

ORIGINAL

Fischer-Tropsch-Synthese am  
Katalysatorsystem Mangan-Eisen bei  
mittleren Synthesedrücken

von

Dipl.-Chem. Klaus Müller

Vom Fachbereich 6 Physikalische und Angewandte Chemie  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

genehmigte Dissertation

Berichter: Prof. Dr. rer. nat. Milos Ralek  
Prof. Dr. rer. nat. Wolf-Dieter Deckwer

Tag der mündlichen Prüfung: 5. 2. 1986

Berlin 1985

D 83

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Literaturübersicht	12
2.1	Stöchiometrie	12
2.2	Technische Syntheseverfahren	14
2.2.1	Gasphasensynthese mit fest angeordnetem oder bewegtem Katalysator	14
2.2.2	Flüssigphasenverfahren	16
2.3	Mechanismus der Kohlenwasserstoffbildung	18
2.3.1	Carbid-Mechanismus	19
2.3.2	Enol-Komplex-Mechanismus	20
2.3.3	Insertionsmechanismus	21
2.3.4	Produktbildung über simultan ablaufende Mechanismen	22
2.4	Reaktionskinetik	22
2.4.1	Kinetik der Umsetzungsreaktion	24
2.4.2	Kinetik der Bildungsreaktionen	30
2.5	Thermodynamik	34
2.6	Wahl des Synthesedruckes	36
2.7	Eigenschaften und Aufbau von Mangan-Eisen-Katalysatoren	40
3	Problemstellung	45
4	Experimentelles	47
4.1	Syntheseapparaturen	47
4.1.1	Gradientenloser Festbettreaktor	51
4.1.2	Integral betriebener Festbettreaktor	54
4.1.3	Flüssigphasenreaktor	55
4.2	Katalysatorherstellung	56
4.3	Aktivierung und Synthese	59

4.4	Analytik	61
4.4.1	Analyse des Synthesegases und der gasförmigen Produkte	63
4.4.2	Analyse der kondensierten organischen Produktphase	64
4.4.3	Analyse der kondensierten wäßrigen Produktphase	68
5	Auswertung	71
5.1	Umsätze und Kontraktion	71
5.2	Ausbeuten und Selektivitäten	72
5.3	Umsetzungsgeschwindigkeiten	73
6	Ergebnisse und Diskussion	75
6.1	Syntheseverhalten des Mangan-Eisen-Katalysators bei unterschiedlichen Synthesedrücken	75
6.1.1	Ergebnisse der Messungen am gradientenlosen Festbettreaktor	75
6.1.2	Ergebnisse der Messungen am Flüssigphasereaktor	80
6.2	Einfluß der Reaktionsprodukte Wasser und Kohlendioxid auf die Aktivität des Mangan-Eisen-Katalysators	87
6.3	Kinetik der Fischer-Tropsch-Synthese bei Anwendung des Mangan-Eisen-Katalysators	94
6.3.1	Untersuchungen zum Einfluß des Stofftransportes	94
6.3.1.1	Filmdiffusion	94
6.3.1.2	Porendiffusion	96
6.3.2	Kinetische Analyse	101
6.3.3	Temperaturabhängigkeit der Synthesegas-Umsetzungsgeschwindigkeit	109
6.4	Technische Aussichten der Mitteldrucksynthese an selektiven Mangan-Eisen-Katalysatoren	112
7	Zusammenfassung	116
8	Literaturverzeichnis	118

9 Symbolverzeichnis 127

Anhang I: EDV-Programm 129

Anhang II: Bedingungen und Ergebnisse der Messungen 133

Anhang III: Kinetische Meßdaten 162

Anhang IV: Berechnung der Kennzahl von Weisz und Prater 166

Anhang V: Ableitung der Geschwindigkeitsgleichung Nr. 6 168