berlin, 14. 10. 1983. Report DOE,  
contract No. DE-AC22-80PL 30022, Oktober 1983.
- <34> B. Schmidt, S. Winter und M. Ralek, Chem.-Ing.-Tech.  
56 (1984) 922.
- <35> C. K. Rofer-Deporter, Chem. Rev. 81 (1981) 447.
- <36> F. Fischer und H. Tropsch, Brennstoff-Chem. 22  
(1926) 97.
- <37> H. Kölbel und F. Engelhardt, Chem.-Ing.-Tech. 22  
(1950) 97.
- <38> H. Pichler, Adv. Catal. 4 (1952) 271.
- <39> P. Biolen und W. M. H. Sachtler, Adv. Catal. 30  
(1981) 165.
- <40> H. Pichler und H. Schulz, Chem.-Ing.-Tech. 42  
(1970) 1162.
- <41> H. Schulz und A. Zein El Deen, Fuel Process. Technol. 1  
(1977) 45.
- <42> W. M. Sachtler, Chem.-Ing.-Tech. 54 (1982) 901.
- <43> O. A. Hougen und K. M. Watson, Ind. Eng. Chem. 35  
(1943) 529.
- <44> K. Yang und O. A. Hougen, Chem. Eng. Prog. 46  
(1950) 149.

- <45> R. B. Anderson, F. S. Karn und J. F. Shultz: Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis on Iron Catalysts. Bulletin 614, Bureau of Mines 1964.
- <46> U. Gantz, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1980.
- <47> G. Bub, M. Baerns, B. Büssemeier und C. Frohning, Chem. Eng. Sci. 35 (1980) 348.
- <48> W. Brötz und W. Rottig, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 56 (1952) 896.
- <49> H. Tramm, Chem.-Ing.-Tech. 24 (1952) 237.
- <50> M. E. Dry, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 15 (1976) 282.
- <51> H. Nettelhoff, R. Kokuun, S. Ledakowicz und W.-D. Deckwer, Chem.-Ing.-Tech. 56 (1984) 638.
- <52> S. Ledakowicz, R. Kokuun und W.-D. Deckwer, Chem.-Ing.-Tech., zur Veröffentlichung eingereicht.
- <53> G. A. Huff und C. N. Satterfield, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 23 (1984) 696.
- <54> H. Hammer, Dissertation, Technische Universität Berlin 1959.
- <55> H. Kölbel und H. Hammer, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 64 (1960) 224.

- <56> A. Zein El Deen, J. Jacobs und M. Baerns,  
5th International Symposium on Chemical Reaction  
Engineering Houston, 26 ACS 1978.
- <57> M. E. Dry, T. Shingles und L. J. Boshoff,  
J. Catal. 25 (1972) 99.
- <58> L. König und J. Gaube, Chem.-Ing.-Tech. 55  
(1983) 14.
- <59> M. E. Dry: "The Fischer-Tropsch-Synthesis".  
In: J. R. Anderson und M. Boudart (eds.):  
Catalysis: Science and Technology, Vol.1,  
Springer Verlag, New York 1981.
- <60> G. Sudheimer, Dissertation, Technische Hochschule  
Darmstadt 1982.
- <61> M. A. Vanice, J. Catal. 37 (1975) 462.
- <62> D. F. Ollis und M. A. Vannice, J. Catal. 38  
(1975) 514.
- <63> G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Angew. Chemie  
38 (1976) 144.
- <64> R. B. Anderson, C.-B. Lee und J.-C. Machiels,  
Can. J. Chem. Eng. 54 (1976) 590.
- <65> K. D. Tillmetz, Chem.-Ing.-Tech. 48 (1976) 1065.
- <66> H. Schulz, Erdöl Kohle 30 (1977) 123.
- <67> R. B. Anderson, B. Seligman, J. F. Shultz, R. Kelly  
und M. A. Elliot, Ind. Eng. Chem. 44 (1952) 391.

- <68> C. C. Hall, D. Gall und S. L. Smith, J. Inst. Petr. 38 (1952) 845.
- <69> S. Friedman und M. D. Schlesinger, Tests of Iron Catalysts at Pressures up to 103 Atmospheres, Anhang zu <33>.
- <70> H. Kölbel und K. D. Tillmetz, Belg. Pat. S37628.
- <71> K. Ofori-Okai, Diplomarbeit, Institut für Technische Chemie, Technische Universität Berlin 1977.
- <72> H.-J. Lehmann, Dissertation, Technische Universität Berlin 1981.
- <73> J. Pawlowski, Chem.-Ing.-Tech. 34 (1962) 628.
- <74> J. Selig, Dissertation, Technische Universität Berlin 1978
- <75> H. W. Pennline, M. F. Zarochak, R. E. Tischer und R. R. Schehl, Paper No. 14C, AIChE Meeting Philadelphia 1984.
- <76> R. A. Diffenbach, D. J. Fauth und R. R. Schehl, Paper No. 40b, AIChE Meeting, Detroit 1981.
- <77> C. N. Satterfield und H. G. Stenger, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 23 (1984) 26.
- <78> H. Gökcebay, Dissertation, Universität Karlsruhe 1982.
- <79> W. Podestà, Diplomarbeit, Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg 1976.

- <80> N. K. Jaggi, L. H. Schwartz, J. B. Butt, H. Papp und M. Baerns, Appl. Cat. 13 (1985) 347.
- <81> Bulletin 3821, Information des Reaktor-Herstellers, Autoclave Engineers 1981.
- <82> C. G. Hill: Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design. John Wiley , New York 1977.
- <83> O. Levenspiel: Chemical Reaction Engineering. John Wiley , New York 1972.
- <84> J. M. Berty, Chem. Ing. Progr. 70 (1974) 78.
- <85> J. A. Mahoney, J. Catal. 32 (1974) 247.
- <86> B. Egerer, U. Hoffmann, und H. Hofmann, Verfahrenstechnik 12 (1978) 150.
- <87> A. Löwe, Verfahrenstechnik 12 (1978) 379.
- <88> H. Hofmann und U. Hoffman, Verfahrenstechnik 12 (1978) 381.
- <89> S. Winter, private Mitteilung.
- <90> E. Leibnitz und H. G. Struppe: Handbuch der Gas-Chromatographie. Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- <91> H. Nguyen-Ngoc, Dissertation, Technische Universität Berlin 83.
- <92> R. G. Ackmann, Gas Chromatog. 2 (1964) 173.
- <93> R. Kaiser: Chromatographie in der Gasphase, Band 3. Bibliogr. Institut, Mannheim 1969.

- <94> L. Rohrschneider: "Gas-Chromatographie".  
In: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie,  
Bd. 4, 4. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- <95> E. Weingärtner, Erdöl und Kohle 8 (1955) 864.
- <96> H. Kölbel und F. Engelhardt, Erdöl und Kohle  
5 (1952) 1.
- <97> R. C. Reid und T. K. Sherwood: The Properties of  
Gases and Liquids -Their Estimation and Correlation-.  
McGraw Hill, London 1966.
- <98> R. S. Dixit, Dissertation, Illinois Institute of  
Technology, Chicago 1980.
- <99> E. J. Henley und E. M. Rosen: Material and Energy  
Balance Computations. John Wiley, New York 1969.
- <100> S. Peter und M. Weinert, Z. physikal. Chemie  
5 (1955) 114.
- <101> K. Kockelkorn, private Mitteilung.
- <102> C. Daniel und F. S. Wood: Fitting Equations to  
Data. John Wiley, New York 1980.
- <103> K. Stephan und K. Lucas: Viscosity of Dense Fluids.  
Plenum Press, New York 1979.