

Fischer-Tropsch syntheses : verloop van de syntheses met een verdunde nikkelkatalysator bij 485 K en 117 kPa : achteruitgang van de activiteit en de reactivering van de katalysator

Citation for published version (APA):

Blekkingh, J. J. A., Groenland, W. P. T., & Weij, van der, R. J. M. (1980). *Fischer-Tropsch syntheses : verloop van de syntheses met een verdunde nikkelkatalysator bij 485 K en 117 kPa : achteruitgang van de activiteit en de reactivering van de katalysator*. Technische Hogeschool Eindhoven.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1980

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

FISCHER-TROPSCH SYNTHESEN V

Verloop van de syntheses met een verdunde nikkelkatalysator
bij 485 K en 117 kPa

Achteruitgang van de activiteit en reactivering van de
katalysator

door dr. J. J. A. Blekkingh

met medewerking van W. P. T. Groenland, chemisch technicus
en R. J. M. van der Weij, technicus

Overzicht van de inhoud

	pagina
SAMENVATTING	3
Inleiding	5
Gaschromatografische analyse	7
Bereiding en reductie van de katalysator	10
Experimenteel bepaald	II
Strippen van de katalysator	II
Berekende resultaten	14
Invloed van de verhouding $\frac{H_2}{CO}$	14
Achteruitgang van de activiteit van katalysator ..	15
Gedeeltelijke reactivering van de katalysator	18
Verhouding hoeveelheden opeenvolgende koolwater- stoffen ..	19
Vorming van isomeren	20
Achtergebleven C, H en O bij de katalysator	21
Verband tussen achtergebleven C en activiteit van de katalysator ...	23
Recycling van gedroogd uitgaand gas	25

Beschouwingen met reactievergelijkingen	26
a.Katalysator-cyclus met de produktie van CH ₄	26
b.Produktie van C ₂	27
c.Ketengroei en terminatie op het katalysator- oppervlak met produktie van C ₃ en hoger	28
d.Reacties bij het strippen van de katalysator	29
Bijlage I doosreactor	32
Bijlage 2 chromatogrammen met Molsieves I3 X en Porapak T ..	33
Bijlage 3 chromatogram met Fenylicyanaat op Porasil C ...	34
Bijlage 4 chromatogram met 10 % Squalaan op Chromosorb P ...	35
Bijlage 5 voorbeeld van de analyse met berekening.	36
Bijlage 6 experimenteel bepaald	37
Bijlage 7 berekende resultaten	40
Bijlage 8 verandering van de vormingssnelheden van koolwaterstoffen ..	43

S A M E N V A T T I N G

Ter voorkoming van plaatselijk te sterke verhitting en te hoge concentratie van H_2O is de toegepaste nikkelkatalysator verdund met $\gamma-Al_2O_3$. De syntheses zijn uitgevoerd bij 485 K en 117 kPa met een dun laagje van de katalysator op de bodem van een doosreactor met van boven de in- en uitvoer van de gassen. Het gasmengsel blijft gemiddeld 5,7 seconden in de reactor.

Achteruitgang van de activiteit van de katalysator tijdens het verloop van de syntheses wordt beperkt door de invoer van een overmaat H_2 ($\frac{H_2}{CO} = 4,0$).

Reactivering heeft plaats door de katalysator in de reactor bijvoorbeeld na elke 100 ks syntheses te verhitten bij 540 K in H_2 . In de eerste 100 ks is de activiteit van 7,6 tot 5,7 $\mu mol/g.s$ gedaald. Na 180 ks is deze verder gedaald tot 4,9 $\mu mol/g.s$ en na ca.5 ks verhitten in H_2 weer gestegen tot 5,8 $\mu mol/g.s$.

De samenstelling van het uit de reactor komende gas is gaschromatografisch bepaald. In genoemde omstandigheden kan per 0,5 gram Ni in 100 ks verkregen worden ongeveer :

0,121 mol CH_4

0,018 " C_2

0,011 " C_3

0,007 " C_4

0,004 " C_5

0,005 " C_6 tot en met C_{10}

totaal 0,166 mol koolwaterstoffen met 0,27 mol H_2O .

Naast normale koolwaterstoffen zijn te verwachten 2 methylisomeren en cyclische koolwaterstoffen van C_7 en hoger.

Met genoemde katalysator zijn positieve Δ 's gevonden, aangevende dat meer O dan C achterblijft.

Uitgaande van een rendement van 0,91 blijft ongeveer 9 % van de geconverteerde CO als C achter bij de katalysator.

Na 180 ks syntheses zijn naast H_2O achtergebleven ongeveer 0,052 gramatomen C en 0,073 gramatomen O.

Bij de Fischer-Tropsch syntheses zijn drie verschillende reactiemechanismen te onderscheiden :

- a. een katalysator-cyclus met de produktie van CH_4 ;
- b. een onafhankelijk van de activiteit van de katalysator zijnde produktie van C_2 ;
- c. ketengroei en terminatie op het katalysator-oppervlak met de produktie van C_3 en hogere koolwaterstoffen.

Inleiding

Voor de berekeningen volgens publikatie IV (augustus 1979) is als voorbeeld genomen de synthese met een zwavelvrije nikkelkiezelgoer katalysator (0,50 g Ni + 0,25 g SiO₂) verdund met 3,5 g γ -Al₂O₃.

De betekenis van de symbolen is in genoemde publikatie vermeld.

De meeste getallen zijn dimensieloze verhoudingen van grootheden van gelijke dimensie. Van het gas in de reactor is de temperatuur T in kelvin en de druk in kilo pascal. Uitgedrukt in micro mol per seconde zijn I_{koolmonoxyde}, I_{CO}, I_{H₂}, I_n, I_{uit} en A.

Toegepast is een roestvrij stalen "doosreactor", geschikt voor drukken tot meer dan 1000 kPa. Invloeden op zich van de reactorwand en van het aan de katalysator toegevoegde γ -Al₂O₃ zijn praktisch niet meetbaar. Een goed afsluitende kunstrubber pakkingring geeft pas bij temperaturen boven ca. 540 K geringe hoeveelheden van de ontledingsproducten H₂O en CO₂. Voor een tekening van deze doosreactor wordt verwezen naar bijlage I. De totale inhoud is 19,6 cm³. Boven een ca. 0,25 cm dunne laag van de katalysator is een relatief grote vrije ruimte van 14,7 cm³, waarin met een ideale menging van de ingaande gassen met de reactieproducten komende van de katalysator gerekend kan worden. De ruimte tussen de vaste katalysator-deeltjes wordt geschat op 2,6 cm³, zodat het totale gasvolume in de reactor $V = (14,7 + 2,6) = 17,3$ cm³ bedraagt. Bij een gemiddelde tijd welke "het gas" in de reactor is (t = 5,7 seconde) bedraagt de gemiddelde verblijftijd van de reactieproducten in de ruimte tussen de vaste katalysator-deeltjes tenminste $(\frac{2,6}{17,3} t) = 0,15 t$ of 0,9 seconde. Verschillen in diffusiesnelheid van de verschillende reactieproducten kunnen een spreiding in verblijftijd veroorzaken. Naar schatting is de gemiddelde verblijftijd van de reactieproducten in een zeer dun grenslaagje direct aan het oppervlak van de actieve katalysator slechts enkele 0,1 seconden.

Volgens publikatie II (december 1975) is de omzettingssnelheid in buisreactoren alleen afhankelijk van de aard en grootte van het katalysator-oppervlak en van de $\frac{H_2}{CO}$ -verhouding, temperatuur en druk van het synthesesegas. Aangenomen mag worden dat dezelfde parameters de Fischer-Tropsch synthesesen in de doosreactor bepalen. De omzettingssnelheid bij de katalysator is in gelijke omstandigheden onafhankelijk van de stromingssnelheid van de gassen door de vrije ruimte als deze stroming enige malen groter is dan de omzetting van ca. $7 \mu\text{mol/s } H_2$ en ca. $3 \mu\text{mol/s } CO$.

De doosreactor is met de invoerleiding van het gasmengsel in een elektrische oven geplaatst die thermostatisch op de gewenste temperatuur kan worden ingesteld. Vóór het begin van de synthesesen is een meetbare elektrische energie nodig om het ingevoerde gasmengsel op temperatuur te brengen en de warmteverliezen van de oven te compenseren. Tijdens de synthesesen staat de reactor warmte af aan de oven en is minder elektrische energie benodigd voor het op temperatuur houden van de oven. Temperatuurmeting tijdens de synthesesen heeft uitgewezen dat die van de oven praktisch gelijk bleef aan die van vóór het begin van de synthesesen; de temperatuur in de vrije ruimte van de reactor en die onderin het laagje katalysator steeg 1,5 kelvin en die bovenin het laagje katalysator 2,0 kelvin.

Zoals bekend is de beheersing van de katalysator-temperatuur een probleem: stijgende temperatuur doet de omzettingssnelheid en daarmee de warmteontwikkeling sterk toenemen, waardoor de zaak de pan uit rijst. Plaatselijk te sterke verhitting van de katalysator kan worden vermeden door een goede afvoer van de vrijkomende reactiewarmte. Daartoe hebben wij een kleine hoeveelheid van de poeder-vormige zeer actieve nikkelkatalysator goed gemengd met relatief grote brokjes (zeef fractie 0,007 - 0,012 cm) van het thermostabiele $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Op analoge wijze fungeert het $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ tevens als buffer

voor het reactieproduct H_2O , teneinde plaatselijk bij het actieve katalysator-oppervlak een te hoge concentratie hiervan te voorkomen.

De gedroogde gassen H_2 en koolmonoxyde worden na afzonderlijk Hastings debietmeters gepasseerd te zijn gemengd naar de reactor geleid. De uit de reactor komende leiding wordt op hogere temperatuur gehouden om condensatie van H_2O en hogere koolwaterstoffen te verhinderen. Periodiek zijn monsters van het uitgaande gas genomen voor de gaschromatografische analyse.

Gaschromatografische analyse

Deze heeft plaats met behulp van 4 roestvrij stalen kolommen met inwendige diameters van 0,2 cm.

Kolom I , lengte 2,5 m, gevuld met Molsieves I3 X ,

kolom temperatuur 396 K, draaggas He, snelheid $0,33 \text{ cm}^3/\text{s}$, voor de analyse van H_2 , N_2 , CH_4 en CO. Zie bijlage 2.

Kolom II , lengte 2,5 m, gevuld met Porapak I ,

kolom temperatuur 396 K, draaggas He, snelheid $0,50 \text{ cm}^3/\text{s}$, bijlage 2 voor de analyse van CO_2 , C_2 , C_3 en $H_2O + C_4$ (incl. iso). Met C_2 , C_3 en C_4 zijn bedoeld verzadigde en onverzadigde koolwaterstoffen. Alle hogere koolwaterstoffen die afwijken van de normaal verzadigde noemen wij iso. Voor de berekening zijn de ijkfactoren hiervan gelijk genomen aan die van de normaal verzadigde koolwaterstoffen met hetzelfde aantal atomen C.

Van het uit de kolommen I en II komende gas is afwisselend een monster geleid naar een eerste gaschromatograaf Pye Unicam I04 met een katharometer als detector, gekoppeld aan een recorder en voorzien van een integrator Infotronics CRS 309.

De hoeveelheden van bovengenoemde gassen worden uitgedrukt in aantallen integrator-eenheden (IE). Voor elke proef is het in te voeren gas van bekende samenstelling buiten de reactor om door

kolom I geleid om te bepalen met welke molfractie één IE van CO overeenkomt. Het produkt van deze waarde en het aantal IE van CO is de molfractie CO in het geanalyseerde gas. Van de andere gas-
sen zijn ijkfactoren t.o.v. CO bepaald, aangevende waarmee de molfrac-
tie van één IE van CO moet worden vermenigvuldigd om te vinden met
welke molfractie één IE van het betreffende gas overeenkomt.

De ijkfactor van H₂ en in mindere mate die van CH₄ is afhankelijk
van de concentratie.

De algemene formule is: molfractie van component op kolom I of II =
molfractie CO per IE van CO x ijkfactor component t.o.v. CO x
aantal IE van component.

Per tijdvak van 7,2 ks zijn de molfracties van de genoemde componenten
ca. 6 maal bepaald. Hiervan zijn de gemiddelde waarden genomen.

Kolom III, lengte 4 m, gevuld met Fenylisocyaanat op Porasil C,
kolom temperatuur 298 K, draaggas He, snelheid 0,21 cm³/s,
voor de analyse van CH₄ tot en met C₅H₁₂. Zie bijlage 3.

Kolom IV, lengte 2,5 m, gevuld met 10 % Squalaan op Chromosorb P,
kolom temperatuur 383 K, draaggas He, snelheid 0,50 cm³/s,
voor de analyse van C₅H₁₂ tot en met C₁₀H₂₂. Zie bijlage 4.

Van het uit de kolommen III en IV komende gas is afwisselend een
monster geleid naar een tweede gaschromatograaf Pye Unicam 104
met een vlamionisatie-detector, gekoppeld aan een recorder (Hitachi
Perkin-Elmer). Het chromatogram is opgenomen met een papiersnelheid
van 0,17 mm/s. Van de pieken is hoogte x breedte (op halve hoogte)
bepaald en uitgedrukt in aantallen oppervlakte-eenheden (OE),
waarbij één OE 1 mm² is.

Uit het feit dat CH₄ zowel in IE (op kolom I) als in OE (op kolom III)
is bepaald, kan worden berekend met welke molfractie één OE van CH₄
overeenkomt:

$$\text{Molfractie CH}_4 \text{ per OE van CH}_4 = \frac{\text{molfractie CH}_4 \text{ op kolom I}}{\text{aantal OE van CH}_4 \text{ op kolom III}}$$

Van de andere koolwaterstoffen tot en met C_5H_{12} zijn ijkfactoren t.o.v. CH_4 bepaald, aangevende waarmee de molfractie van één OE van CH_4 moet worden vermenigvuldigd om te vinden met welke molfractie één OE van de betreffende koolwaterstof overeenkomt. De algemene formule is: molfractie van component op kolom III = molfractie CH_4 per OE van CH_4 x ijkfactor component t.o.v. CH_4 x aantal OE van component. Per tijdvak van 7,2 ks zijn de betreffende molfracties 3 à 4 maal bepaald. Hiervan zijn de gemiddelde waarden genomen.

Het feit dat C_5H_{12} zowel op kolom III als op kolom IV is bepaald maakt het mogelijk te berekenen met welke molfractie één OE van C_5H_{12} op kolom IV overeenkomt:

$$\text{Molfractie } C_5H_{12} \text{ per OE van } C_5H_{12} = \frac{\text{molfractie } C_5H_{12} \text{ op kolom III}}{\text{aantal OE } C_5H_{12} \text{ op kolom IV}}$$

Van de hogere koolwaterstoffen zijn ijkfactoren t.o.v. C_5H_{12} bepaald, aangevende waarmee de molfractie van één OE van C_5H_{12} op kolom IV moet worden vermenigvuldigd om te vinden met welke molfractie één OE van de betreffende koolwaterstof overeenkomt. De algemene formule is: molfractie van component op kolom IV = molfractie C_5H_{12} per OE van C_5H_{12} x ijkfactor component t.o.v. C_5H_{12} x aantal OE van component. Ook thans zijn weer per tijdvak van 7,2 ks de gemiddelden van 3 à 4 metingen genomen.

Op kolom II vallen H_2O en C_4 samen, zodat het totaal aantal IE verminderd moet worden met het aantal IE van C_4 om het aantal IE van H_2O te vinden. Het aantal IE van C_4 wordt berekend uit het aantal IE van C_3 en de molfracties van C_4 en C_3 :

$$\text{Aantal IE van } C_4 = \frac{\text{molfractie } C_4}{\text{molfractie } C_3} \times \text{aantal IE van } C_3.$$

Voor de berekening verwijzen wij naar het voorbeeld van de analyse in bijlage 5.

Achtereenvolgens zijn de volgende koolwaterstoffen gedetecteerd: methaan, ethaan, etheen, propaan, 2 methylpropaan, propeen, n-butaan, 2 methylbutaan, buteen, n-pentaaan, 2 methylpentaan, n-hexaan,

methylcyclohexaan(?), 2 methylhexaan, n-heptaan, ethylcyclohexaan(?),
2 methylheptaan, n-octaan, propylcyclohexaan(?), 2 methyl-octaan,
n-nonaan, butylcyclohexaan(?), 2 methyl-nonaan en n-decaan.

Bereiding en reductie van de katalysator

Niet-gecalcineerde kiezelgoer is door behandelen met HCl praktisch zwavelvrij gemaakt. Aan een kokende suspensie van deze uitgewassen kiezelgoer zijn onder roeren tegelijk langzaam equivalente hoeveelheden van de oplossingen van nikkelnitraat en soda toegevoegd. Het goed uitgewassen neerslag is gedroogd en fijngemaakt. Van het licht groen gekleurde poeder, bestaande in hoofdzaak uit basisch nikkelsilicaat $2 NiO \cdot SiO_2 \cdot 4 H_2O$, is 1,20 g goed gemengd met 3,5 g van de ca. 0,01 cm zeeffractie van $\gamma-Al_2O_3$. Dit mengsel is kwantitatief in de reactor gebracht en daarna met enige cm^3 water geheel nat gemaakt. Na afsluiten van de reactor met een koperen ring is in een stroom H_2 van $35 \mu mol/s$ bij ca. 360 K de inhoud van de reactor gedroogd. Vervolgens is de katalysator verhit in een stroom H_2 van $70 \mu mol/s$ bij temperaturen oplopend tot ca. 775 K, op welke temperatuur de katalysator ca. 3,6 ks is gehouden. Het verloop van de verhitting in H_2 met de daarbij vrijkomende gassen:

tijdsduur in ks	temperatuur in K	H_2O $\mu mol/s$	CO_2 $\mu mol/s$	opmerkingen
0	360	0,06		} drogen
0,6	406	0,28		
1,2	488	4,03	0,05	} ontleding van carbonaat
1,8	560	3,75	0,07	
2,4	618	4,64		} gedeeltelijke ontleding van silicaat en reductie van NiO
3,3	691	4,88		
4,1	731	4,02		
6,3	772	1,14		
7,2	776	0,77		
8,2	777	0,54		
9,1	777	0,44		
10,2	739	0,08		} afkoelen
11,1	548	0		

De praktijk heeft geleerd dat na het toevoegen van H_2O aan de nog niet gereduceerde katalysator en het weer drogen en reduceren in H_2 de katalysator, blijkens de grotere omzetting, aanzienlijk beter toegankelijk is geworden voor de synthesegassen.

Na afkoelen in H_2 en spoelen met N_2 is in een stroom N_2 de koperen ring verwisseld met een goed afsluitende kunstrubber pakkingring. Daarna is gedurende langere tijd gespoeld met H_2 bij de gewenste temperatuur (oven op 483 K) alvorens met de syntheses te beginnen.

Experimenteel bepaald

Bij de gedurende 180 ks doorlopende syntheses zijn in II tijdvakken van elk 7,2 ks de invoer van H_2 en koolmonoxyde ($b = 0,9$ en $d = 16,3$) zonodig bijgeregeld op de aflezingen van de debietmeters, druk en temperaturen gemeten en chromatogrammen opgenomen.

In twee evengrote tijdvakken na het verhitten van de katalysator na 180 ks bij 539 K in H_2 en ook in de twee tijdvakken na het verhitten na 194 ks bij 583 K in H_2 zijn dezelfde controles en metingen verricht. De gemiddelde waarden in elk tijdvak zijn vermeld in bijlage 6.

In de tabel staat n voor de normaal verzadigde koolwaterstof en i voor koolwaterstof die afwijkt van de normaal verzadigde, dus voor vertakte, cyclische en onverzadigde.

Strippen van de katalysator

Na de Fischer-Tropsch syntheses bij 485 K gedurende een niet onderbroken tijd van 180 ks is de katalysator in de reactor met inert gas gestript. Daartoe is het ingaande mengsel van koolmonoxyde en H_2 (totaal ca. 96 $\mu\text{mol/s}$) vervangen door N_2 (ca. 139 $\mu\text{mol/s}$) en de reactor geleidelijk verhit tot 536 K.

Binnen 0,06 ks is het gasmengsel in de vrije ruimte van de reactor

en de leidingen daarna geheel vervangen door N₂. Op verschillende tijdstippen na 0,06 ks is het uit de reactor komende gas op H₂O, CO₂ en koolwaterstoffen geanalyseerd (H₂ en CO zijn niet bepaald):

tijdsduur in ks van strippen	temperatuur in K in reactor	M mol/s						$\frac{H_2O}{CH_4}$
		H ₂ O	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	
0,18	499	3,69	0,15	3,42	0,047	0,016	0,014	1,1
0,60	511	0,450	0,001	0,080				5,6
1,02	518	0,269	0,001	0,078				3,4
1,44	524	0,201	0,008	0,057				3,5
1,86	528	0,170	0,012	0,045				3,8
2,28	531	0,117	0,010	0,037				3,2
2,70	533	0,108	0,010	0,031				3,5
4,74	536	0,081	0,013	0,016				5,1
5,34	"	0,010	0,008	0,014				
5,88	"	0,020	0,006	0,012				
6,48	"	0,007	0,004	0,011				
7,08	"		0,002	0,010				
7,68	"		0,001	0,009				

Aan te nemen is dat het tijdens de syntheses bij het γ -Al₂O₃ van de katalysator achtergebleven H₂O bij verhitten van de katalysator weer vrijkomt.

Bij het strippen met N₂ zijn 3 fasen te onderscheiden. De beginfase na 0,18 ks is gekenmerkt door de aanwezigheid van C₂H₆, C₃H₈ en C₄H₁₀ met relatief veel H₂O, CO₂ en CH₄ en een lage $\frac{H_2O}{CH_4}$ (ca. 1). Hierna volgt tot ongeveer 5 ks een droogfase met oplopende temperaturen tot 536 K, gekenmerkt door een aanzienlijk hogere $\frac{H_2O}{CH_4}$ -verhouding (gemiddeld ca. 4). De eindfase na ongeveer 5 ks is bij constante temperatuur gekenmerkt door een overblijvende kleine hoeveelheid CH₄. In totaal komt naast onbekende hoeveelheden H₂ en CO vrij van de katalysator (naar schatting):

0,002,2 mol H ₂ O	} dit is {	aantal gramatomen C = 0,001.7	
0,000,12 " CO ₂			
0,001,55 " CH ₄			" " H. x $\frac{1}{2}$ = 0,005.4
0,000,02 " C ₂ H ₆			" " 0 = 0,002.4
0,000,01 " C ₃ H ₈ + C ₄ H ₁₀			

In aansluiting op het strippen van de katalysator met N_2 is dit gas vervangen door H_2 (ca. 139 μ mol/s) bij een temperatuur van 539 K. Het op verschillende tijdstippen uit de reactor komende gas is weer geanalyseerd op H_2O , CO_2 en koolwaterstoffen :

tijdsduur in ks van strippen met H_2	μ mol/s				$\frac{H_2O}{CH_4}$
	H_2O	CO_2	CH_4	C_2H_6	
0,18	0,235	0,004	0,062		3,8
0,36	0,257	0,003	0,048	0,001	5,3
0,54	0,202	0,002	0,042		4,8
0,72	0,145	0,001	0,039	0,001	3,7
0,90	0,147	0,001	0,037		4,0
1,08	0,116	0,001	0,035	0,001	3,3
1,26	0,109	0,001	0,034		3,2
1,44	0,100		0,033		3,1
1,62	0,107	0,001	0,032	0,001	3,4
1,80	0,123	0,001	0,031		4,0
2,16	0,092		0,029		3,2
2,52	0,085		0,028		3,1
2,88	0,039		0,026		1,5
3,24	0,040		0,025		1,6
3,60	0,057		0,024		2,4
4,20	0,059		0,023		2,6
5,28	0,032		0,020		1,6
5,76	0,024		0,019		1,3

gemiddeld
ca. 3

Het vrijgekomen H_2O kan nu alleen het gevolg zijn van reactie van de katalysator met H_2 . De $\frac{H_2O}{CH_4}$ -verhouding blijkt tot ca. 0,6 ks groter te zijn dan daarna (gemiddeld ca. 3), hetgeen wijst op een extra reactie in het begin.

CH_4 neemt geleidelijk af, maar blijft ook na ca. 6 ks nog vrijkomen, hetgeen wijst op een langzame reactie.

In ca. 6 ks wordt tijdens het strippen met H_2 (nog niet beëindigd) naar schatting gevormd :

0,000.52 mol H_2O	} dit is {	aantal gramatomen C = 0,000.18	
0,000.003 " CO_2			" " 0 = 0,000.52
0,000.17 " CH_4			
0,000.001 " C_2H_6			

Berekende resultaten

Op de wijze aangegeven in publikatie IV zijn in elk tijdvak van 7,2 ks de gemiddelde waarden berekend van de verhoudingen f_I , v , (H_2) , f , Δ , x , y , z , conversie, rendement en contractie, t is seconden en I_{CO} , I_{H_2} , I_n , I_{uit} , H_2O , CO_2 , alle koolwaterstoffen en A in $\mu\text{mol/s}$.

De in de doorlopende syntheses uit een constant aangenomen rendement volgens pagina 15 van publikatie IV berekende waarden zijn voorzien van een $*$: rendement $*$, f_I^* , x^* .

Voor een overzicht van alle berekende waarden wordt verwezen naar bijlage 7.

Om duidelijk te laten zien welke veranderingen van de vormingssnelheden in $\mu\text{mol/s}$ van de verschillende koolwaterstoffen optreden, zijn deze in grafiek gebracht in het begin van de syntheses, na gemiddeld 176 ks en 4 ks en 11 ks na gedeeltelijke reactivering van de katalysator. Zie bijlage 8. Hierin is $C_1 = CH_4$, $C_2 = C_2H_6 + C_2H_4$, enz., bij de hogere koolwaterstoffen met inbegrip van iso. Tijdens de doorlopende syntheses blijkt de vormingssnelheid van C_2 praktisch niet te zijn gedaald, die van C_3 en C_{10} iets te zijn toegenomen, terwijl die van de overige koolwaterstoffen van C_1 tot en met C_8 in afnemende mate aanzienlijk zijn afgenomen.

Reactivering van de katalysator heeft vrijwel niet invloed op de vormingssnelheid van C_1 , terwijl die van C_2 voorbijgaand afneemt en die van de overige koolwaterstoffen toenemen, die van C_3 en hoger zelfs tot hogere waarden dan in het begin van de syntheses met verse katalysator.

Invloed van de verhouding $\frac{H_2}{CO}$

Bij gelijkblijvende temperatuur en druk hebben kleine afwijkingen in f_I ($\frac{H_2}{CO}$ -verhouding in het ingaande gas) in niet te ver van elkaar

verwijderde tijdvakken tijdens het verloop van de syntheses duidelijk invloed op A (omzettingssnelheid van CO in koolwaterstoffen) en de samenstelling van het mengsel koolwaterstoffen :

tijdvakken van 7,2 ks	gemiddelden van na 83 ks en I04 ks	gemiddelden van na 90 ks en II2 ks
f_I	4,09	3,99
A $\mu\text{mol/s}$	2,88	2,84
CH ₄ "	1,303	1,272
C ₂ "	,197	,193
C ₃ "	,122	,118
(n+1)C ₄ "	,070.9	,068.8
(n+1)C ₅ "	, 41.1	, 41.9
(n+1)C ₆ "	, 22.1	, 22.8
(n+1)C ₇ "	, 12.5	, 12.6
(n+1)C ₈ "	, 6.6	, 6.9
(n+1)C ₉ "	, 3.9	, 4.2
(n+1)C ₁₀ "	, 2.2	, 2.2

Een grotere f_I veroorzaakt een grotere A met indicatie voor meer CH₄, C₂, C₃ en C₄ en minder C₅ en hogere koolwaterstoffen, dus een dalende ketenlengte van de precursoren op het katalysatoroppervlak.

Het bepalen en vergelijken van de activiteit van katalysatoren(A) moet daarom zowel bij dezelfde temperatuur en druk als bij dezelfde f_I plaats hebben.

Achteruitgang van de activiteit van de katalysator

De volgende overzichten zijn samen te stellen betreffende het verloop van een doorlopende synthese in gelijke omstandigheden van T, p en f_I . De getallen zijn ontleend aan de tabel van bijlage 7.

Begin van de syntheses bij $f_I = 3,91$

Tijdvak van 7,2 ks gemiddeld na	4 ks	18 ks	
T	485 K	485 K	% van de
p	117 kPa	118 kPa	waarden
f_I	3,91	3,90	na 4 ks
A $\mu\text{mol/s}$	3,61	3,47	96
CH ₄ "	1,810	1,644	91
C ₂ "	,195	,200	102
C ₃ "	,149	,151	101
(n+i)C ₄ "	,087.7	,090.4	103
(n+i)C ₅ "	, 50.9	, 50.5	99
(n+i)C ₆ "	, 26.9	, 26.7	99
(n+i)C ₇ "	, 13.5	, 13.8	102
(n+i)C ₈ "	, 7.0	, 6.8	97

Terwijl na 18 ks de vormingssnelheden van C₂ en hogere koolwaterstoffen vrijwel gelijk zijn gebleven (gemiddeld 101 % van de waarde na 4 ks) is die van CH₄ met 9 % gedaald. Hierdoor is A, de omzettingssnelheid van CO in koolwaterstoffen en maat voor de activiteit van de katalysator, ongeveer 4 % kleiner geworden.

Verloop van de syntheses bij $f_I = 3,99$

Tijdvak van 7,2 ks gemiddeld na	25 ks	90 ks	169 ks	
T	485 K	485 K	485 K	% van de
p	118 kPa	117 kPa	116 kPa	waarden
f_I	3,99	3,99	3,98	na 90 ks
A $\mu\text{mol/s}$	3,46	2,83	2,45	87
CH ₄ "	1,631	1,281	1,047	82
C ₂ "	,202	,191	,182	95
C ₃ "	,149	,119	,104	87
(n+i)C ₄ "	,087.6	,069.4	,057.2	82
(n+i)C ₅ "	, 50.6	, 41.4	, 36.7	89
(n+i)C ₆ "	, 27.1	, 22.3	, 20.4	91
(n+i)C ₇ "	, 14.3	, 12.6	, 11.7	93
(n+i)C ₈ "	, 6.8	, 6.7	, 6.3	94

Verloop van de sythesen bij $f_I = 4,06$

Tijdvak van 7,2 ks gemiddeld na	97 ks	176 ks	
T	485 K	485 K	% van de
p	117 kPa	115 kPa	waarden
f_I	4,05	4,06	na 97 ks
A μ mol/s	2,86	2,45	86
CH ₄ "	1,311	1,073	82
C ₂ "	,197	,185	94
C ₃ "	,120	,104	87
(n+i)C ₄ "	,069.8	,058.8	84
(n+i)C ₅ "	, 39.4	, 34.0	86
(n+i)C ₆ "	, 21.2	, 18.4	87
(n+i)C ₇ "	, 12.0	, 10.7	89
(n+i)C ₈ "	, 6.7	, 6.3	94

De gemiddelde achteruitgang van de vormingssnelheden tussen enerzijds 90ks/97ks en anderzijds 169ks/176ks bedraagt van

A	14 %	(n+i)C ₄	17 %
CH ₄	18 %	(n+i)C ₅	13 %
C ₂	5 %	(n+i)C ₆	11 %
C ₃	13 %	(n+i)C ₇	9 %
		(n+i)C ₈	6 %

In 79 ks is de activiteit van de katalysator A dus 14 % kleiner geworden, hetgeen primair in verband te brengen is met het verkleinen van het actieve oppervlak door het achterblijven van gifstoffen.

Van de afzonderlijke koolwaterstoffen wordt de geringste achteruitgang geconstateerd bij C₂. Tot en met 112 ks is de vormingssnelheid van C₂ vrijwel constant $0,196 \pm 0,004 \mu$ mol/s, dus onafhankelijk van bovengenoemde activiteit.

De grootste achteruitgang (18 %) vindt plaats bij CH₄, waarvan de vormingssnelheid in het begin van de syntheses ook al flink gedaald was. Vanaf (n+i)C₄ is de achteruitgang minder naarmate het hogere koolwaterstoffen betreft.

Naast de genoemde achteruitgang van de activiteit van de katalysator

door gifstoffen treden dus op het katalysator-oppervlak ook veranderingen op, waarbij de hoeveelheden precursors van $(n+i)C_6$ en hogere koolwaterstoffen relatief toenemen (ketengroei).

Gedeeltelijke reactivering van de katalysator

Voortzetting van de syntheses bij 485 K na verhitten van de katalysator in H_2 op 539 K na 180 ks en op 583 K na 194 ks

Tijdvak van 7,2 ks gemiddeld na	184 ks en 198 ks (4 ks na verhitten)		191 ks en 205 ks (11 ks na verhitten)	
	485 K	% van de waarden na 169 ks	485 K	% van de waarden na 169 ks
T	104 kPa		104 kPa	
p	3,98		3,99	
f_I				
A $\mu\text{mol/s}$	2,77	113	2,63	107
CH ₄ "	1,127	108	1,102	105
C ₂ "	,147	81	,164	90
C ₃ "	,116	112	,108	104
$(n+i)C_4$ "	,079.1	138	,069.4	121
$(n+i)C_5$ "	, 51.7	141	, 43.8	119
$(n+i)C_6$ "	, 28.5	140	, 24.9	122
$(n+i)C_7$ "	, 16.5	141	, 14.6	124
$(n+i)C_8$ "	, 8.2	130	, 7.7	122

De activiteit van de katalysator A is 4 ks na het verhitten in H_2 met 13 % toegenomen, waarvan 11 ks na het verhitten nog 7 % over is. Dit betekent een gedeeltelijke reactivering van de katalysator, primair weer vergroten van het actieve oppervlak door het verwijderen van organische gifstoffen. De temperatuur van 539 K is hierbij voldoende hoog.

De vormingssnelheden van C_4 en hogere koolwaterstoffen zijn sterk toegenomen. Bij voortzetting van de syntheses nemen genoemde vormingssnelheden globaal evenredig met de voorafgaande stijgingen af. Gemiddeld zijn 11 ks na het verhitten de toenemingen van de vormingssnelheden nog ruim de helft (0,55) van die welke 4 ks na het verhitten worden geconstateerd.

Een tegengesteld gedrag vertoont de vormingssnelheid van C_2 .

Aanvankelijk neemt deze af en bij voortzetting van de syntheses weer duidelijk toe. Te verwachten is dat bij langere voortzetting de vormingssnelheid van C_2 nog verder zal stijgen.

De reactivering van de katalysator voor de vorming van CH_4 en C_3 is slechts gering. Zie ook bijlage 8 en pagina 14.

Verhouding van de hoeveelheden opeenvolgende koolwaterstoffen

In de stationaire toestand zijn ketengroei tot de precursor en desorptie van de betreffende koolwaterstof gelijk aan elkaar (er groeit evenveel bij als vrijkomt). De snelheden van desorptie van de verschillende koolwaterstoffen verhouden zich in deze toestand dus als die van de groei van de betreffende ketens.

Als gevolg hiervan zullen in gelijke omstandigheden de verhoudingen van de molfracties $\frac{(C_{n+1})}{(C_n)}$ in het uitgaande gas constant zijn. Dit geldt ook als de bij de syntheses afnemende activiteit van de katalysator uitsluitend het gevolg is van het verkleinen van het actieve oppervlak.

Bij onze doorlopende syntheses stijgt $\frac{(C_2)}{(C_1)}$ van 0,11 tot 0,17 en daalt $\frac{(C_3)}{(C_2)}$ van 0,77 tot 0,57. Geconcludeerd wordt dat CH_4 en C_2 niet worden gevormd door ketengroei op de katalysator.

Daarentegen vinden wij constante waarden voor de volgende verhoudingen :

$$\frac{(C_4)}{(C_3)} = 0,58 \pm 0,01 \qquad \frac{(C_5)}{(C_4)} = 0,59 \pm 0,02$$

$$\frac{(C_6)}{(C_5)} = 0,54 \pm 0,01 \qquad \frac{(C_7)}{(C_6)} = 0,55 \pm 0,03$$

$$\frac{(C_8)}{(C_7)} = 0,53 \pm 0,03 \qquad \frac{(C_9)}{(C_8)} = 0,57 \pm 0,06$$

$$\frac{(C_{10})}{(C_9)} = 0,53 \pm 0,09$$

Hoewel bovengenoemde verhoudingen niet precies gelijk zijn, is het gemiddelde ongeveer 0,55. Met behulp hiervan kunnen globaal berekend worden de vormingssnelheden van de molfracties C_{11} en hoger :

$$(C_{11}) = 0,55 (C_{10}) \qquad (C_{12}) = 0,30 (C_{10})$$

$$(C_{13}) = 0,17 (C_{10}) \quad (C_{14}) = 0,09 (C_{10})$$

$$(C_{15}) = 0,05 (C_{10}) \quad \text{enz.}$$

De som van de niet-geanalyseerde molfracties C_{11} en hoger is dus ongeveer 1,2 (C_{10}). De invloed hiervan op de berekening van v en f is bij onze proeven ca. 0,1 % en zodoende praktisch te verwaarlozen.

Vorming van isomeren

Met $i-C_4$, $i-C_5$, worden bedoeld alle koolwaterstoffen welke verschillen van normaal verzadigd met hetzelfde aantal koolstof atomen $n-C_4$, $n-C_5$, Hierbij inbegrepen zijn dus onverzadigde en cyclische koolwaterstoffen.

In het begin van de syntheses en ook bij voortzetting hiervan na het verhitten van de katalysator in H_2 , waarbij aan te nemen is dat het oppervlak nog niet in evenwicht is met CO , zijn de verhoudingen $\frac{(i-C_4)}{(n-C_4)}$, $\frac{(i-C_5)}{(n-C_5)}$, groter dan in het verdere verloop :

	4 ks na het begin of na verhitten in H_2	gemiddelde vanaf 18 ks in doorlopende syntheses	
$\frac{(i-C_4)}{(n-C_4)}$	0,22	$0,19 \pm 0,01$	} gemiddeld 0,22
$\frac{(i-C_5)}{(n-C_5)}$	0,32	$0,25 \pm 0,03$	
$\frac{(i-C_6)}{(n-C_6)}$	0,28	$0,20 \pm 0,04$	
$\frac{(i-C_7)}{(n-C_7)}$	0,66	$0,46 \pm 0,07$	} gemiddeld 0,55
$\frac{(i-C_8)}{(n-C_8)}$	0,75	$0,56 \pm 0,05$	
$\frac{(i-C_9)}{(n-C_9)}$	0,81	$0,61 \pm 0,09$	
$\frac{(i-C_{10})}{(n-C_{10})}$	0,7	$0,7 \pm 0,2$	

De verhoudingen bij C_7 en hoger zijn uitgesproken groter dan die bij C_6 en lager. Hieruit kan worden geconcludeerd dat bij $i-C_7$ en hoger

cyclische koolwaterstoffen (methylcyclohexaan en homologen)

zijn inbegrepen.

Uit het gemiddelde 0,22 volgt de aanwezigheid van $(\frac{100}{1,22} =)$ 82 % normaal verzadigde koolwaterstoffen C₄, C₅ en C₆. Te stellen is dat gemiddeld 18 % vertakt verzadigd is (2 methylpropan , 2 methylbutaan en 2 methylpentaan).

Uit het gemiddelde 0,55 volgt de aanwezigheid van $(\frac{100}{1,55} =)$ 65 % normaal verzadigde koolwaterstoffen C₇, C₈ en C₉. Aan te nemen is dat weer 18 % vertakt verzadigd is (2 methylhexaan , 2 methylheptaan en 2 methyloctaan) ;dan blijft ongeveer een zelfde percentage (17 %) voor de cyclische koolwaterstoffen C₇, C₈ en C₉ over. De invloed van deze hoeveelheid cyclische verbindingen op de berekening van w en f is bij onze proeven minder dan 0,03 % en daarom geheel te verwaarlozen.

Achtergebleven C, H en O bij de katalysator

Uit de waarden x, y en z in de verschillende tijdvakken is te berekenen hoeveel C, H en O gedurende de doorlopende syntheses in totaal bij de katalysator is achtergebleven :

na	totaal bij de katalysator achtergebleven aantallen		
	gramatomen C	gramatomen H x $\frac{1}{2}$	gramatomen O
7,2 ks	0,002.58	0,003.84	0,005.82
14,4 ks	0,005.06	0,006.21	0,010.05
21,6 ks	0,007.48	0,008.40	0,015.28
28,8 ks	0,009.9	"	0,019.4
86,4 ks	0,027.6	"	0,048.5
93,6 ks	0,029.6	"	0,050.7
100,8 ks	0,031.5	"	0,053.7
108,0 ks	0,033.5	"	0,056.3
115,2 ks	0,035.5	"	0,058.5
172,8 ks	0,050.0	"	0,079.3
180,0 ks	0,051.7	"	0,081.6

Vanaf gemiddeld 83 ks zijn de gemiddelden x = 0,0029 en z = 0,0040.

Globaal is dan $\frac{Z}{x} = 1,48$ bij de katalysator blijven dus op 2 atomen C (x) ongeveer achter 3 atomen O (z) in de gevallen 2 en 4.

Bij het strippen van de katalysator (zie pagina 12) eerst met N₂ tot 536 K en daarna met H₂ bij 539 K komen in totaal vrij de

(naast onbekende hoeveelheden H ₂ en CO)	gramatomen C	= 0,001.9
	" H x $\frac{1}{2}$	= 0,005.4
	" O	= 0,003.0

Wat betreft het aantal gramatomen H kan worden aangenomen dat minstens alle achtergebleven H weer vrijkomt, terwijl dit van de achtergebleven C en O slechts ongeveer 4 % bedraagt. Er blijft dus na het strippen relatief nog veel C en O achter, zodat de reactivering van de katalysator niet volledig kan zijn.

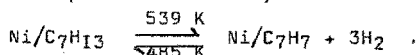
Bij voortzetting van de syntheses bij 485 K na het strippen bij 539 K is extra achtergebleven :

na	extra bij de katalysator achtergebleven aantallen		
	gramatomen C	gramatomen H x $\frac{1}{2}$	gramatomen O
187,2 ks	0,001.99	0,014.9	0,003.45
194,4 ks	0,003.90	0,026.6	0,006.53

Bij voortzetting van de syntheses bij 485 K na het strippen bij 583 K blijft extra achter :

na	extra bij de katalysator achtergebleven aantallen		
	gramatomen C	gramatomen H x $\frac{1}{2}$	gramatomen O
201,6 ks	0,001.96	0,015.3	0,005.69
208,8 ks	0,003.77	0,028.6	0,009.37

Na het verhitten van de katalysator blijft bij voortzetting van de syntheses bijzonder veel H₂ achter in geval 3. Als alle O als H₂O wordt berekend, blijven globaal per atoom C nog ongeveer 5 moleculen H₂ achter. Gedacht kan worden aan het weer opnemen van H door het nikkel en door precursors van cyclische koolwaterstoffen, zoals



Verband tussen achtergebleven C en activiteit van de katalysator

Gezocht is naar een verband tussen het aantal achtergebleven gramatomen C tijdens de syntheses en A in $\mu\text{mol/s}$, de omzettingssnelheid van CO in koolwaterstoffen als maat voor de activiteit van de katalysator. Aangenomen is dat de hoeveelheid organische gifstof evenredig is met dit aantal achtergebleven gramatomen C. Als het totaal aantal achtergebleven gramatomen C op een bepaald moment X is, stellen wij het dan geblokkeerde actieve oppervlak van de katalysator evenredig met $X^{\frac{2}{3}}$ en A evenredig met het overblijvende vrije actieve oppervlak. Uit de experimentele gegevens is een empirische formule afgeleid die het gezochte verband bij doorlopende syntheses in gelijkblijvende omstandigheden globaal benadert :

na	X	$X^{\frac{2}{3}}$	formule $A = 3,80 - 9,5 X^{\frac{2}{3}}$	werkelijke A	verschil
7,2 ks	0,00258	0,019	3,62	3,61	0,01
14,4 ks	0,00506	0,029	3,52	3,48	0,04
21,6 ks	0,00748	0,038	3,44	3,47	- 0,03
28,8 ks	0,00992	0,046	3,36	3,46	- 0,10
86,4 ks	0,0276	0,091	2,94	2,89	0,05
93,6 ks	0,0296	0,096	2,89	2,83	0,06
100,8 ks	0,0315	0,100	2,85	2,86	- 0,01
108,0 ks	0,0335	0,104	2,81	2,87	- 0,06
115,2 ks	0,0355	0,108	2,77	2,84	- 0,07
172,8 ks	0,0500	0,136	2,51	2,45	0,06
180,0 ks	0,0517	0,139	2,48	2,45	0,03

Voor het begin van de syntheses volgt uit de empirische formule een maximale $A = 3,80 \mu\text{mol/s}$ bij 485 K met 0,5 g Ni van de katalysator. De beginactiviteit van deze katalysator is bij deze temperatuur dus $7,6 \mu\text{mol/g.s.}$

Na 180 ks is A gedaald tot $2,45 \mu\text{mol/s}$, dit is 64,5 % van de maximale A.

Na het strippen van de katalysator bij 539 K is naar een empirische

formule gezocht die het verband tussen het aantal na het strippen extra achtergebleven grammatomen C (X) en A weergeeft :

totaal na	X	$X^{\frac{2}{3}}$	formule $A = 2,92 - 9,5 X^{\frac{2}{3}}$	werkelijke A	verschil
187,2 ks	0,00199	0,016	2,77	2,78	- 0,01
194,4 ks	0,00390	0,025	2,68	2,67	0,01

Door het strippen is A gestegen tot 2,92 mol/s, dit is 77 % van de maximale A en op dezelfde waarde als bij de voorafgaande syntheses na ca. 90 ks. A is 14,4 ks na het strippen gedaald tot 70 % van de maximale A.

Na het strippen van de katalysator bij 583 K is opnieuw het verband tussen het aantal na dit strippen extra achtergebleven grammatomen C (X) en A empirisch vastgesteld :

totaal na	X	$X^{\frac{2}{3}}$	formule $A = 2,85 - 9,5 X^{\frac{2}{3}}$	werkelijke A	verschil
201,6 ks	0,00196	0,016	2,70	2,75	- 0,05
208,8 ks	0,00377	0,024	2,62	2,58	0,04

Door dit strippen is A gestegen tot 2,85 mol/s, dit is 75 % van de maximale A en op dezelfde waarde als bij de syntheses na ca. 100 ks. A is 14,4 ks na het strippen gedaald tot 68 % van de maximale A.

Bij het strippen van de katalysator neemt de activiteit hiervan aanzienlijk meer toe dan de geringe hoeveelheid vrijgekomen C in evenredigheid tot de totaal achtergebleven C zou doen verwachten. Het grootste deel van de achtergebleven C zal op het katalysatoroppervlak de precursors gevormd hebben voor de produktie van de hogere koolwaterstoffen. De in verhouding kleine hoeveelheid organische gifstof welke bij de syntheses bij 485 K ontstaat, doet A dalen met $9,5 X^{\frac{2}{3}}$ en verdwijnt voor het grootste deel weer bij het verhitten van de katalysator in H₂.

Denkbaar is een alternerende werkwijze met een en dezelfde katalysator, bijvoorbeeld IOOks syntheses bij 485 K en 5 ks strippen met H₂ bij 540 K.

Recycling van gedroogd uitgaand gas

Met de thermostabiele verdunde nikkelkatalysator, periodiek gereactiveerd in H₂ bij 540 K, is bij 485 K een snelle vorming van de koolwaterstoffen CH₄ tot en met C₁₀ mogelijk. Deze syntheses dienen plaats te hebben in aanwezigheid van een overmaat H₂ ten-einde de vorming van organische gifstof voor de katalysator zo-veel mogelijk te beperken.

Met 0,5 g Ni van deze katalysator ontstaat uit ca. 95 μmol/s synthese-gas met $\frac{H_2}{CO} = ca. 4,0$ ongeveer 89 μmol/s van een gasmengsel, dat bestaat uit (getallen van syntheses na 90 ks) :

1,44 % CH ₄	}	totaal 1,97 %
0,22 % C ₂		
0,13 % C ₃		
0,08 % C ₄		
0,05 % C ₅		
0,05 % C ₆ t/m C ₁₀		

Verwacht mag worden dat recycling van een groot deel van het uitgaande gas na afscheiding van H₂O en aanvulling met synthese-gas met $\frac{H_2}{CO} = ca. 3,0$ de concentraties van de koolwaterstoffen aan-merkelijk doet toenemen.

Naar schatting zal bij 90 % recycling het uitgaande gas in de stationaire toestand ongeveer 16,7 % koolwaterstoffen bevatten.

Beschouwingen met reactievergelijkingen

Op grond van de voorgaande experimentele gegevens kunnen bij de Fischer-Tropsch syntheses 3 verschillende reactie-mechanismen worden onderscheiden :

- a. een katalysator-cyclus met de produktie van CH₄ ;
- b. de produktie van C₂ (C₂H₄ en C₂H₆) ;
- c. ketengroei en terminatie op het katalysator-oppervlak met de produktie van C₃ en hogere koolwaterstoffen.

Uitgegaan wordt van het feit dat gereduceerde nikkelkatalysator vele atomen H bevat in evenwicht met moleculen H₂ in de gasfase :



a. Katalysator-cyclus met de produktie van CH₄

Achtereenvolgens hebben wij te maken met :

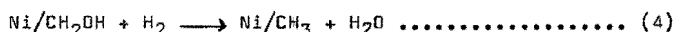
chemisorptie van CO (eerste initiale reactie van CO) ;



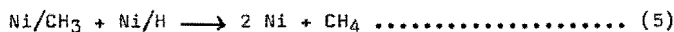
reductie op het katalysator-oppervlak ;



secundaire vorming van H₂O ;



desorptie van CH₄ door atomen H ;

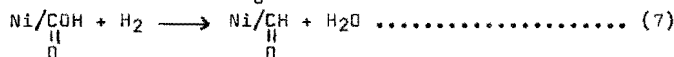
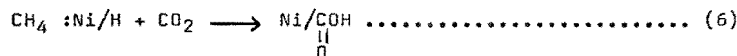


Ni/CH₃ is de precursor van CH₄

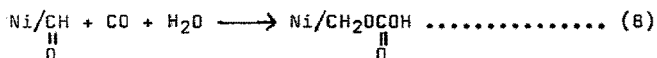
vorming van atomen H.



Bij deze eerste initiale reactie reageert CO op analoge wijze als bij de chemisorptie van CO₂, welke ook leidt tot de produktie van



Afneming van de activiteit van de katalysator (omzettingssnelheid van CO in koolwaterstoffen) stellen wij ondermeer veroorzaakt door het blokkeren van het actieve oppervlak door de reactie :



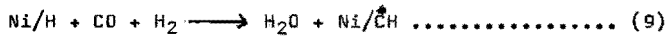
Tijdens de syntheses blijven ca.3 atomen O (z) per 2 atomen C (x) achter bij de katalysator ,hetgeen overeenkomt met bovengenoemde organische gifstof.De ongewenste reactie (8) wordt tegengewerkt door veel H₂ t.o.v. CO (f_I groot) en door de plaatselijke concentratie van H₂O zo laag mogelijk te houden (verdunnen van de katalysator met γ -Al₂O₃).

Beginnende met verse katalysator neemt de produktie van CH₄ in verhouding tot die van C₃ en hogere koolwaterstoffen met de tijd sterker af.Na gedeeltelijke reactivering van de katalysator blijkt de produktie van CH₄ blijvend sterk verminderd te zijn t.o.v.die met verse katalysator.Aan te nemen is dat de snelheidsbepalende stap voor de produktie van CH₄ de chemisorptie van CO is.Deze is kennelijk maximaal bij een verse katalysator met uitsluitend atomen H op het oppervlak.Na verloop van tijd zal het aandeel van de chemisorptie van CO kleiner worden.

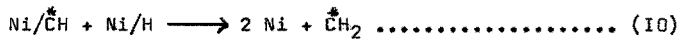
b. Produktie van C₂

Hierbij heeft achtereenvolgens plaats :

chemisorptie van C (tweede initiale reactie van CO met
primaire vorming van H₂O) ;



desorptie van het radicaal CH₂ door atomen H ;



vorming hieruit van C₂H₄ ;



hydrogenering ;



vorming van atomen H .



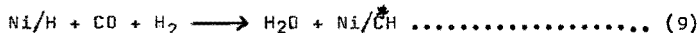
Aan te nemen is dat de produktie van C₂ bepaald wordt door de concentratie van radicalen CH₂ met de snelheidsbepalende reactie (II). Dit verklaart waarom de vorming van C₂ in tegenstelling tot die van de andere koolwaterstoffen niet afhankelijk is van de activiteit van de katalysator, mits voldoende Ni/H aanwezig is voor de vorming van deze radicalen door de reacties (9) en (10).

Gebruikte katalysator bevat na de verhitting de precursors van CH₄, C₃, C₄,, maar aanvankelijk onvoldoende Ni/H voor de produktie van C₂. Bij voortzetting van de syntheses neemt Ni/H toe en daarmee de produktie van C₂ ten koste van die van CH₄, C₃ en hogere koolwaterstoffen.

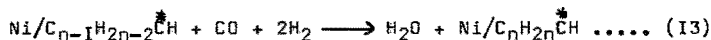
c. Ketengroei en terminatie op het katalysator-oppervlak met de produktie van C₃ en hogere koolwaterstoffen

De volgende reacties worden verondersteld plaats te hebben : chemisorptie van C (tweede initiale reactie van CO met

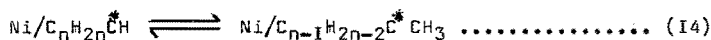
primaire vorming van H₂O) ;



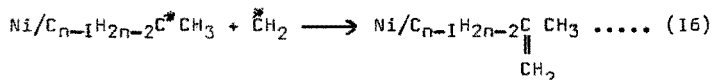
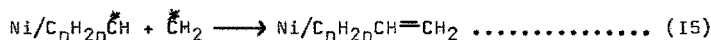
ketengroei (met primaire vorming van H₂O) ;



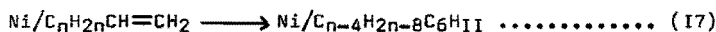
isomerisatie (n ≥ 2) ;



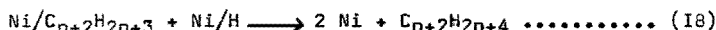
terminatie (door reactie met gevormde radicalen CH₂) ;



ringvorming ($n \geq 5$);

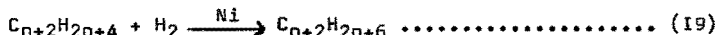


desorptie van onverzadigde en cyclische koolwaterstoffen;



$\text{Ni/C}_{n+2}\text{H}_{2n+3}$ is de precursor van $\text{C}_{n+2}\text{H}_{2n+4}$.

hydrogenering van onverzadigde koolwaterstoffen;



vorming van atomen H.



In het begin van de syntheses met verse katalysator zal de ketengroei bepaald worden door de chemisorptie van C (reactie 9).

Uiteindelijk is aan te nemen dat in de stationaire toestand de terminatie de snelheidsbepalende stap is. In dat geval is de concentratie van radicalen CH_2 maatgevend, evenals dat het geval is bij de produktie van C_2 . Dit verklaart dat het quotiënt $\frac{(\text{C}_3)}{(\text{C}_2)}$ met 0,57 uiteindelijk komt op de waarde van $\frac{(\text{C}_{n+1})}{(\text{C}_n)}$ met $n \geq 3$.

d. Reacties bij het strippen van de katalysator

In het begin van het strippen van de katalysator met N_2 kan in eerste instantie een gasmengsel verwacht worden met nog de relatieve samenstelling van de molfracties tijdens de voorafgaande syntheses. Door de bij het strippen gevonden samenstelling hiermee te vergelijken wordt een indruk verkregen van de reacties die bij het strippen een rol spelen.

In het volgende overzicht zijn de vormingssnelheden tijdens de syntheses herleid in evenredigheid tot die van C_2H_6 tijdens het strippen om een vergelijk daarmee mogelijk te maken.

Bij het strippen met N_2 komt in het begin duidelijk extra H_2O , CO_2 en CH_4 vrij. Ongetwijfeld zal van de katalysator ook H_2 vrijkomen:



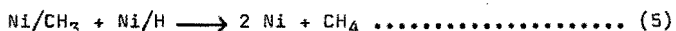
Vrijgekomen in $\mu\text{mol/s}$

	tijdens de synthesen gemiddeld na 176 ks	idem herleid in evenredigheid tot $\text{C}_2\text{H}_6 = 0,047$	tijdens strippen met N_2 na 0,18 ks	plus extra bij het strippen met N_2 na 0,18 ks
H_2O	2,38	0,61	3,69	3,08
CO_2	0,007	0,002	0,15	0,15
CH_4	1,073	0,27	3,42	3,15
C_2H_6	0,184	<u>0,047</u>	<u>0,047</u>	
C_3H_8	0,104	0,027	0,016	
C_4H_{10}	0,059	0,015	0,014	

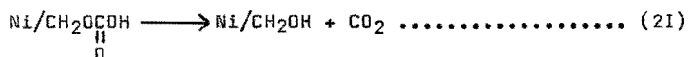
Het extra H_2O komt van het $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dat aan de droge N_2 wordt afgestaan ($3,23 \mu\text{mol/s}$). Een deel ($0,15 \mu\text{mol/s}$) van het H_2O reageert met ook vrijgekomen CO :



Zolang nog voldoende Ni/H aanwezig is, wordt extra CH_4 gevormd bij de verhoogde temperatuur uit de precursor op de katalysator :



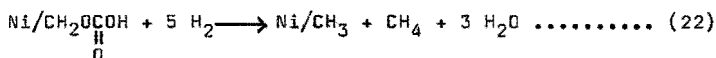
Bij voortzetting van het strippen met N_2 ontbreken CO en H_2 in de gasfase en zijn de vrijkomende gassen als zodanig afkomstig van de katalysator. Zie pagina 12. H_2O komt nog van het drogen van $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Een met de temperatuur boven ca. 520 K toenemende kleine hoeveelheid CO_2 kan verklaard worden door ontleding van een deel van de bij de syntheses gevormde organische gifstof:



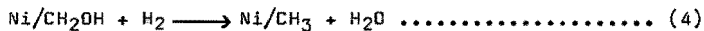
De langzaam met de tijd afnemende hoeveelheid CH_4 kan komen door reactie van de op het oppervlak aanwezige precursor met nog in het nikkel opgeloste en naar het oppervlak migrerende H (reactie 5). Het strippen van de droge katalysator met H_2 is gekenmerkt door

reacties met vorming van H₂O.

Na ca. 0,6 ks is de $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{CH}_4}$ -verhouding gemiddeld ca. 3. Dit wijst op een reactie met een groep bestaande uit 3 atomen O per atoom C:

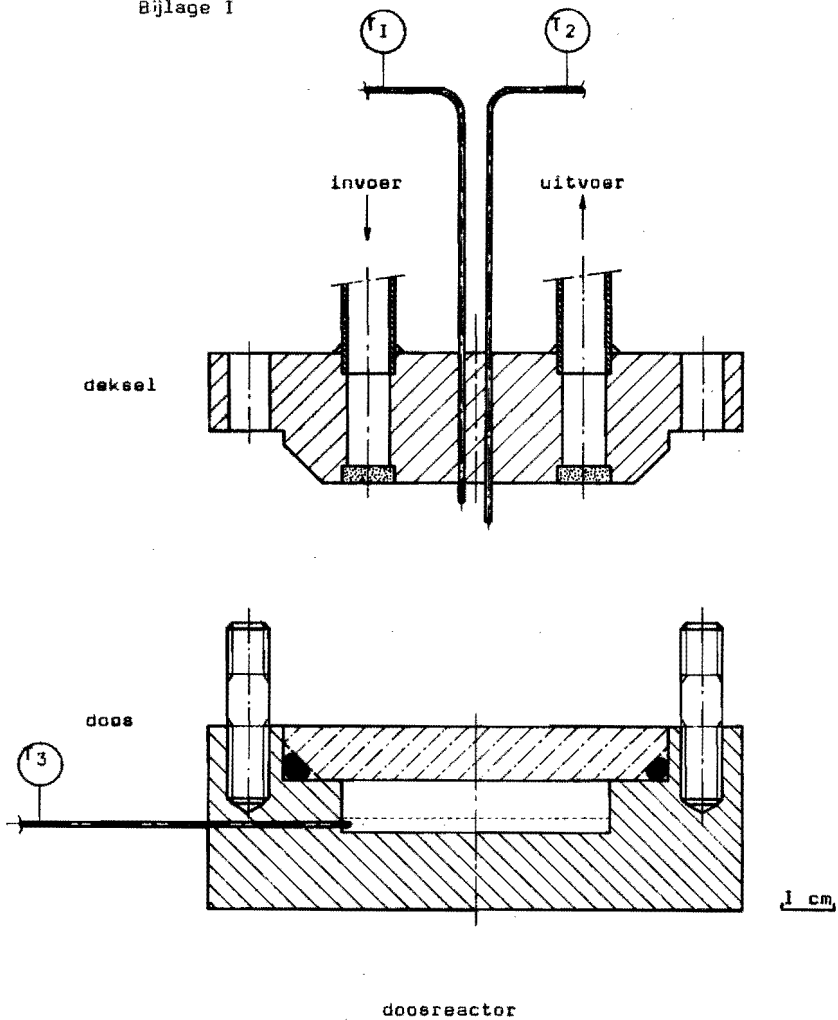


In het begin van het strippen met H₂ is de $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{CH}_4}$ -verhouding groter dan 3. Dan ontstaat extra H₂O door reductie van het volgens (2I) gevormde Ni/CH₂OH:



De gedeeltelijke reactivering van de katalysator is het gevolg van de reacties (2I) en (22).

Bijlage I



Temperatuurmeting met de thermokoppels

T_1 in de vrije gasruimte

T_2 boven in het laagje katalysator

T_3 onder in het laagje katalysator

Volume van vrije gasruimte 14,7 cm³

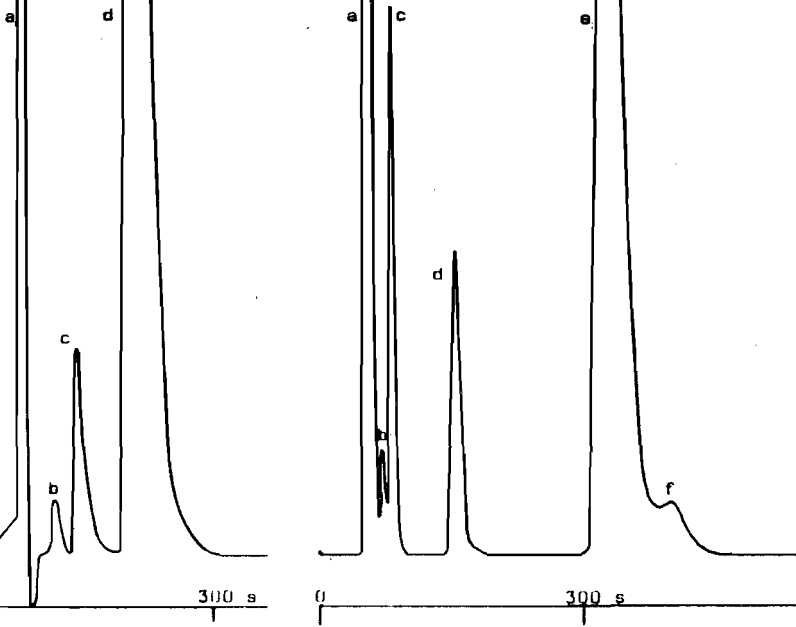
Volume van de ruimte waarin het laagje katalysator ligt 4,9 cm³

Bijlage 2

- Kolom I
Molsieves 13 x
a. H₂
b. N₂
c. CH₄
d. CO

Kolom II
Porapak I

- a. CO + N₂ + O₂ + CH₄
b. CO₂
c. C₂H₆ + C₂H₄
d. C₃H₈
e. H₂O
f. (n+1)-C₄H₁₀



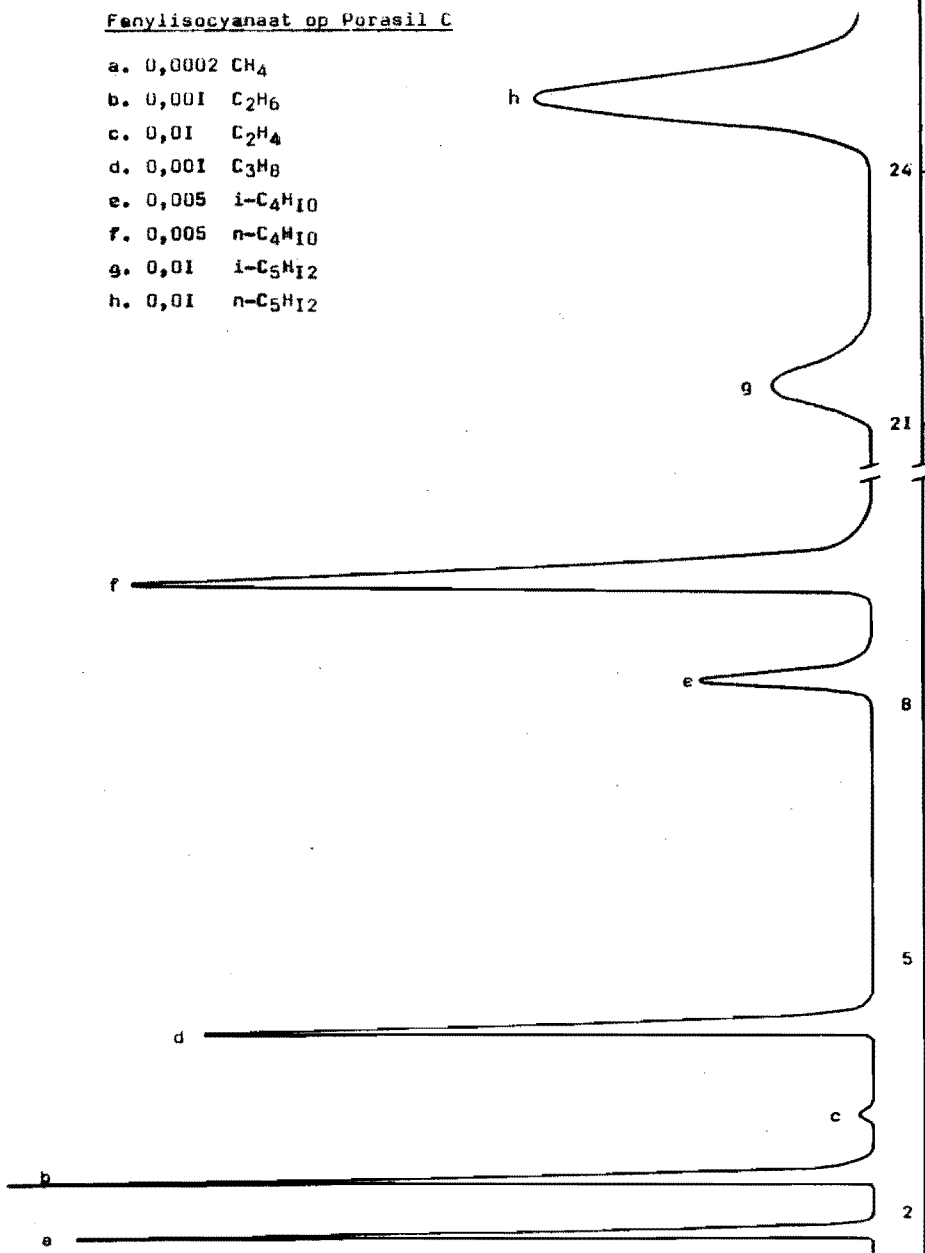
Bijlage 3

Kolom III

Fenylisocyaanaat op Porasil C

- a. 0,0002 CH₄
- b. 0,001 C₂H₆
- c. 0,01 C₂H₄
- d. 0,001 C₃H₈
- e. 0,005 i-C₄H₁₀
- f. 0,005 n-C₄H₁₀
- g. 0,01 i-C₅H₁₂
- h. 0,01 n-C₅H₁₂

27
tijd in
100 s



Bijlage 4

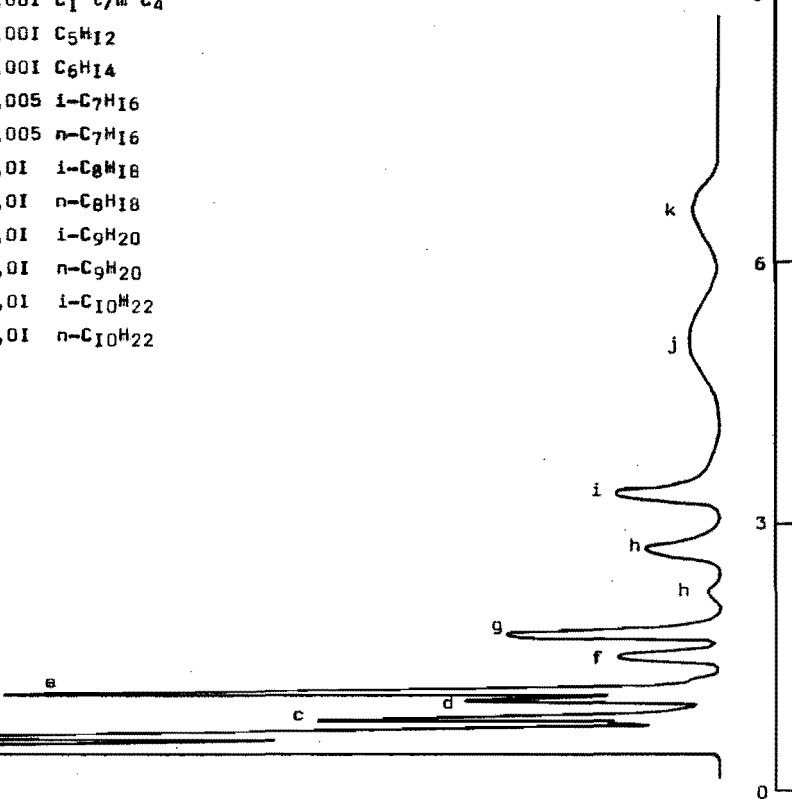
Kolom IV

10 % Squalan op Chromosorb P

- a. 0,001 C_1 t/m C_4
- b. 0,001 C_5H_{12}
- c. 0,001 C_6H_{14}
- d. 0,005 i- C_7H_{16}
- e. 0,005 n- C_7H_{16}
- f. 0,01 i- C_8H_{18}
- g. 0,01 n- C_8H_{18}
- h. 0,01 i- C_9H_{20}
- i. 0,01 n- C_9H_{20}
- j. 0,01 i- $C_{10}H_{22}$
- k. 0,01 n- $C_{10}H_{22}$

tijd in

100 s g



Bijlage 5 Voorbeeld van de analyse met de berekening

KOLOM I

één IE van CO =

2,493 · 10⁻⁶ molfractie

ijkfactoren t.o.v.CO van

H₂ = 21

CO = 1,000

CH₄ = 1,23

aantal IE van

H₂ = 13.534

CO = 64.128

CH₄ = 11.712

molfractie van

H₂ = 0,71

CO = 0,159.9

CH₄ = 0,035.9

KOLOM II

CO₂ = 2,1

CO₂ = 83

CO₂ = 0,000.43

C₃ = 1.088

H₂O+C₄ = 11.398

C₄ = 644

H₂O = 2,85

H₂O = 10.754

H₂O = 0,076.4

KOLOM III

één OE van CH₄ =

1,69 · 10⁻⁶ molfractie

ijkfactoren t.o.v.CH₄ van

C₂H₆ = 0,67

C₂H₄ = 0,64

C₃H₈ = 0,35

C₃H₆ = 0,34

C₄H₁₀ = 0,34

C₄H₈ = 0,33

C₅H₁₂ = 0,33

aantal OE van

CH₄ = 21.200

C₂H₆ = 3.050

C₂H₄ = 1

C₃H₈ = 4.571

C₃H₆ = 0

C₄H₁₀ = 2.783

C₄H₈ = 2

C₅H₁₂ = 1.628

C₂H₆ = 0,003.5

C₂H₄ = 0,000.001

C₃H₈ = 0,002.7

inclusief iso's:

C₄H₁₀ = 0,001.6

C₄H₈ = 0,000.001

C₅H₁₂ = 0,000.91

KOLOM IV

één OE van C₅H₁₂ =

0,51 · 10⁻⁶ molfractie

ijkfactoren t.o.v.C₅H₁₂ van

C₆H₁₄ = 0,82

C₇H₁₆ = 0,71

C₈H₁₈ = 0,63

C₉H₂₀ = 0,57

C₁₀H₂₂ = 0,52

C₅H₁₂ = 1.784

C₆H₁₄ = 1.150

C₇H₁₆ = 607

C₈H₁₈ = 339

C₉H₂₀ = 205

C₁₀H₂₂ = 144

C₆H₁₄ = 0,000.48

C₇H₁₆ = 0,000.22

C₈H₁₈ = 0,000.11

C₉H₂₀ = 0,000.060

C₁₀H₂₂ = 0,000.038

+
0,282.2

Bijlage 6

Experimenteel bepaald $b = 0,9$
 $d = 16,3$

tijdvak van 7,2 ks gemiddeld na	4 ks	11 ks	18 ks	25 ks	83 ks
T	485 K	485 K	485 K	485 K	484 K
p	117 kPa	118 kPa	118 kPa	118 kPa	117 kPa
$I_{\text{koolmonoxyde}}$ $M \text{ mol/s}$	19,23	19,28	19,36	19,42	19,29
I_{H_2} $M \text{ mol/s}$	74,0	74,7	74,2		
(CO)	0,175.5	0,175.2	0,177.0	0,173.0	0,173.8
(H ₂ O)	, 37.6	, 37.8	, 36.3	, 36.7	, 30.2
(CO ₂)	, .058	, .064	, .079	, .079	, .095
(CH ₄)	, <u>21.28</u>	, 19.31	, 19.12	, 18.46	, 14.38
(C ₂ H ₆)	, 2.290	, 2.251	, <u>2.320</u>	, 2.284	, 2.153
(C ₂ H ₄)	, .003	, .003	, .003	, .004	, .005
(C ₃ H ₈)	, 1.749	, 1.733	, <u>1.753</u>	, 1.684	, 1.366
(i-C ₄)	, .171	, .167	, <u>.177</u>	, .163	, .129
(n-C ₄ H ₁₀)	, .860	, .853	, <u>.875</u>	, .828	, .659
(i-C ₅)	, .141	, .132	, .125	, .120	, .097
(n-C ₅ H ₁₂)	, .457	, .467	, .463	, .453	, .364
(i-C ₆)	, .068	, .064	, .065	, .061	, .039
(n-C ₆ H ₁₄)	, .248	, .251	, .246	, .246	, .207
(i-C ₇)	, .061	, .062	, .058	, .059	, .044
(n-C ₇ H ₁₆)	, .098	, .104	, .103	, .103	, .094
(i-C ₈)	, .035	, .033	, .031	, .030	, .025
(n-C ₈ H ₁₈)	, .047	, .050	, .048	, .047	, .045
(i-C ₉)	, .017	, .017	, .018	, .017	, .017
(n-C ₉ H ₂₀)	, .023	, .025	, .025	, .026	, .026
(i-C ₁₀)	, .007	, .009	, .009	, .009	, .007
(n-C ₁₀ H ₂₂)	, .010	, .009	, .012	, .018	, .012

tijdvak van 7,2 ks gemiddeld na	90 ks	97 ks	104 ks	112 ks	169 ks
T	485 K	485 K	485 K	485 K	485 K
p	117 kPa	117 kPa	117 kPa	117 kPa	116 kPa
I _{koolmonoxyde} μ mol/s	19,23	19,32	19,02	19,44	20,11
I _{H₂} μ mol/s					
(CO)	0,177.8	0,175.8	0,173.9	0,178.7	0,182.3
(H ₂ O)	, 31.8	, 30.4	, 31.3	, 31.5	, 24.4
(CO ₂)	, .111	, .116	, .126	, .137	, .079
(CH ₄)	, 14.42	, 14.54	, 14.53	, 14.11	, 11.17
(C ₂ H ₆)	, 2.149	, 2.180	, 2.199	, 2.174	, 1.937
(C ₂ H ₄)	, .005	, .005	, .004	, .004	, .006
(C ₃ H ₈)	, 1.342	, 1.333	, 1.338	, 1.306	, 1.110
(i-C ₄)	, .129	, .127	, .123	, .122	, .094
(n-C ₄ H ₁₀)	, .653	, .647	, .662	, .640	, .516
(i-C ₅)	, .090	, .083	, .090	, .095	, .092
(n-C ₅ H ₁₂)	, .376	, .354	, .361	, .379	, .300
(i-C ₆)	, .041	, .037	, .037	, .044	, .033
(n-C ₆ H ₁₄)	, .210	, .198	, .208	, .215	, .185
(i-C ₇)	, .046	, .041	, .043	, .043	, .035
(n-C ₇ H ₁₆)	, .096	, .092	, .097	, .098	, .090
(i-C ₈)	, .027	, .027	, .027	, .027	, .022
(n-C ₈ H ₁₈)	, .048	, .047	, .048	, .051	, .045
(i-C ₉)	, .017	, .015	, .016	, .017	, .015
(n-C ₉ H ₂₀)	, .023	, .025	, .027	, .036	, .028
(i-C ₁₀)	, .012	, .007	, .010	, .013	, .006
(n-C ₁₀ H ₂₂)	, .012	, .016	, .020	, .013	, .015

tijdvak van 7,2 ks gemiddeld na	176 ks	na 180 ks verhit in N ₂ tot 536 K en in H ₂ bij 539 K		na 194 ks verhit in N ₂ tot 583 K en in H ₂ bij 583 K	
		184 ks	191 ks	198 ks	205 ks
T	485 K	485 K	485 K	485 K	485 K
p	115 kPa	103 kPa	103 kPa	104 kPa	104 kPa
Ikoolmonoxyde M mol/s	19,20	19,03	18,73	18,68	18,67
I _{H₂} M mol/s		73,5	73,1	74,0	73,4
(CO)	0,178.4	0,184.9	0,182.9	0,181.1	0,183.0
(H ₂ O)	, 26.3	, 30,9	, 30.1	, 26.9	, 27.8
(CO ₂)	, .079	, .015	, .030	, .038	, .077
(CH ₄)	, 11.83	, 13.51	, 13.39	, 13,09	, 12.64
(C ₂ H ₆)	, 2.029	, 1.768	, 1.996	, 1.682	, 1.874
(C ₂ H ₄)	, .005	, .006	, .006	, .005	, .006
(C ₃ H ₈)	, 1.147	, 1.392	, 1.291	, 1.354	, 1.255
(i-C ₄)	, .101	, .168	, .144	, .175	, .150
(n-C ₄ H ₁₀)	, .547	, .755	, .675	, .771	, .670
(i-C ₅)	, .064	, .141	, .117	, .160	, .117
(n-C ₅ H ₁₂)	, .311	, .447	, .405	, .472	, .395
(i-C ₆)	, .027	, .078	, .065	, .072	, .064
(n-C ₆ H ₁₄)	, .176	, .265	, .237	, .265	, .223
(i-C ₇)	, .032	, .077	, .063	, .079	, .066
(n-C ₇ H ₁₆)	, .086	, .115	, .106	, .117	, .106
(i-C ₈)	, .023	, .042	, .038	, .041	, .040
(n-C ₈ H ₁₈)	, .046	, .056	, .050	, .055	, .054
(i-C ₉)	, .014	, .026	, .022	, .026	, .023
(n-C ₉ H ₂₀)	, .026	, .030	, .026	, .031	, .028
(i-C ₁₀)	, .009	, .012	, .013	, .010	, .014
(n-C ₁₀ H ₂₂)	, .013	, .013	, .013	, .023	, .015

Bijlage 7

Berekende resultaten

tijdvak van 7,2 ks		4 ks	II ks	I8 ks	25 ks	83 ks
gemiddeld na						
I _{CO}	μ mol/s	18,90	18,96	19,04	19,09	18,96
f _I		3,91	3,94	3,90	3,99*	4,09*
v		0,218.0	0,215.6	0,217.5	0,212.2	0,205.8
(H ₂)		0,755.8	0,757.9	0,757.6	0,762.1	0,772.8
f		3,96	4,00	3,95	4,06	4,15
Δ		0,005.3	0,002.8	0,004.5	0,002.7	0,001.9
geval		2	4	2	4	4
x		0,004.2	0,004.0*	0,003.9	0,003.8	0,003.1
y		0,006.3	0,003.8	0,003.5		
z		0,009.5	0,006.8	0,008.4	0,006.5	0,005.0
conversie		0,190.9	0,183.8	0,182.4	0,181.3	0,152.4
rendement		0,908	0,909*	0,910	0,909*	0,909*
I _{H₂}	μ mol/s				76,2	77,6
In	μ mol/s	93,2	94,0	93,6	95,6	96,9
Uit	μ mol/s	85,1	86,3	86,0	88,4	90,8
contractie		0,087	0,082	0,081	0,076	0,063
H ₂ O	μ mol/s	3,20	3,27	3,12	3,24	2,74
CO ₂	μ mol/s	,005	,006	,007	,007	,009
CH ₄	μ mol/s	<u>1,810</u>	1,666	1,644	1,631	1,306
C ₂	μ mol/s	,195	,195	,200	<u>,202</u>	,196
C ₃	μ mol/s	,149	,150	<u>,151</u>	,149	,124
(n+i)C ₄	μ mol/s	,087.7	,088.0	<u>,090.4</u>	,087.6	,071.6
(n+i)C ₅	μ mol/s	, 50.9	, 51.7	, 50.5	, 50.6	, 41.9
(n+i)C ₆	μ mol/s	, 26.9	, 27.2	, 26.7	, 27.1	, 22.3
(n+i)C ₇	μ mol/s	, 13.5	, 14.3	, 13.8	, 14.3	, 12.5
(n+i)C ₈	μ mol/s	, 7.0	, 7.2	, 6.8	, 6.8	, 6.4
(n+i)C ₉	μ mol/s	, 3.4	, 3.6	, 3.7	, 3.8	, 3.9
(n+i)C ₁₀	μ mol/s	, 1.4	, 1.6	, 1.8	, 2.4	, 1.7
A	μ mol/s	3,61	3,48	3,47	3,46	2,89
t	s	5,9	5,9	5,9	5,7	5,5

tijdvak van 7,2 ks gemiddeld na		90 ks	97 ks	104 ks	112 ks	169 ks
I_{CO}	μ mol/s	18,90	18,99	18,70	19,11	19,77
f_I		3,99*	4,05*	4,09*	3,98*	3,98*
v		0,209.8	0,207.6	0,206.1	0,210.5	0,208.5
(H ₂)		0,767.1	0,770.5	0,771.4	0,766.8	0,774.0
f		4,05	4,11	4,15	4,04	4,03
Δ		0,000.3	0,001.6	0,000.9	0,000.4	0,001.8
geval		4	4	4	4	4
x		0,003.1	0,003.1	0,003.1	0,003.0	0,002.5
y						
z		0,003.4	0,004.7	0,004.0	0,003.4	0,004.3
conversie		0,149.9	0,150.5	0,153.4	0,148.5	0,123.7
rendement		0,909*	0,909*	0,909*	0,909*	0,909*
I_{H_2}	μ mol/s	75,5	76,8	76,4	76,0	78,7
In	μ mol/s	94,7	96,2	95,4	95,5	98,8
Uit	μ mol/s	88,8	90,2	89,4	89,5	93,7
contractie		0,063	0,063	0,063	0,062	0,052
H ₂ O	μ mol/s	2,82	2,74	2,80	2,82	2,29
CO ₂	μ mol/s	,010	,011	,011	,012	,007
CH ₄	μ mol/s	1,281	1,311	1,299	1,263	1,047
C ₂	μ mol/s	,191	,197	,197	,195	,182
C ₃	μ mol/s	,119	,120	,120	,117	,104
(n+i)C ₄	μ mol/s	,069.4	,069.8	,070.2	,068.2	,057.2
(n+i)C ₅	μ mol/s	, 41.4	, 39.4	, 40.3	, 42.4	, 36.7
(n+i)C ₆	μ mol/s	, 22.3	, 21.2	, 21.9	, 23.2	, 20.4
(n+i)C ₇	μ mol/s	, 12.6	, 12.0	, 12.5	, 12.6	, 11.7
(n+i)C ₈	μ mol/s	, 6.7	, 6.7	, 6.7	, 7.0	, 6.3
(n+i)C ₉	μ mol/s	, 3.6	, 3.6	, 3.8	, 4.7	, 4.0
(n+i)C ₁₀	μ mol/s	, 2.1	, 2.1	, 2.7	, 2.3	, 2.0
A	μ mol/s	2,83	2,86	2,87	2,84	2,45
t	s	5,7	5,6	5,6	5,6	5,3

tijdvak van 7,2 ks gemiddeld na	I76 ks	na 180 ks verhit in N ₂ tot 536 K en in H ₂ bij 539 K		na 194 ks verhit in N ₂ tot 583 K en in H ₂ bij 583 K	
		I84 ks	I91 ks	I98 ks	205 ks
		I _{CO} μ mol/s	18,87	18,71	18,41
f _I	4,06*	3,93	3,97	4,03	4,00
v	0,205.5	0,217.8	0,214.5	0,213.5	0,213.5
(H ₂)	0,775.3	0,761.7	0,764.8	0,770.2	0,768.0
f	4,11	3,88	3,94	3,97	3,95
Δ	0,000.8	0,002.4	0,001.9	0,006.1	0,003.1
geval	4	3	3	3	3
x	0,002.6	0,003.3*	0,003.1*	0,003.2*	0,003.0*
y		0,024.4	0,019.3	0,025.1	0,021.7
z	0,003.4	0,005.7	0,005.0	0,009.3	0,006.0
conversie	0,129.7	0,148.4	0,144.9	0,149.6	0,140.6
rendement	0,909*	0,909*	0,909*	0,909*	0,909*
I _{H₂} μ mol/s	76,6				
In μ mol/s	95,8	92,5	91,8	92,6	92,1
Uit μ mol/s	90,7	84,6	84,6	84,7	84,8
contractie	0,054	0,086	0,079	0,086	0,079
H ₂ O μ mol/s	2,38	2,61	2,54	2,28	2,36
CO ₂ μ mol/s	,007	,001	,003	,003	,007
CH ₄ μ mol/s	1,073	1,144	1,132	1,109	1,071
C ₂ μ mol/s	,185	,150	,169	,143	,159
C ₃ μ mol/s	,104	,118	,109	,115	,106
(n+i)C ₄ μ mol/s	,058.8	,078.1	,069.3	,080.1	,069.5
(n+i)C ₅ μ mol/s	, 34.0	, 49.8	, 44.1	, <u>53.5</u>	, 43.4
(n+i)C ₆ μ mol/s	, 18.4	, <u>29.0</u>	, 25.5	, 28.0	, 24.3
(n+i)C ₇ μ mol/s	, 10.7	, 16.3	, 14.3	, <u>16.6</u>	, 14.8
(n+i)C ₈ μ mol/s	, 6.3	, <u>8.3</u>	, 7.4	, 8.1	, 8.0
(n+i)C ₉ μ mol/s	, 3.6	, 4.7	, 4.1	, <u>4.8</u>	, 4.3
(n+i)C ₁₀ μ mol/s	, 2.0	, 2.1	, 2.2	, <u>2.8</u>	, 2.5
A μ mol/s	2,45	2,78	2,67	2,75	2,58
t s	5,5	5,2	5,2	5,3	5,3

Bijlage 8

Fischer-Tropsch synthese
van koolwaterstoffen
met 0,5 g Ni van een verdunde
nikkelkatalysator bij 485 K
en 117 kPa

- a. na 4 ks
- b. na 176 ks
- c. 4 ks na kat.regeneratie
- d. 11 ks na kat.regeneratie

mol/s

