

### Anhang III Kinetische Synthesedaten

Die Messungen erfolgten in drei Syntheseläufen. Bei jedem Syntheselauf wurde ein konstanter Synthesegesamtdruck eingestellt. Die Partialdrücke der Reaktanden Wasserstoff und Kohlenmonoxid wurden variiert. Bei allen Messungen betrug die Synthesetemperatur etwa 523 K. Zur Durchführung der nichtlinearen Regression werden aus den primären Synthesedaten die Partialdrücke von Wasserstoff ( $P_{H_2}$ ), Kohlenmonoxid ( $P_{CO}$ ), Kohlendioxid ( $P_{CO_2}$ ) und Wasser ( $P_{H_2O}$ ) sowie die Reaktionsgeschwindigkeiten von Wasserstoff ( $r_{H_2}$ ) und Kohlenmonoxid ( $r_{CO}$ ) berechnet. Bei den eingestellten Synthesebedingungen wurden Umsätze zwischen 10 und 50 % (bezogen auf Einzelkomponenten) erreicht.

Reaktionsgeschwindigkeiten bei P<sub>gesamt</sub> ≈ 18 bar

T	P <sub>H<sub>2</sub></sub>	P <sub>CO</sub>	P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	r <sub>H<sub>2</sub></sub>	r <sub>CO</sub>
[°C]	[bar]	[bar]	[bar]	[bar]	$\left[ \frac{\text{mol}}{\text{kg-Kat.s}} \right]$	$\left[ \frac{\text{mol}}{\text{kg-Kat.s}} \right]$
250.00	6.44	7.35	.53	.79	.314E-03	.310E-03
251.00	6.57	7.44	.55	.93	.327E-03	.330E-03
251.00	6.33	8.25	.59	1.04	.439E-03	.351E-03
251.00	7.07	8.06	.60	1.05	.334E-03	.346E-03
251.00	7.50	8.58	.18	.42	.446E-03	.399E-03
251.00	7.70	8.74	.18	.51	.475E-03	.456E-03
251.00	5.31	5.82	.25	1.01	.257E-03	.280E-03
251.00	5.21	5.83	.25	1.01	.262E-03	.277E-03
251.00	4.12	2.97	.17	.66	.191E-03	.196E-03
251.00	4.25	3.06	.17	.67	.196E-03	.200E-03
251.00	5.90	6.77	.33	.55	.362E-03	.338E-03
251.00	5.93	6.70	.33	.59	.354E-03	.356E-03
250.00	10.52	4.02	.72	.95	.505E-03	.424E-03
250.00	10.51	4.07	.71	.91	.519E-03	.415E-03
250.00	10.41	4.69	.43	.33	.730E-03	.472E-03
249.00	10.95	5.03	.42	.35	.715E-03	.510E-03
249.00	6.76	7.86	.31	.31	.407E-03	.358E-03
250.00	6.77	7.83	.31	.30	.418E-03	.389E-03
250.00	6.55	7.61	.31	.31	.460E-03	.393E-03
250.00	6.47	7.59	.49	.80	.358E-03	.336E-03
251.00	6.20	7.31	.49	.85	.359E-03	.352E-03
251.00	6.33	7.37	.50	.81	.329E-03	.330E-03

Reaktionsgeschwindigkeiten bei P<sub>gesamt</sub> ≈ 50 bar

T [°C]	P <sub>H<sub>2</sub></sub> [bar]	P <sub>CO</sub> [bar]	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> [bar]	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub> [bar]	r <sub>H<sub>2</sub></sub> [ $\frac{\text{mol}}{\text{kg-Kat. s}}$ ]	r <sub>CO</sub> [ $\frac{\text{mol}}{\text{kg-Kat. s}}$ ]
252.00	17.83	24.69	1.21	.88	.709E-03	.561E-03
252.00	18.19	25.28	1.16	.83	.695E-03	.536E-03
251.00	17.48	23.37	.73	.44	.761E-03	.577E-03
252.00	18.78	25.10	.75	.45	.864E-03	.681E-03
252.00	18.71	25.29	.70	.42	.649E-03	.456E-03
252.00	12.44	8.31	.61	.75	.549E-03	.436E-03
252.00	12.17	8.05	.69	.84	.503E-03	.406E-03
252.00	14.14	9.61	.28	.28	.713E-03	.503E-03
252.00	13.52	9.30	.30	.30	.726E-03	.477E-03
252.00	24.61	17.72	.85	.34	.100E-02	.634E-03
252.00	23.88	17.22	.85	.37	.966E-03	.642E-03
252.00	23.26	16.75	1.46	.85	.881E-03	.598E-03
252.00	23.38	16.83	1.45	.79	.829E-03	.572E-03
252.00	17.04	17.97	.65	.39	.785E-03	.470E-03
252.00	17.65	18.77	.65	.40	.795E-03	.493E-03
252.00	17.88	24.74	1.02	.66	.652E-03	.483E-03
252.00	18.10	25.06	1.18	.75	.636E-03	.461E-03
252.00	18.14	25.19	1.15	.71	.626E-03	.487E-03

Reaktionsgeschwindigkeiten bei  $P_{\text{gesamt}} \approx 90 \text{ bar}$

T	$P_{\text{H}_2}$	$P_{\text{CO}}$	$P_{\text{CO}_2}$	$P_{\text{H}_2\text{O}}$	$r_{\text{H}_2}$	$r_{\text{CO}}$
[°C]	[bar]	[bar]	[bar]	[bar]	$\left[ \frac{\text{mol}}{\text{kg-Kat.} \cdot \text{s}} \right]$	$\left[ \frac{\text{mol}}{\text{kg-Kat.} \cdot \text{s}} \right]$
249.00	32.69	40.23	2.36	1.30	.797E-03	.497E-03
252.00	30.21	35.01	1.61	.61	.796E-03	.480E-03
251.00	28.76	34.66	2.02	1.21	.610E-03	.397E-03
251.00	29.15	35.03	1.98	1.14	.592E-03	.377E-03
251.00	21.62	18.00	1.48	.97	.463E-03	.312E-03
251.00	21.31	17.79	1.45	.95	.475E-03	.319E-03
250.00	22.03	18.54	1.56	.90	.461E-03	.289E-03
251.00	50.69	27.26	2.33	.84	.173E-02	.606E-03
251.00	52.27	24.65	2.85	1.05	.106E-02	.566E-03
251.00	54.91	26.52	1.78	.38	.125E-02	.623E-03
251.00	35.65	42.80	2.56	1.02	.762E-03	.470E-03
251.00	34.80	42.60	3.06	1.26	.720E-03	.452E-03

Anhang IV: Berechnung der Kennzahl von Weisz und Prater

Die Kennzahl lautet

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

Der Diffusionskoeffizient für die Diffusion des Kohlenmonoxides in einer flüssigen Kohlenwasserstoffphase wird mit Hilfe der Gleichung von Wilke und Chang <97> abgeschätzt.

$$D_{12} = 5,878 \cdot 10^{-17} \cdot \frac{(f \cdot \text{MG}_L)^{0,5} \cdot T}{\mu_L \cdot V_{\text{CO}}^{0,6}} \quad \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$$

Für die Viskosität  $\mu_L$  und das Molekulargewicht  $\text{MG}_L$  des Lösungsmittels werden näherungsweise die Werte von Dodecan eingesetzt <103>. Das molare Volumen des gelösten Stoffes  $V_{\text{CO}}$  und der Polaritätsfaktor  $f$  werden dem Buch von Reid und Sherwood entnommen <97>.

$$f = 1$$

$$\text{MG}_L = 0,170 \text{ kg mol}^{-1}$$

$$T = 523 \text{ K}$$

$$\mu_L = 190 \cdot 10^{-6} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$V_{\text{CO}} = 30,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Für die Kohlenmonoxiddiffusion im freien Lösungsmittel ergibt sich

$$D_{12} = 3,403 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Nach Anderson <45> beträgt der effektive Diffusionskoeffizient in den Poren eines Eisen-Katalysators nur 5 - 50 % des Diffusionskoeffizienten in der freien Flüssigkeit. Für den MnFe-Katalysator wird ein mittlerer Korrekturfaktor von 0,25 angesetzt:

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

Die Löslichkeit von Kohlenmonoxid in einem Paraffingatsch beträgt bei einem Wasserstoff-Druck von 1 MPa und einer Temperatur von 523 K etwa

$$c_{H_2} = 70 \frac{\text{mol CO}}{\text{m}^3 \text{ Lösungsmittel}} <100>.$$

Die charakteristische Länge  $L$  und die scheinbare Dichte  $\rho$  des verwendeten Mangan-Eisen-Katalysators sind

$$L = \frac{\text{Volumen Pellet}}{\text{äußeren Oberfläche Kat.}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}}{6} = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

$$\rho \approx 1 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$$

Mit einer mittleren Kohlenmonoxid-Umsetzungsgeschwindigkeit von

$$r_{CO} = 30 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

wird für die Kennzahl von Weisz und Prater ein Wert von

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

erhalten.

Anhang V: Ableitung der Geschwindigkeitsgleichung Nr. 6

Der Ansatz für den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt (siehe Kapitel 6.3.2) lautet:

$$r_{(CO+H_2)} = k_3 \cdot \theta_{PK} \cdot P_{H_2}$$

Bedeckungsgrad des Primärkomplexes

Berechnung von  $\theta_{PK}$ :

$$K_2 \cdot \theta_{CO} \cdot P_{H_2} = \theta_{PK}$$

Bedeckungsgrad

Berechnung von  $\theta_{CO}$ :

$$K_1 P_{CO} (1 - \sum \theta_i) = \theta_{CO}$$

Wird angenommen, daß der Hauptteil der Katalysatoroberfläche durch den Primärkomplex, adsorbiertes Wasser <53> und adsorbiertes Kohlendioxid bedeckt ist, so erhält man für den Anteil der freien Oberfläche:

$$1 - \sum \theta_i = 1 - \theta_{PK} - \theta_{H_2O} - \theta_{CO_2}$$

$$1 - \sum \theta_i = \frac{1}{1 + K_1 K_2 P_{H_2} P_{CO} + K_5 P_{H_2O} + K_6 P_{CO_2}}$$

Damit lautet der Geschwindigkeitsansatz:

$$r_{(CO+H_2)} = \frac{k_3 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot P_{H_2}^2 \cdot P_{CO}}{1 + K_1 K_2 P_{H_2} P_{CO} + K_5 P_{H_2O} + K_6 P_{CO_2}}$$

Unter der Annahme, daß

$$K_1 K_2 P_{H_2} P_{CO} + K_5 P_{H_2O} + K_6 P_{CO_2} \gg 1$$

ist, vereinfacht sich diese Beziehung zu

$$r_{(CO+H_2)} = \frac{k_3 \cdot P_{H_2}}{1 + \frac{K_5 \cdot P_{H_2O}}{K_1 \cdot K_2 \cdot P_{H_2} \cdot P_{CO}} + \frac{K_6 \cdot P_{CO_2}}{K_1 K_2 P_{H_2} P_{CO}}}$$

Durch Zusammenfassen der Konstanten wird folgende Gleichung erhalten:

$$r_{(CO+H_2)} = \frac{a \cdot P_{H_2}}{1 + b \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot P_{CO}} + c \frac{P_{CO_2}}{P_{H_2} \cdot P_{CO}}}$$

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Ralek für die Themenstellung, die fachliche Betreuung und stetige Förderung meiner beruflichen Entwicklung.

Herrn Prof. Dr. W.-D. Deckwer bin ich für seine Diskussionsbereitschaft und die Übernahme der Korreferates dankbar.

Herrn S. Winter und den anderen Mitarbeitern am Institut für Technische Chemie danke ich für die vielseitige Unterstützung bei der Bearbeitung dieses Themas.

Mein Dank für die finanzielle Unterstützung gilt dem Bundesministerium für Forschung und Technologie.



## Lebenslauf

9. 9. 1954 geboren in Frankfurt am Main als Sohn des Günther Otto Müller und seiner Ehefrau Marga Müller, geb. Lapp
- 1960 - 1965 Grundschule in Sprendlingen
- 1965 - 1968 Hauptschule in Hasselroth
- 1968 - 1970 Gewerbliche Berufsfachschule in Gelnhausen
- 1970 - 1974 Berufsausbildung zum Chemielaboranten bei der Degussa AG, Zweigniederlassung Wolfgang
- 1974 Chemielaborant bei der Degussa AG
- 1974 - 1977 Studium an der Fachhochschule in Darmstadt zum Ingenieur (grad.), Fachrichtung Chemische Technologie
- 1977 - 1981 Studium an der Technischen Universität Berlin (TUB) zum Diplom-Chemiker. Diplom-Arbeit am Institut für technische Chemie (ITC) bei Prof. Dr. Ralek
- 1981 - 1984 Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Dr. Ralek am ITC der TUB, Arbeitsgebiet Heterogene Katalyse
- seit 1984 Wissenschaftlicher Mitarbeiter mit Lehraufgaben am ITC der TUB bei Prof. Dr. Schulze, Arbeitsgebiet Wirtschaftschemie

Familienstand: verheiratet mit thi Le Hanh, geb. Pham,  
ein Kind