

Abb. 5.11: Mn/Fe-Katalysatoren Einfluß der Aktivierungsbedingungen im Festbettreaktor

Tab. 5.7: Mn/Fe-Katalysatoren, Einfluß der Aktivierungsbedingungen

Kat. Nr. 86, Mn/Fe = 83/17, Flüssigphasenreaktor, V. Nr. 145, Akt. mit CO + H₂ bei 285 °C;
 V. Nr. 146, mit H₂ bei 325 °C

REAKTIONSBEDINGUNGEN		GASUMSATZ		OLEFIN - GEHALTE		C4 - FRAKTION		C2/4 - OLEFINE											
KAT. NR.	VERS. DRUCK	TEMP. °C	CO/H ₂	CO/H ₂	CO/H ₂	CO/H ₂	CO/H ₂	CO/H ₂	CO/H ₂										
NR.	BAR	GRU-C	1/H F-GAS	R-GAS	UNS.	C1	C2	C3	C4										
86	145,31	11	271	155	1,03	3,78	1,33	53,8	40,6	47,2	67,3	89,2	89,5	83,2	90,6	1,0	22,6	43,2	34,2
86	145,32	11	200	151	0,99	3,63	1,34	67,5	49,3	58,3	61,4	88,7	89,6	81,5	87,1	1,0	20,7	44,4	34,9
86	145,33	11	290	146	0,99	3,54	1,35	74,8	54,5	64,6	49,7	86,4	88,3	77,0	79,6	1,0	17,7	46,7	35,7
86	145,34	11	302	146	0,99	3,45	1,33	81,5	59,8	70,5	30,4	79,2	83,0	66,5	62,8	1,1	13,0	50,4	36,6
86	145,35	11	309	125	1,00	3,44	1,45	80,4	55,5	67,9	27,6	76,9	81,3	63,5	60,9	1,3	12,9	50,7	36,3
86	145,07	11	318	118	1,00	3,42	1,44	83,0	58,5	70,0	21,2	72,8	78,0	57,1	56,0	1,4	12,3	53,1	34,7
86	146,31	11	269	196	1,03	3,92	1,27	34,0	27,2	30,6	69,1	88,9	88,4	83,3	90,8	0,9	22,8	42,2	35,0
86	146,32	11	270	190	0,99	3,78	1,38	51,1	37,2	44,2	60,6	88,5	88,9	80,8	87,4	1,0	21,0	43,9	35,1
86	146,33	11	239	199	0,99	3,63	1,48	64,1	43,3	53,1	52,0	87,2	88,4	77,5	82,3	1,0	19,1	45,7	35,2
86	146,34	11	290	198	1,99	3,52	1,50	72,7	48,4	60,5	38,7	83,3	85,6	71,1	72,3	1,0	15,7	48,3	36,0
86	146,07	11	308	206	0,99	3,51	1,46	75,2	51,7	63,4	34,0	80,1	82,9	67,3	64,5	1,3	14,9	48,9	36,2
86	146,38	11	318	202	0,99	3,47	1,44	78,6	54,6	66,6	23,3	72,6	76,7	57,7	55,3	1,5	13,0	51,4	35,5

REAKTIONSBEDINGUNGEN		SELEKTIVITÄT		ZUSAMMENSETZUNG DES FT-PRODUKTES																
KAT. NR.	VERS. DRUCK	TEMP. °C	CO/H ₂	CO/H ₂	OLEF.															
NR.	BAR	GRU-C	1/H F-GAS	R-GAS	UNS.															
86	145,31	11	271	155	1,00	27,5	7,3	9,2	13,3	10,5	59,6	8,2	6,1	3,2	11,7	1,5	9,3	1,1	58,9	26,2
86	145,32	11	200	151	0,99	27,8	7,6	9,4	13,9	10,0	58,3	8,6	5,7	3,8	12,1	1,6	9,6	1,1	57,5	32,6
86	145,33	11	290	146	0,99	27,2	8,7	9,7	14,7	11,0	55,9	9,0	4,7	5,1	12,5	2,1	9,5	1,3	55,1	35,1
86	145,34	11	302	146	0,99	25,6	11,9	10,9	16,3	11,3	49,6	13,2	3,2	7,9	12,6	3,5	9,1	1,9	48,5	35,5
86	145,35	11	309	125	1,00	28,5	16,1	13,3	18,8	12,7	39,0	17,8	3,6	10,0	14,0	4,4	10,0	2,4	37,9	37,3
86	145,07	11	310	118	1,00	28,9	23,2	16,7	21,1	12,9	26,1	25,4	3,4	13,5	14,6	5,7	9,6	2,8	25,0	38,4
86	146,31	11	269	196	1,00	27,5	8,0	9,1	13,0	10,9	59,0	9,0	6,2	2,9	11,4	1,5	9,5	1,3	58,3	16,9
86	146,32	11	270	198	0,99	28,8	8,9	9,9	14,3	11,4	55,5	10,0	5,9	4,1	12,4	1,7	9,9	1,3	54,6	25,4
86	146,33	11	289	199	0,99	30,0	10,1	11,0	15,7	12,0	51,2	11,3	5,6	5,6	13,4	2,1	10,4	1,4	50,3	32,0
86	146,34	11	298	198	0,99	29,7	12,2	12,1	17,2	12,5	46,1	13,6	4,5	7,7	13,9	2,9	10,4	1,8	45,1	35,2
86	146,07	11	308	206	0,99	27,9	12,3	12,2	17,0	12,2	46,3	13,7	4,0	8,4	13,2	3,4	9,8	2,1	45,3	34,6
86	146,38	11	310	202	0,99	26,5	17,9	14,9	18,8	12,3	36,1	19,7	3,3	11,7	13,1	5,2	9,1	2,8	35,0	33,8

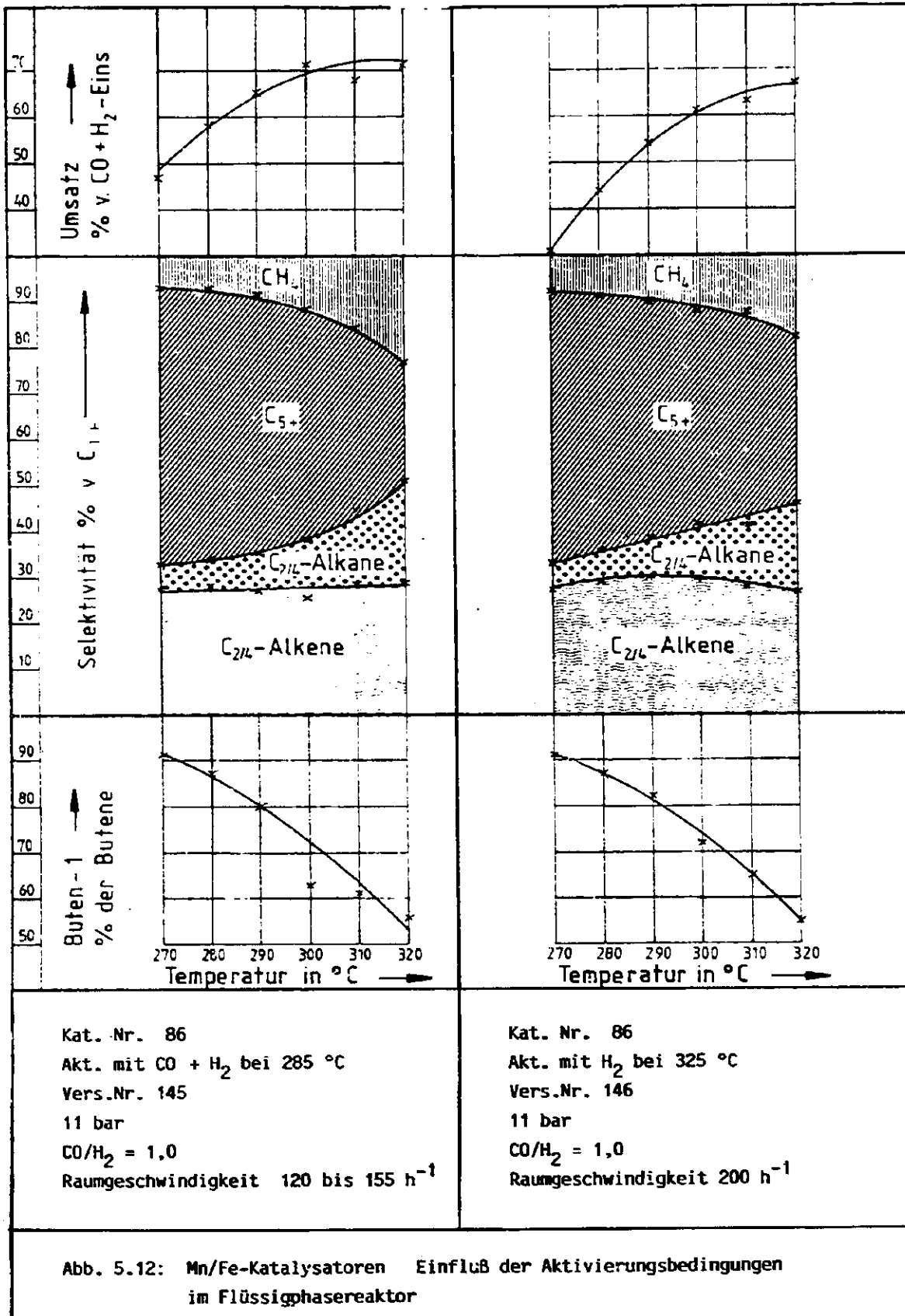


Abb. 5.12: Mn/Fe-Katalysatoren Einfluß der Aktivierungsbedingungen im Flüssigphasereaktor

5.2.4 Katalysatoren mit thermischer Vorbehandlung

In den Versuchen Nr. 21 und 24 ist der gleiche Katalysator eingesetzt und nach der gleichen Methode aktiviert worden. Im Versuch Nr. 64 ist dieser Katalysator vor dem Einsatz bei 800 °C getempert worden und erhielt danach eine neue Katalysator-Nummer.

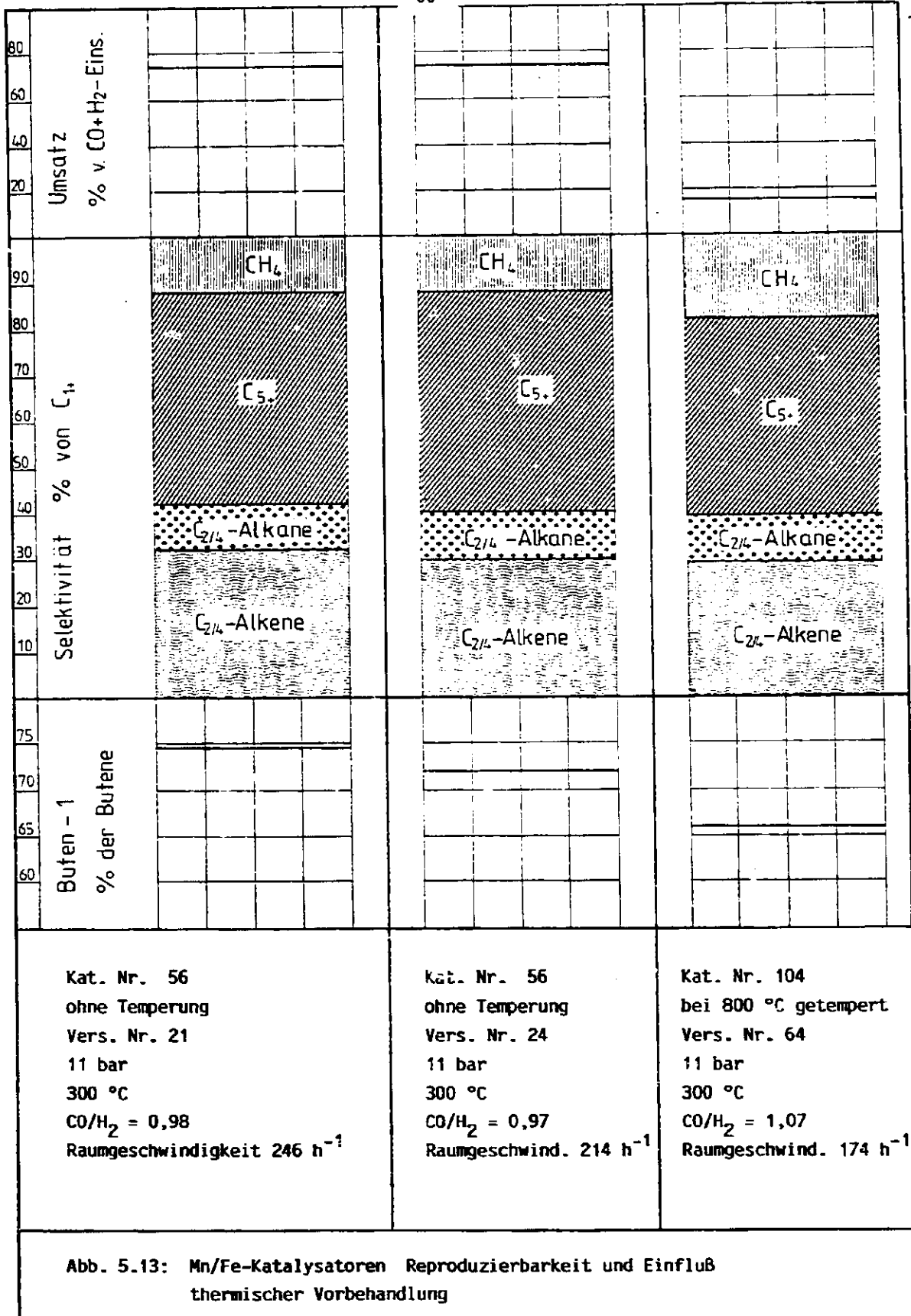
Die Synthese wurde in allen Fällen in Festbettreaktoren durchgeführt. Reaktionsbedingungen waren 11 bar, 300 °C, CO/H₂-Verhältnisse von ca. 1 und Raumgeschwindigkeiten zwischen 170 und 250 h⁻¹. Die Ergebnisse zeigen die Tab. 5.8 und die Abb. 5.13. Dargestellt sind jeweils die Ergebnisse bei einer Bedingung. Man erkennt, daß beim Einsatz des gleichen Katalysators in unterschiedlichen Versuchen die Reproduzierbarkeit sehr gut ist. Die Unterschiede sind gering. In Versuch 24 werden im Mittel etwas langkettigere Produkte gebildet, Alpha-Anteil und C_{2/4}-Olefinausbeute sind etwas geringer.

Demgegenüber sind beim getemperten Katalysator Nr. 104 wesentliche Unterschiede zu beachten. Der Umsatz sinkt von 74 auf 17 %. Die Temperung hat somit eine erhebliche Aktivitätsverminderung zur Folge. Das Produkt ist kurzkettiger und wesentlich methanreicher. Die Olefingehalte der C_{2/4}-Fraktionen und die C_{2/4}-Olefinselektivität unterscheiden sich dagegen nur wenig. Die Doppelbindung wird stärker isomerisiert. Der Alpha-Anteil liegt bei Butenen knapp 10 % niedriger. Aufgrund des geringen Gasumsatzes ist auch die C_{2/4}-Ausbeute stark reduziert.

Tab. 5.8: Mn/Fe-Katalysatoren, Einfluß thermischer Vorbehandlung
 Mn/Fe = 86/14, Kat. Nr. 56, ohne Temperatur; Kat. Nr. 104, bei 800 °C getempert

KAT. NR.	VERS. NR.	DRUCK	TEMP.	RG	CO/H2	F-GAS	R-GAS	UHS.	CC	H2	CO/H2	C2	C3	C4	C2/4	ALPHA-ISO-	GEHALT AN		
56	21,35	11	300	246	0,98	1,31	1,40	87,7	60,9	74,1	47,6	84,0	87,5	75,9	74,7	0,9	15,9	45,2	38,5
56	24,32	11	309	214	0,97	1,33	1,39	86,7	60,7	73,5	47,6	85,3	86,7	75,8	72,1	0,9	16,7	46,3	37,1
104	64,32	11	290	174	1,07	1,09	1,01	16,0	17,1	16,5	50,9	83,7	82,5	74,9	65,8	2,3	17,5	44,1	38,4

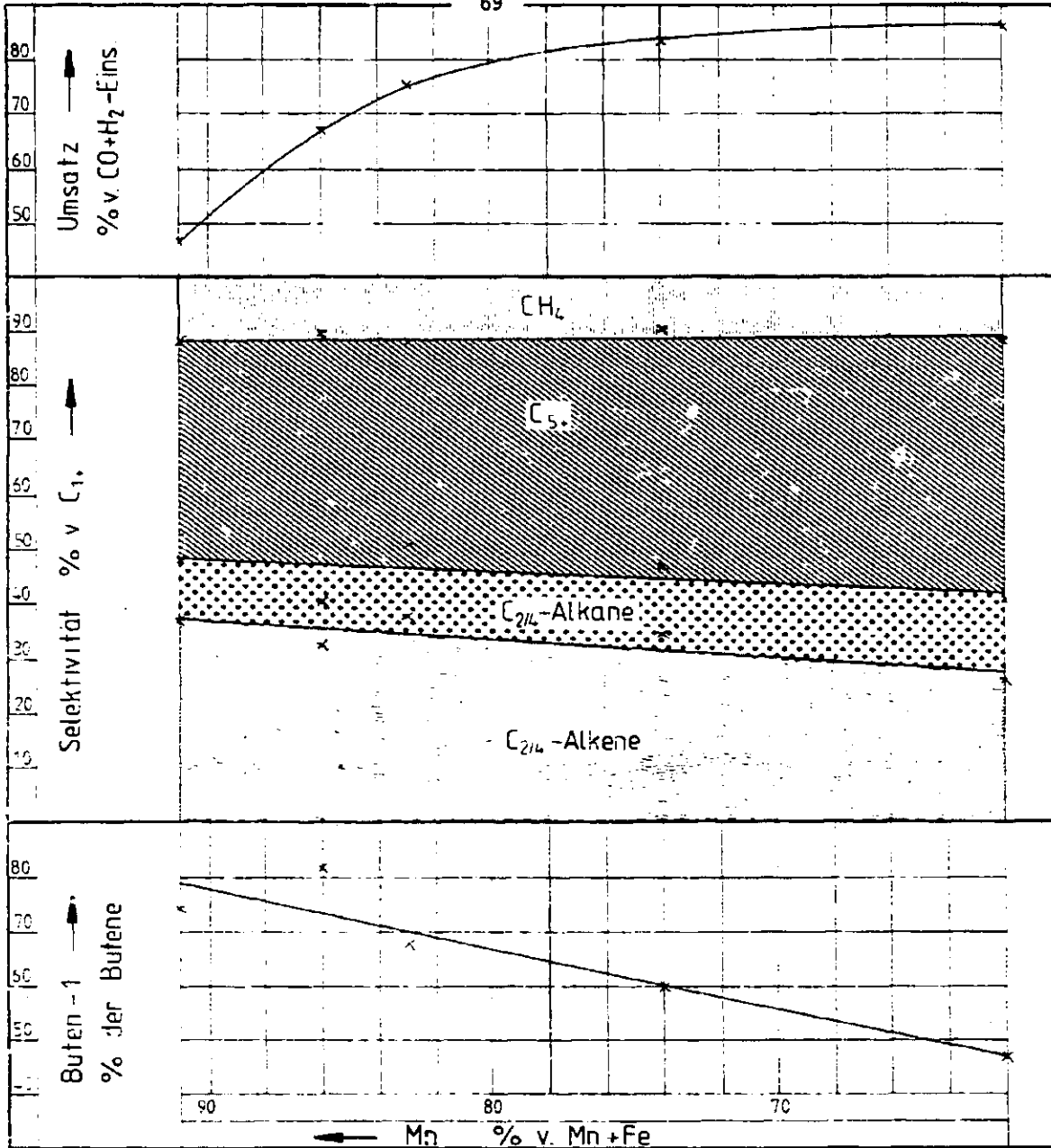
KAT. NR.	VERS. NR.	DRUCK	TEMP.	RG	CO/H2	F-GAS	R-GAS	UHS.	CC	H2	CO/H2	C2	C3	C4	C5	CH4	C2H4	C2H6	C3H6	C3H8	C4H8	C4H10	C5+	G/NP2
56	21,35	11	300	246	0,98	11,9	12,2	10,7	17,2	14,2	45,8	13,7	5,0	5,8	14,1	2,8	12,1	1,8	44,8	46,5				
56	24,32	11	300	214	0,97	10,1	13,0	10,5	16,3	12,9	48,3	13,3	4,9	5,8	13,6	2,5	10,9	1,7	47,3	43,7				
104	64,32	11	290	174	1,07	29,2	18,2	10,0	15,4	13,6	42,7	20,2	4,9	5,1	12,5	2,5	10,9	2,4	41,5	9,4				



5.2.5 Katalysatoren mit unterschiedlichen Mn/Fe-Verhältnissen

Die Ergebnisse von fünf Versuchen in Festbettreaktoren, die unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen mit Katalysatoren erzielt wurden, die unterschiedliche Mn/Fe-Verhältnisse aufwiesen, zeigen die Tab. 5.9 und die Abb. 5.14. Die gemeinsamen Reaktionsbedingungen waren ein Druck von 11 bar, eine Temperatur von 290 °C, ein CO/H₂-Verhältnis von ca. 1 und Raumgeschwindigkeiten zwischen 240 und 340 h⁻¹. Die Mn/Fe-Verhältnisse sind zur besseren Übersicht so angegeben, daß die Summe beider Metallmengen 100 beträgt. Die Verhältnisse liegen zwischen 91/9 und 62/38.

Erwartungsgemäß fällt der Umsatz mit zunehmendem Mn-Gehalt ab. Dabei ist zu beachten, daß in der Abbildung der Mangangehalt von rechts nach links zunimmt. Die Produktpalette wird kurzkettiger und olefinreicher. Die C_{2/4}-Alkenselektivität steigt an. Der Alpha-Anteil nimmt zu, d. h. es werden weniger Doppelbindungen isomerisiert. Der Ethylengehalt der C_{2/4}-Olefine steigt an. Bei diesen Ergebnissen sind größere Streuungen als bisher zu beobachten. Die Reproduzierbarkeit ist schlechter, da die Katalysatoren unterschiedlichen Fällungschargen entstammen.



Kat. Nr.	66	56	86	67	48
Mn/Fe	91/9	86/14	83/17	74/26	62/38
Verz. Nr.	38	21	52	29	41
11 bar			290 °C		
CO/H ₂ = 0,97 bis 1,08			Raumgeschwindigkeit 230 bis 340 h ⁻¹		

Abb. 5.14: Mn/Fe-Katalysatoren Einfluß des Mn/Fe-Verhältnisses

5.2.6 Kaliumhaltige Mn/Fe-Katalysatoren

Bei den Versuchen Nr. 60 und 61 unterschieden sich die Katalysatoren nur durch den Kaliumgehalt. Beide Katalysatoren entstammen der gleichen Fällungscharge und hatten damit das gleiche Mn/Fe-Verhältnis. Dem in Versuch 60 eingesetzten Katalysator Nr. 97 war keine Kaliumverbindung zugesetzt worden. Der Katalysator Nr. 99 vom Versuch Nr. 61 enthielt 1 % K_2O .

In der Tab. 5.10 und in der Abb. 5.15 sind die Ergebnisse dargestellt, die mit beiden Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 260 und 320 °C erhalten wurden. Der Druck betrug 11 bar, das CO/H_2 -Verhältnis im Mittel 1.06 und die Raumgeschwindigkeit 190 bzw. 230 h^{-1} .

Der kaliumhaltige Katalysator ist bei Temperaturen unterhalb von 280 °C aktiver, so daß der Umsatz - trotz etwas größerer Raumgeschwindigkeit - höher ist. Oberhalb von 280 °C sind die Umsätze etwa gleich.

Mit dem kaliumhaltigen Katalysator werden im gesamten Temperaturbereich im Mittel längerkettigere Produkte gebildet. Die C_{5+} -Selektivität ist wesentlich höher, die Methanbildung ist reduziert. Bei tiefen Temperaturen sind die größten Unterschiede zu beobachten. Die $C_{2/4}$ -Fraktion weist einen höheren Olefingehalt auf. Aufgrund dieses erhöhten Olefingehaltes ist oberhalb von 280 °C trotz verminderter $C_{2/4}$ -Selektivität die $C_{2/4}$ -Olefinselektivität höher als beim kaliumfreien Katalysator. Insbesondere bei höheren Temperaturen sind die $C_{2/4}$ -Olefine wesentlich ethylenreicher.

Mit steigender Temperatur geht beim kaliumfreien Katalysator die Endständigkeit der Doppelbindungen erheblich zurück, während beim kaliumhaltigen Katalysator auch bei 320 °C noch ca. 80 % der Butene eine endständige Doppelbindung besitzen. Auch die $C_{2/4}$ -Olefinausbeute ist beim kaliumhaltigen Katalysator Nr. 99 höher.

Die Tab. 5.11 und die Abb. 5.16 zeigen bei sonst gleichen Versuchsbedingungen die Kaliumwirkung bei unterschiedlichen CO/H_2 -Verhältnissen und einer Temperatur von 300 °C.

Tab. 5.10: Mn/Fe-Katalysatoren, Wirkung von Kalium bei untersch. Temperaturen
Mn/Fe = 88/12 Kat. Nr. 97, Kaliumfrei, Kat. Nr. 99 mit 1% K₂O

REAKTIONSBEDINGUNGEN		KAT. VERÄ. DRUCK TEMP. FG		CO/H ₂ CO/H ₂		GASURSAZ		OLEFIN - GEHALTE		C ₄ - FRAKTION		C ₂ /4 - OLEFINE							
NR.	HR.	BAR	GRU.C	1/H	F-GAS	X-GAS	UMS.	CD	NZ	CO/H ₂	C2	C3	C4	C ₂ /4	ANTEIL ANTEIL	ALPHA-ISO-	GEHALT AN		
97	60	11	260	212	1.05	0.83	1.39	57.0	44.1	50.8	66.6	87.5	87.6	81.9	04.3	1.3	22.0	42.8	35.2
97	60	12	201	160	1.04	3.12	1.57	87.8	59.7	74.2	44.4	84.1	87.0	74.1	73.3	1.1	16.5	46.6	36.9
97	60	03	200	191	1.10	0.29	1.66	89.4	59.8	73.3	34.4	81.0	85.0	89.8	62.0	1.0	13.1	48.3	38.6
97	60	11	201	198	1.05	0.25	1.52	91.8	65.0	78.9	17.0	72.1	77.5	59.1	46.4	1.1	8.1	51.3	40.6
97	60	11	310	193	1.06	0.21	1.41	94.5	71.9	83.6	18.8	71.5	76.9	56.9	48.9	1.5	10.1	52.7	37.2
97	60	12	329	183	1.07	0.23	1.16	94.7	74.8	85.1	13.5	65.5	71.5	50.6	42.0	1.7	8.5	54.4	37.1
99	61	11	260	255	1.07	0.50	1.76	75.6	46.9	61.9	85.2	88.7	87.4	87.3	95.8	1.0	23.8	39.4	34.8
99	61	02	270	234	1.06	3.32	1.72	86.8	54.9	71.5	66.3	87.6	87.9	82.0	86.8	1.0	21.6	42.4	36.1
99	61	03	280	215	1.06	0.24	1.64	91.3	61.0	73.8	48.8	85.0	86.8	76.4	74.7	0.9	16.2	45.2	38.6
99	61	03	290	225	1.07	0.21	1.60	93.3	64.7	79.8	52.0	85.5	87.6	77.7	75.0	0.8	12.0	44.7	38.3
99	61	09	300	222	1.06	0.24	1.52	91.9	64.3	78.6	58.5	85.4	86.4	78.7	81.6	1.0	19.4	44.3	36.3
99	61	11	310	215	1.04	0.21	1.44	93.8	68.3	81.4	59.8	84.3	85.5	78.2	81.9	1.2	20.4	44.1	35.4
99	61	11	320	246	1.04	0.22	1.43	93.4	68.8	81.4	61.0	84.8	86.0	78.7	81.4	1.2	21.2	43.9	34.9

REAKTIONSBEDINGUNGEN		KAT. VERÄ. DRUCK TEMP. FG		CO/H ₂ CO/H ₂		GASURSAZ		OLEFIN - GEHALTE		C ₄ - FRAKTION		C ₂ /4 - OLEFINE							
NR.	HR.	BAR	GRU.C	1/H	F-GAS	X-GAS	UMS.	CD	NZ	CO/H ₂	C2	C3	C4	C ₂ /4	ANTEIL ANTEIL	ALPHA-ISO-	GEHALT AN		
97	60	11	260	212	1.05	0.83	1.39	57.0	44.1	50.8	66.6	87.5	87.6	81.9	04.3	1.3	22.0	42.8	35.2
97	60	12	201	160	1.04	3.12	1.57	87.8	59.7	74.2	44.4	84.1	87.0	74.1	73.3	1.1	16.5	46.6	36.9
97	60	03	200	191	1.10	0.29	1.66	89.4	59.8	73.3	34.4	81.0	85.0	89.8	62.0	1.0	13.1	48.3	38.6
97	60	11	201	198	1.05	0.25	1.52	91.8	65.0	78.9	17.0	72.1	77.5	59.1	46.4	1.1	8.1	51.3	40.6
97	60	11	310	193	1.06	0.21	1.41	94.5	71.9	83.6	18.8	71.5	76.9	56.9	48.9	1.5	10.1	52.7	37.2
97	60	12	329	183	1.07	0.23	1.16	94.7	74.8	85.1	13.5	65.5	71.5	50.6	42.0	1.7	8.5	54.4	37.1
99	61	11	260	255	1.07	0.50	1.76	75.6	46.9	61.9	85.2	88.7	87.4	87.3	95.8	1.0	23.8	39.4	34.8
99	61	02	270	234	1.06	3.32	1.72	86.8	54.9	71.5	66.3	87.6	87.9	82.0	86.8	1.0	21.6	42.4	36.1
99	61	03	280	215	1.06	0.24	1.64	91.3	61.0	73.8	48.8	85.0	86.8	76.4	74.7	0.9	16.2	45.2	38.6
99	61	03	290	225	1.07	0.21	1.60	93.3	64.7	79.8	52.0	85.5	87.6	77.7	75.0	0.8	12.0	44.7	38.3
99	61	09	300	222	1.06	0.24	1.52	91.9	64.3	78.6	58.5	85.4	86.4	78.7	81.6	1.0	19.4	44.3	36.3
99	61	11	310	215	1.04	0.21	1.44	93.8	68.3	81.4	59.8	84.3	85.5	78.2	81.9	1.2	20.4	44.1	35.4
99	61	11	320	246	1.04	0.22	1.43	93.4	68.8	81.4	61.0	84.8	86.0	78.7	81.4	1.2	21.2	43.9	34.9

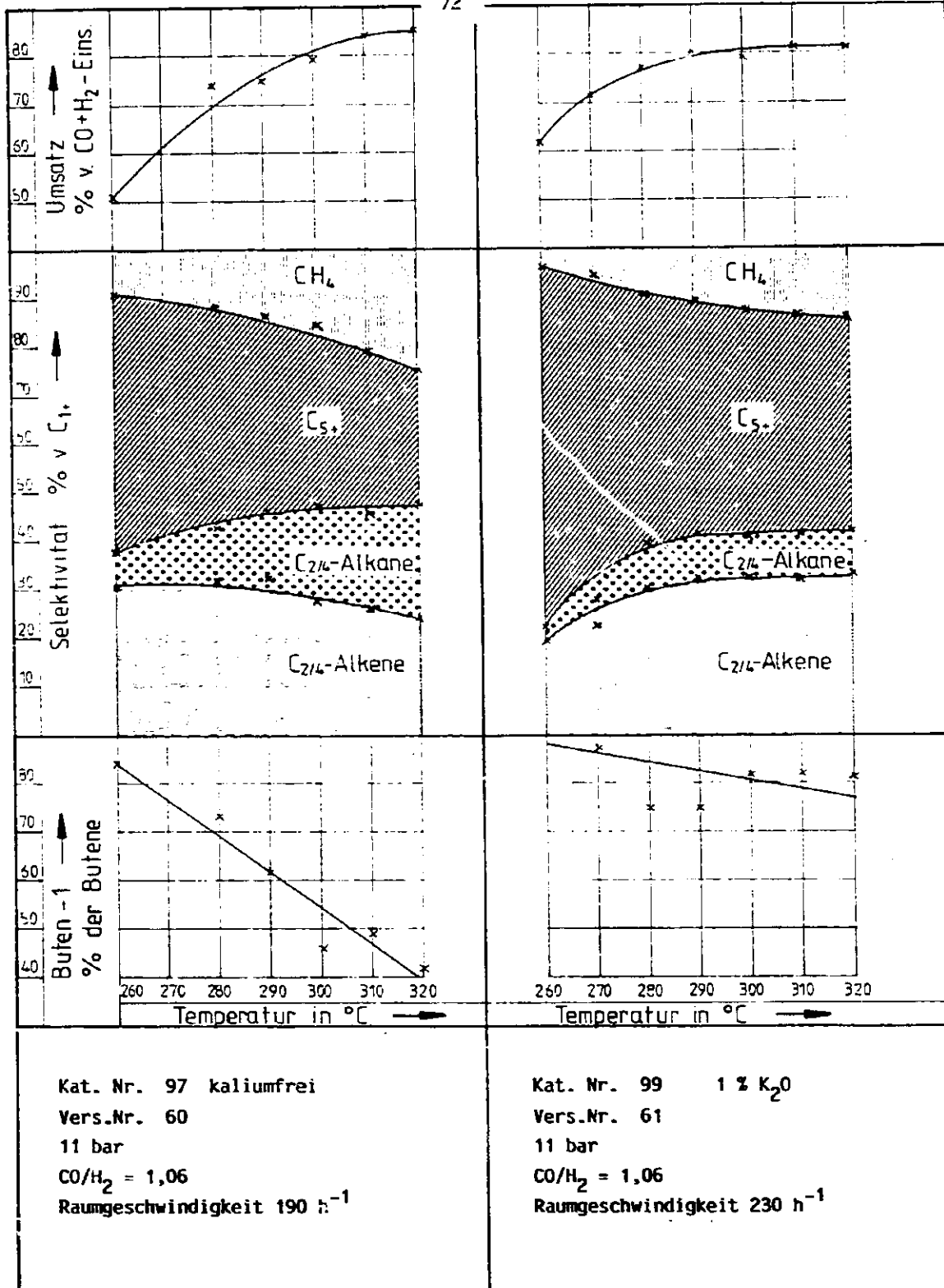


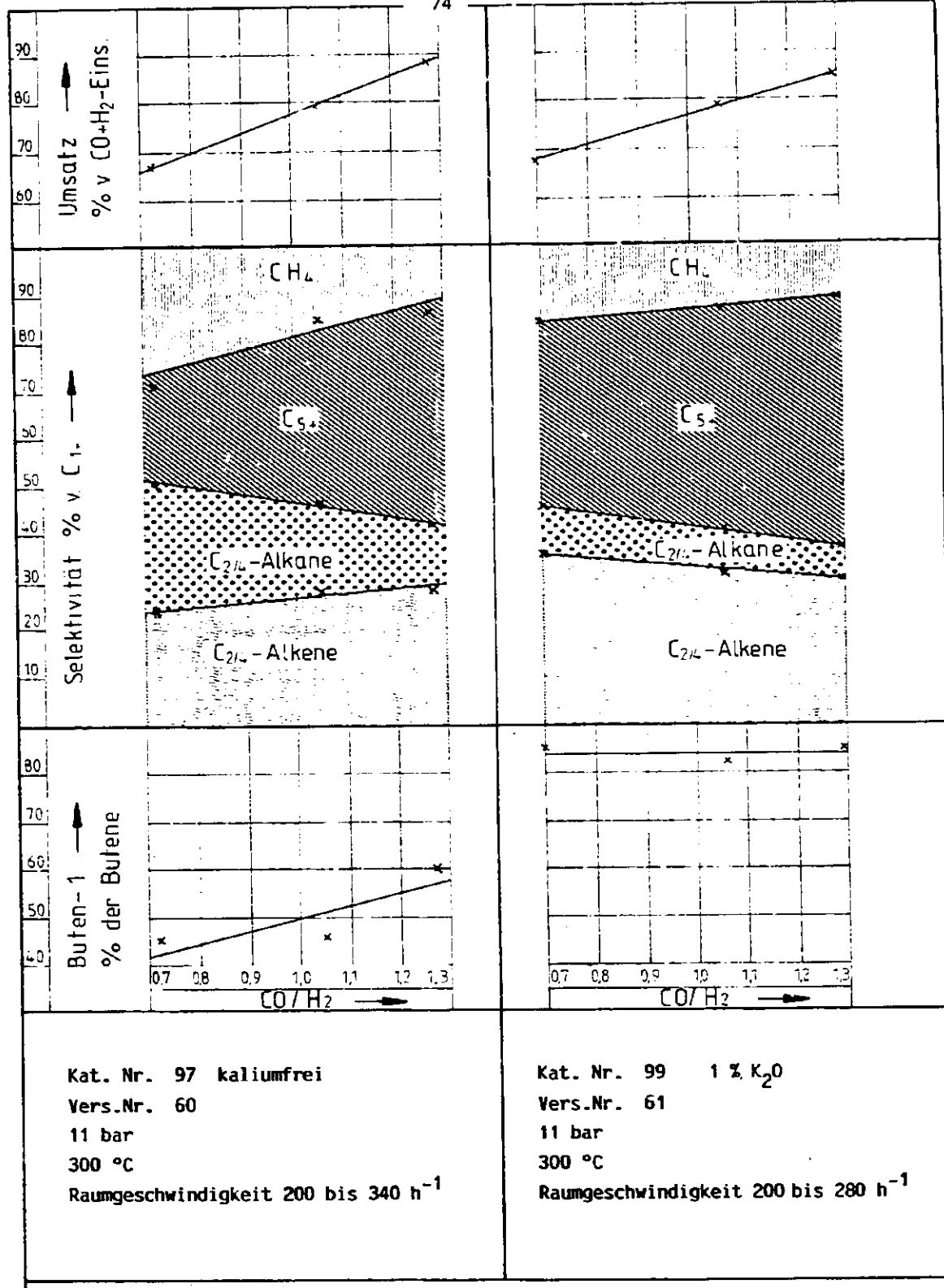
Abb. 5.15: Mn/Fe-Katalysatoren Wirkung von Kalium bei untersch. Temperatur

Tab. 5.11: Mn/Fe-Katalysatoren, Wirkung von Kalium bei untersch. CO/H₂ - Verhältnis im Frischgas

Mn/Fe = 88/12, Kat. Nr. 97, kaliumfrei, Kat. Nr. 99, 1 % K₂O -

REAKTIONSBEDINGUNGEN		GASUMSATZ		OLEFIN - GEHALTE		C ₄ - FRAKTION		C ₂ /4 - OLEFINE											
KAT. NR.	VERS. DRUCK TEMP. P.G. HR.	CO/H ₂ CO/H ₂ C ₂ C ₃ C ₄ C ₂ /4	ANTEIL ANTEIL	ALPHA-150-GEHALT AN	AN	AN	AN	AN	AN										
97	60,37	11	300	342	0,72	0,17	1,27	88,5	50,9	66,8	11,4	61,8	69,9	46,8	45,4	1,6	8,2	53,4	38,4
97	60,37	11	300	198	1,05	0,25	1,52	91,8	65,0	78,9	17,8	72,1	77,5	59,1	46,4	1,1	8,1	51,3	40,6
97	60,37	11	300	332	1,23	3,45	1,62	89,4	70,3	81,0	33,0	80,6	84,5	68,3	59,5	1,0	13,7	49,5	36,8
99	61,35	11	300	284	0,70	0,10	1,26	92,7	51,1	68,2	59,0	85,5	86,7	78,3	84,7	1,1	21,6	44,1	34,3
99	61,37	11	300	222	1,06	0,24	1,52	91,9	64,3	70,6	58,5	85,4	86,4	78,7	81,6	1,0	19,4	44,3	36,3
99	61,37	11	300	201	1,29	0,34	1,66	93,2	73,6	84,7	64,9	87,1	87,9	81,9	84,5	0,8	19,5	43,2	37,2

REAKTIONSBEDINGUNGEN		SELEKTIVITÄT		ZUSAMMENSETZUNG DES FI-PRODUKTES																
KAT. NR.	VERS. DRUCK TEMP. P.G. HR.	CO/H ₂ CO/H ₂ C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	IN M A S S E N P R O Z E N T	C ₂ /4	OLEF. G/NI ₂															
97	60,37	11	300	342	0,72	23,7	28,6	17,1	20,5	13,0	20,8	30,9	1,0	15,4	12,0	7,7	8,6	3,8	19,8	29,1
97	60,37	11	300	198	1,05	27,7	15,9	12,6	19,7	14,5	37,3	17,6	2,2	10,7	13,7	5,5	10,8	3,3	36,2	42,0
97	60,37	11	300	332	1,23	28,4	14,3	11,8	17,4	12,4	44,2	15,9	3,8	8,2	13,6	3,4	10,1	1,9	43,0	44,8
99	61,35	11	300	284	0,70	35,6	15,5	13,0	18,3	14,1	39,1	17,2	7,5	5,6	15,2	2,7	11,8	1,9	38,1	47,3
99	61,37	11	300	222	1,06	31,0	13,0	10,5	16,5	13,4	46,6	14,5	6,0	6,6	13,7	2,5	11,3	1,6	45,7	49,2
99	61,37	11	300	201	1,29	30,3	10,6	9,1	15,0	12,8	52,4	11,9	5,8	3,4	12,8	2,0	11,0	1,6	51,5	51,0



Kat. Nr. 97 kaliumfrei
 Vers.Nr. 60
 11 bar
 300 °C
 Raumschwindigkeit 200 bis 340 h⁻¹

Kat. Nr. 99 1 % K₂O
 Vers.Nr. 61
 11 bar
 300 °C
 Raumschwindigkeit 200 bis 280 h⁻¹

Abb. 5.16: Mn/Fe-katalysatoren Wirkung von Kalium bei untersch. CO/H₂-Verh.

In beiden Fällen steigt der Umsatz mit wachsendem CO-Gehalt im Frischgas. Im untersuchten CO/H₂-Bereich ist der Umsatz vom Kaliumgehalt unabhängig.

Die C-Zahl-Verteilung ist beim kaliumfreien Katalysator stark vom CO/H₂-Verhältnis abhängig. Mit wasserstoffreichem Gas wird eine kurzkettige Palette gebildet, mit kohlenoxidreichem Gas eine wesentlich langkettigere. Beim kaliumhaltigen Katalysator ist die Abhängigkeit geringer. Beim kaliumfreien Katalysator nimmt mit steigendem CO-Gehalt der Olefingehalt der C_{2/4}-Fraktion so stark zu, daß trotz sinkender C_{2/4}-Selektivität die C_{2/4}-Olefinselektivität zunimmt. Die beste C_{2/4}-Olefinausbeute wird beim höchsten CO-Gehalt erreicht.

Beim kaliumhaltigen Katalysator ist bereits beim wasserstoffreichen Gas der Olefingehalt der C_{2/4}-Fraktion sehr hoch. Mit zunehmendem CO-Gehalt steigt er nur noch wenig an. Die fallende C_{2/4}-Selektivität führt daher zu einem Abfall der C_{2/4}-Olefinselektivität. Im Gegensatz zum kaliumfreien Katalysator wird hier mit wasserstoffreichem Gas die höchste C_{2/4}-Selektivität erzielt.

Als Folge des höheren Gasumsatzes wird die beste C_{2/4}-Olefinausbeute jedoch mit dem kohlenoxidreichsten Gas erhalten. Beim kaliumhaltigen Katalysator ist die Isomerisierung der Doppelbindungen nur wenig ausgeprägt. Der Alpha-Olefingehalt der Butene liegt über 80 %. Beim kaliumfreien Katalysator werden max. 60 % erreicht.

5.2.5.1 Dotierung der Flüssigphase mit Kaliumkarbonat

Nach der Patentliteratur /1/ und Angaben von H. Kölbel /2/ gelingt es bei Eisenkatalysatoren, durch Zusätze zur Flüssigphase die Zusammensetzung der Produktpalette so zu verändern, daß in verstärktem Maße Olefine und sauerstoffhaltige Verbindungen gebildet werden.

Dieses Verfahren wurde in einem Testlauf erprobt. Die Synthese wurde im Flüssigphasenreaktor mit einem Eisenfällungskatalysator durchgeführt. Während des Versuchslaufs wurde Synthesegas mit einem CO/H₂-Verhältnis von 0,6 bei 11 bar eingesetzt. Die Raumgeschwindigkeit lag zwischen 150 und 170 h⁻¹, die Reaktionstemperatur zwischen 220 und 230 °C. Nach 130 Stunden Laufzeit wurde der Flüssigphase Kaliumkarbonat zugesetzt. Der zeitliche Verlauf des Gesamtumsatzes bezogen auf die eingesetzte CO- und H₂-Menge und der C₁-, C_{2/4}- und C₅₊-Selektivitäten, ist in Abb. 5.17 dargestellt. Vor der Dotierung sinkt der Umsatz von 58 auf 47 %. Nach der Zugabe ist ein schneller Anstieg auf 58 % zu beobachten. Danach nähert sich der Wert asymptotisch 60 %. Nach der Dotierung sind erhebliche Selektivitätsveränderungen zu beobachten. Es werden im Mittel langkettigere Produkte gebildet. Die neuen Selektivitäten stabilisieren sich nach einiger Zeit. Bilanzmäßig sind in der C₅₊-Fraktion auch die sauerstoffhaltigen Verbindungen erfaßt worden.

Abb. 5.18 zeigt in Abhängigkeit von Laufzeit und K₂CO₃-Zugabe die Olefingehalte der C₂- bis C₄-Fraktionen und die Endständigkeit der Doppelbindungen in den Butenen. Nach der Dotierung erhöht sich der Olefingehalt der C₂-Fraktion sprunghaft von 10 % auf 48 % und erreicht nach 300 Stunden Laufzeit 68 %. Ein analoges Verhalten ist bei der C₃- und der C₄-Fraktion zu beobachten, wobei jedoch der Effekt kleiner wird. Der Alpha-Olefinanteil der Butene erhöht sich

/1/ H. Kölbel, P. Ackermann

Verfahren zur Herstellung sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen, DP 938 062 (1956)

/2/ H. Kölbel, M. Ralek

The Fisher-Tropsch Synthesis in the Liquid Phase
Catal. Rev. - Sci. Eng. 21, 225 (1980)

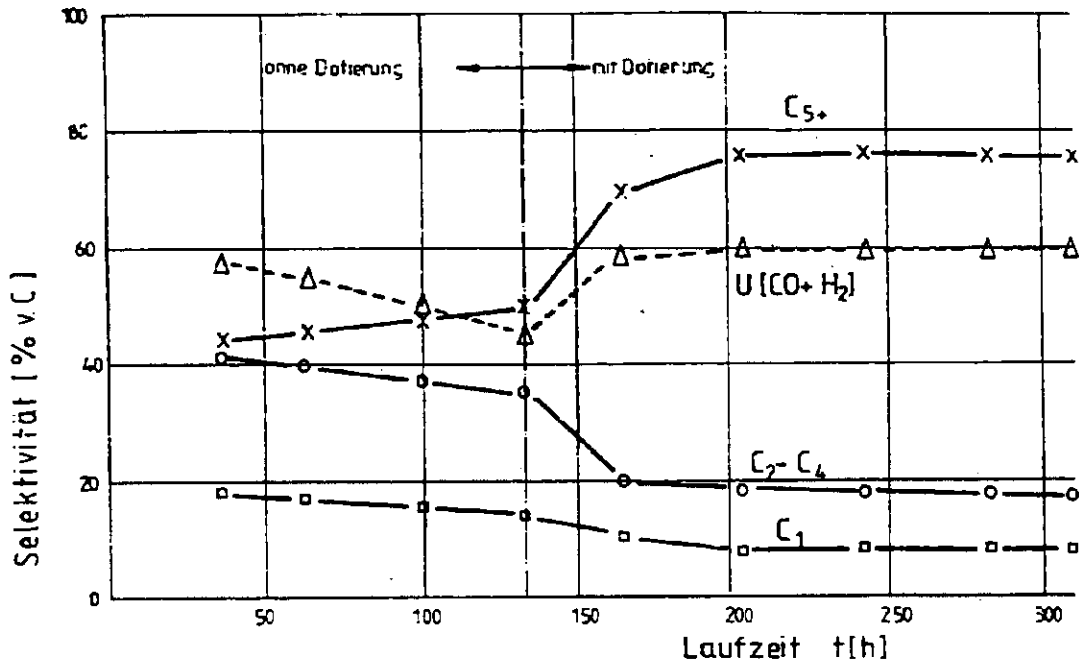


Abb. 5.17: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität von der Laufzeit und der Dotierung

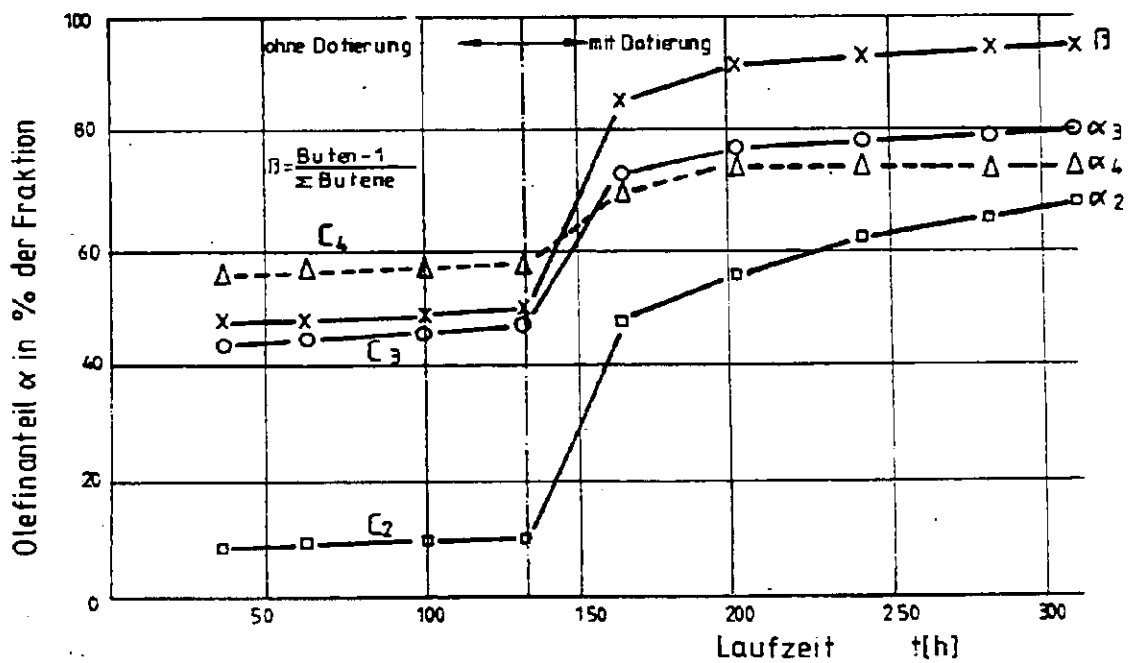


Abb. 5.18: Abhängigkeit der Olefingehalte in der Fraktion von der Laufzeit und Dotierung

nach der Dotierung von 48 auf 87 % und erreicht dann im weiteren Verlauf 95 % der Butene.

In Abb. 5.19 ist die Produktpalette in Abhängigkeit von Laufzeit und Dotierung dargestellt. Vor der Dotierung ist eine langsame Erhöhung der mittleren Kettenlänge in der Palette zu beobachten. Der Katalysator stabilisiert sich. Zum Zeitpunkt der Zugabe dürfte in etwa ein stationärer Zustand erreicht sein. Danach steigt die C_{5+} -Selektivität sprunghaft an und stabilisiert sich wenig später auf einem höheren Niveau.

Von besonderem Interesse ist der Anteil der sauerstoffhaltigen Verbindungen am Gesamtprodukt. Die Selektivitäten beziehen sich auf den Kohlenstoffanteil vom Gesamtkohlenstoff in C_{1+} -Verbindungen. Nicht erfaßt werden die nicht wasserlöslichen höheren Alkohole in der organischen Phase. Abb. 5.20 zeigt die Alkoholselektivitäten vor und nach der Dotierung. Die stärkste Selektivitätszunahme ist beim Ethanol zu beobachten. Tab. 5.12 faßt die Selektivitätsänderungen vor und nach der Dotierung zusammen. Zu beachten ist, daß trotz des Abfalls der $C_{2/4}$ -Selektivität die $C_{2/4}$ -Olefinselektivität konstant bleibt und daß bei den Sauerstoffverbindungen die Selektivität von 6 % auf 15 % ansteigt. Interessant ist auch, daß sich die Zusammensetzung der Sauerstoffverbindungen ändert. Der Ethanolanteil wächst auf Kosten aller anderen Alkohole. Verstärkt treten auch Aldehyde und Aceton auf.

Die Zugabe von Kaliumkarbonat zur Flüssigphase ermöglicht erhebliche Veränderungen in der Produktpalette während des Syntheselaufs. Eine Anpassung an den wechselnden Bedarf des Marktes ist möglich.

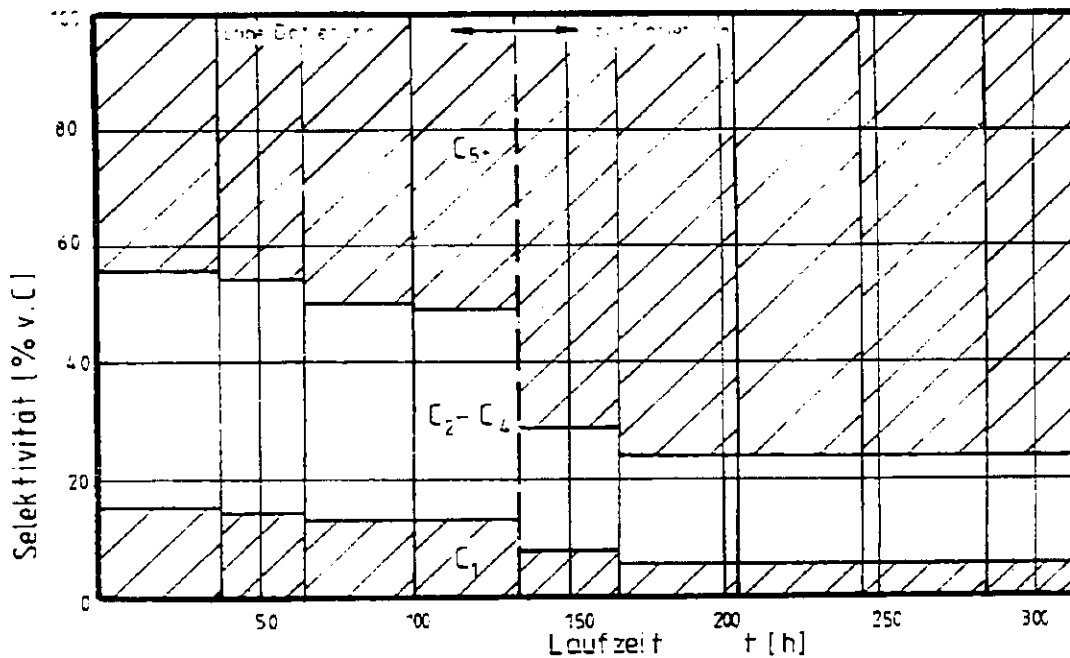


Abb. 5.19: Abhängigkeit der Produktpalette von Laufzeit und Dotierung

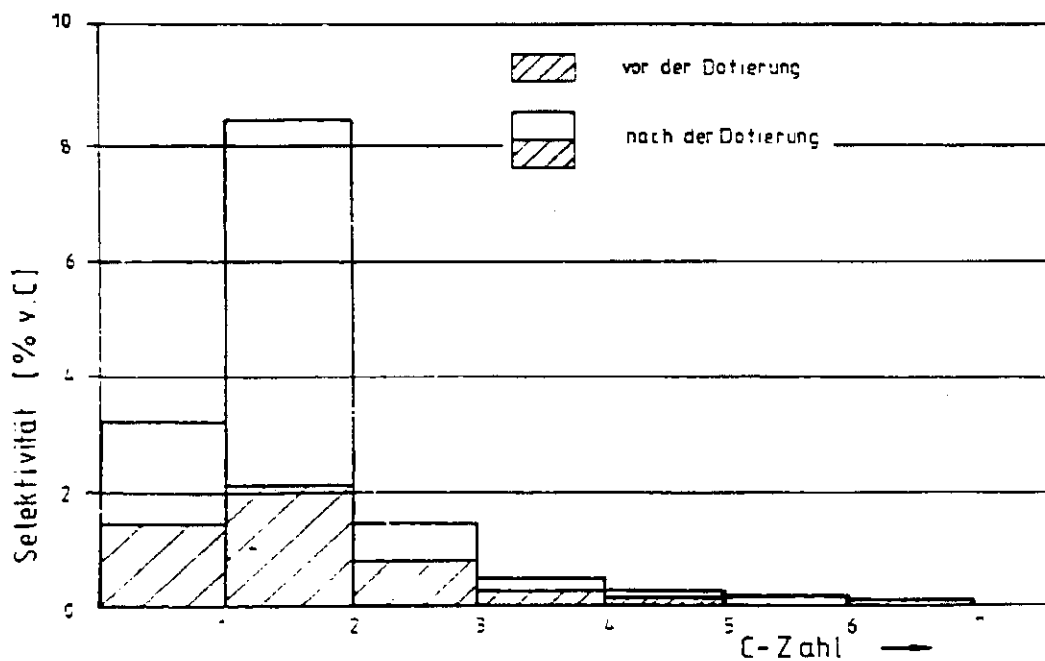


Abb. 5.20: Abhängigkeit der Alkoholsekktivität von der Dotierung