

Tab. 5.12: Veränderung der Produktpalette durch Dotierung  
der Flüssigphase

Umsatz (% vom Einsatz)	vor dem	nach dem
	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Zusatz	
	47	60
Selektivität (% v. C <sub>1+</sub> )		
C <sub>1</sub>	14	8
C <sub>2/4</sub> -Olefine	14	14
C <sub>2/4</sub> -Paraffine	22	7
C <sub>5+</sub>	44	56
O-Verbindungen	6	15
Olefingehalt d. C <sub>2/4</sub> -Fraktion	39	67
Buten-1 (% der Butene)	48	91
O-Verbindungen in Massen-%		
Methanol	27	21
Äthanol	42	57
Propanol	15	9
sonstige primäre Alkohole	7	6
Sekundäre Alkohole	8	1
Aldehyde	-	4
Aceton	1	2

### 5.2.7 Katalysatoren mit Silberzusatz

Bei den Versuchen Nr. 123 und 112 unterscheiden sich die Katalysatoren nur durch den Silbergehalt. Sie entstammen der gleichen Fällungscharge. In beiden Katalysatoren sind das Mn/Fe-Verhältnis und der Kaliumgehalt gleich. Der in Versuch Nr. 123 eingesetzte Katalysator Nr. 157 ist silberfrei, der Katalysator Nr. 159 enthält 2 % Silber.

Die Tab. 5.13 und die Abb. 5.21 zeigen die Ergebnisse. Die Versuche wurden bei 11 bar und einem CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis von ca. 1 durchgeführt. Die Raumgeschwindigkeit betrug in einem Fall ca. 140 h<sup>-1</sup>, im anderen ca. 40 h<sup>-1</sup>. Untersucht wurde der Temperaturbereich von 280 bis 300 °C.

Der silberfreie Katalysator war aktiver und stabiler. Der silberhaltige Katalysator verlor rasch seine Aktivität, so daß trotz Temperaturerhöhung der Umsatz abfiel. Mit dem silberhaltigen Katalysator wurde eine kurzkettigere Palette gebildet, mit höherer C<sub>2/4</sub>-Olefinselektivität. Die Olefingehalte der C<sub>2/4</sub>-Fraktion waren vergleichbar. Beim silberhaltigen Katalysator ist die Endständigkeit der Doppelbindungen deutlich erniedrigt.

Auffällig ist der Unterschied im CO/H<sub>2</sub>-Verbrauchsverhältnis. Es liegt ohne Silber bei 1,5, mit Silber bei 1,0. Das deutet auf eine verminderte Gaskonvertierung hin. Interessant ist, daß beim silberhaltigen Katalysator Frischgas und Restgas etwa das gleiche CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis aufweisen. Beim silberfreien Katalysator wird im Restgas der H<sub>2</sub> angereichert.

Tab. 5.13: Mn/Fe-Katalysatoren, Zusatz von Silber

Mn/Fe = 88/12, 2,2 % K<sub>2</sub>O, Kat. Nr. 157, silberfrei, Kat. Nr. 159, 2 % Ag

REAKTIONSBEDINGUNGEN		GASUMSATZ		OLEFIN - GEHALTE		C4 - FRAKTION		C2/4 - OLEFINE											
KAT. NR.	VERS. DRUCK TEMP. KG F-GAS	CO/H2	% VON EINSATZ	CO	H2	CO/H2	ALPHA-ISO-	GEHALT AN											
HR.	BAR	GPD.C	L/H F-GAS	N-GAS	UHS.	C2	C3	C4	C2/4										
157	123-13	11	280	140	0.97	0.62	1.50	61.0	39.3	49.9	69.9	87.0	07.1	82.0	90.0	1.1	25.0	41.8	33.2
157	123-16	11	290	138	0.97	1.46	1.49	75.9	49.5	62.5	67.0	86.8	87.3	81.2	88.7	1.1	23.9	42.9	33.1
157	123-18	11	300	138	0.97	1.36	1.47	83.4	54.9	68.9	65.6	86.9	87.7	80.8	87.7	1.1	23.9	43.5	32.5
159	112-1)	11	200	39	0.97	0.90	0.97	62.3	60.6	61.4	56.2	88.7	91.6	79.9	67.2	1.3	20.8	45.6	33.6
159	112-1)	11	290	46	0.97	0.97	0.94	54.8	55.7	55.2	62.2	90.1	92.5	82.2	70.1	1.2	23.3	44.9	31.8
159	112-2)	11	300	30	0.97	1.95	0.95	55.5	55.6	55.5	64.8	89.2	90.5	81.7	63.0	1.3	25.6	44.1	30.3

REAKTIONSBEDINGUNGEN		SELEKTIVITÄT		ZUSAMMENSETZUNG DES FT-PRODUKTES		I N M A S S E N P R O Z E N T		C2/4 - OLEF.												
KAT. NR.	VERS. DRUCK TEMP. FG	CO/H2	% VON C1	CH4	C2H4	C2H6	C3H8	C4H8	C4H10											
HR.	BAR	GPD.C	L/H F-GAS	OLEF.	C1	C2	C3	C4	C5+											
157	123-13	11	280	140	0.97	23.8	8.6	8.5	11.4	9.1	62.4	9.7	5.0	2.7	9.8	1.5	7.0	1.2	61.6	23.8
157	123-16	11	290	138	0.97	25.2	9.4	9.0	12.5	9.6	59.5	10.6	5.9	3.1	10.6	1.7	8.2	1.2	50.6	31.5
157	123-18	11	300	138	0.97	27.1	10.4	9.9	13.6	10.1	56.1	11.6	6.4	3.6	11.6	1.8	8.6	1.3	55.2	37.2
159	112-1)	11	200	39	0.97	34.8	10.6	12.9	17.9	12.7	45.9	11.9	7.1	5.9	15.5	2.1	11.4	1.1	45.0	42.4
159	112-1)	11	290	46	0.97	35.2	11.8	13.2	17.5	12.1	45.4	13.2	8.0	5.2	15.4	1.8	11.0	0.9	44.5	38.5
159	112-2)	11	300	30	0.97	34.6	12.1	13.7	17.1	11.6	45.5	13.6	8.7	5.0	14.9	1.9	10.2	1.1	44.6	38.0

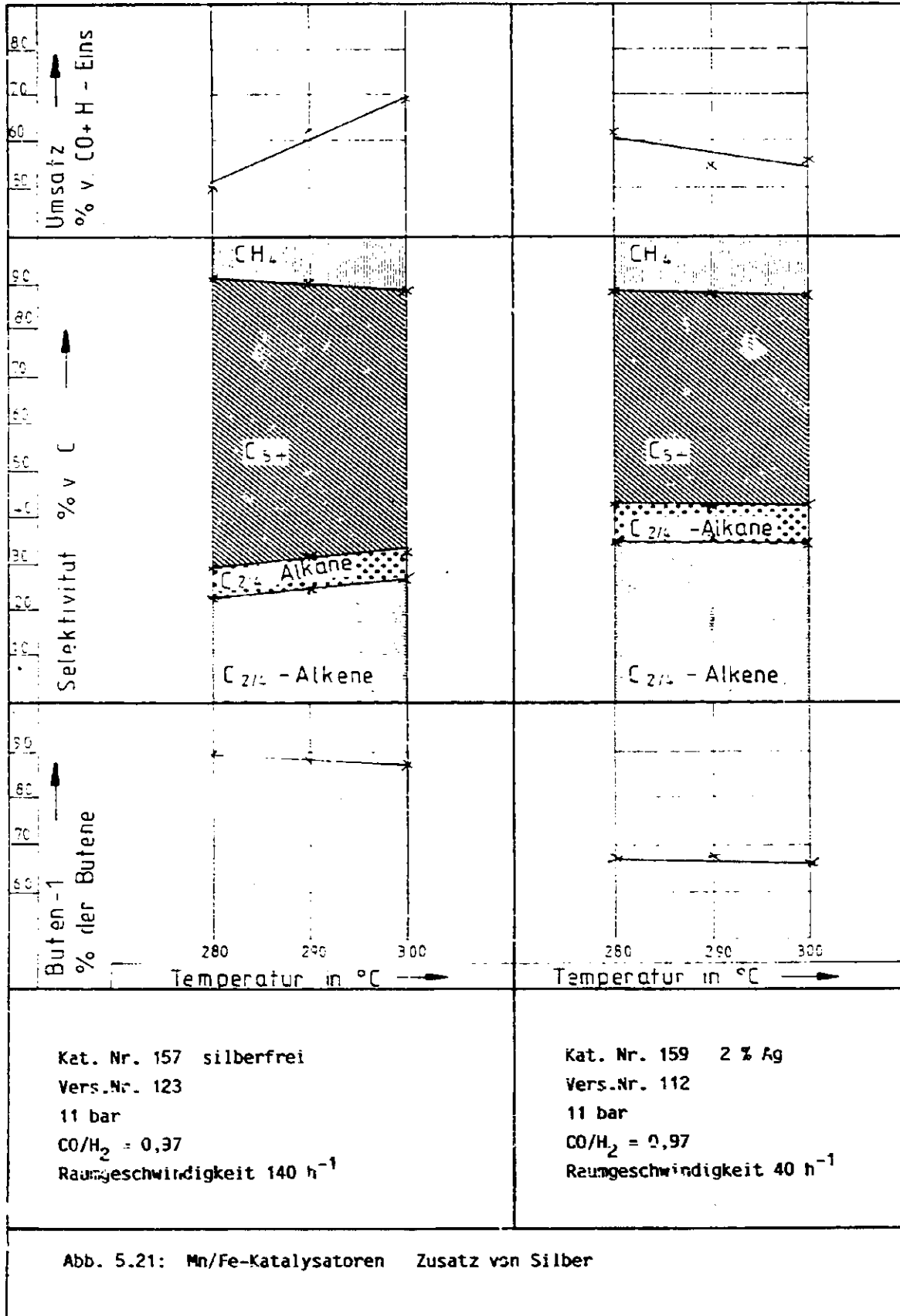


Abb. 5.21: Mn/Fe-Katalysatoren Zusatz von Silber

### 5.2.8 Katalysatoren mit Kupferzusatz

Auch in diesem Falle entstammten beide Katalysatoren der gleichen Fällungscharge. Sie unterschieden sich nur durch den Kupfergehalt. Der Katalysator Nr. 150 von Versuch Nr. 86 war kupferfrei, der Katalysator Nr. 133 von Versuch Nr. 79 enthielt 20 % Cu. Die Ergebnisse zeigen die Tab. 5.14 und die Abb. 5.22. Zu beachten ist, daß nicht alle Bedingungen bei beiden Versuchen übereinstimmen. Bei Versuch Nr. 86 beträgt die Temperatur 270 °C und die Raumgeschwindigkeit etwa  $210 \text{ h}^{-1}$ , beim Versuch Nr. 79 beträgt die Temperatur 285 °C und die Raumgeschwindigkeit liegt zwischen 380 und  $500 \text{ h}^{-1}$ . Dargestellt ist die Abhängigkeit vom  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis.

Während der Umsatz beim kupferfreien Katalysator mit zunehmendem CO-Gehalt ansteigt, ist beim kupferhaltigen Katalysator der Umsatz vom  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis praktisch unabhängig.

Mit dem kupferhaltigen Katalysator werden - besonders mit wasserstoffreichen Gasen - kurzkettigere Paletten als mit dem kupferfreien Katalysator gebildet. Der Olefingehalt der  $\text{C}_{2/4}$ -Fraktion ist niedriger, so daß sich trotz höherer  $\text{C}_{2/4}$ -Selektivität die  $\text{C}_{2/4}$ -Olefin-Selektivitäten kaum unterscheiden. Beim kupferhaltigen Katalysator sind die  $\text{C}_{2/4}$ -Olefine erheblich ethylenärmer. Die Endständigkeit der Butendoppelbindungen ist etwa vergleichbar. Sie erhöht sich in beiden Fällen mit zunehmendem CO-Gehalt.

Tab. 5.14: Mn/Fe-Katalysatoren, Zusatz von Kupfer  
Mn/Fe = 85/15, Kat. Nr. 150, kupferfrei, Kat. Nr. 133, 20 % Cu

KAT. NR.	VERS. DRUCK TEMP. BAR	DRUCK TEMP. °C	CO/H2	CO/H2	CO/H2	% VOM	GA	UMSATZ	GEHALTE	FRAKTIONEN	ALPHA-ISO	GEHALT AN							
			R-GAS	R-GAS	R-GAS	CD	H2	CO/H2	C2	C3	C4	C2/4	C2/4 - OLEFINE						
			UMS.	UMS.	UMS.	CD	H2	CO/H2	C2	C3	C4	C2/4	GEHALT AN						
150	06.20	11	270	212	0.62	0.44	1.03	92.5	55.8	69.8	28.4	78.4	79.7	65.5	59.1	3.7	11.6	48.3	40.2
150	06.07	11	270	211	0.97	0.44	1.03	90.9	68.5	79.4	47.1	85.3	86.4	76.1	73.6	2.7	15.5	45.3	39.2
150	06.03	11	270	197	1.22	0.44	1.51	90.7	73.8	83.1	54.2	87.4	88.7	79.2	78.3	2.0	17.8	44.3	37.9
133	79.23	11	205	380	0.66	0.17	1.05	87.9	53.8	67.2	10.3	67.9	73.8	52.4	53.6	2.1	5.9	52.3	41.8
133	79.72	11	205	468	1.03	1.52	1.39	78.8	58.2	68.6	19.3	77.9	80.4	62.8	68.8	2.0	8.4	50.2	41.5
133	79.74	11	205	502	1.31	1.13	1.23	64.9	62.8	64.0	39.1	84.7	86.4	73.0	70.6	1.7	14.4	40.7	30.9

KAT. NR.	VERS. DRUCK TEMP. BAR	DRUCK TEMP. °C	CO/H2	CO/H2	CO/H2	% VON	GA	UMSATZ	GEHALTE	FRAKTIONEN	ALPHA-ISO	GEHALT AN							
			R-GAS	R-GAS	R-GAS	CD	H2	CO/H2	C2	C3	C4	C2/4	C2/4 - OLEFINE						
			UMS.	UMS.	UMS.	CD	H2	CO/H2	C2	C3	C4	C2/4	GEHALT AN						
150	06.20	11	270	212	0.62	0.44	1.03	92.5	55.8	69.8	28.4	78.4	79.7	65.5	59.1	3.7	11.6	48.3	40.2
150	06.07	11	270	211	0.97	0.44	1.03	90.9	68.5	79.4	47.1	85.3	86.4	76.1	73.6	2.7	15.5	45.3	39.2
150	06.03	11	270	197	1.22	0.44	1.51	90.7	73.8	83.1	54.2	87.4	88.7	79.2	78.3	2.0	17.8	44.3	37.9
133	79.23	11	205	380	0.66	0.17	1.05	87.9	53.8	67.2	10.3	67.9	73.8	52.4	53.6	2.1	5.9	52.3	41.8
133	79.72	11	205	468	1.03	1.52	1.39	78.8	58.2	68.6	19.3	77.9	80.4	62.8	68.8	2.0	8.4	50.2	41.5
133	79.74	11	205	502	1.31	1.13	1.23	64.9	62.8	64.0	39.1	84.7	86.4	73.0	70.6	1.7	14.4	40.7	30.9

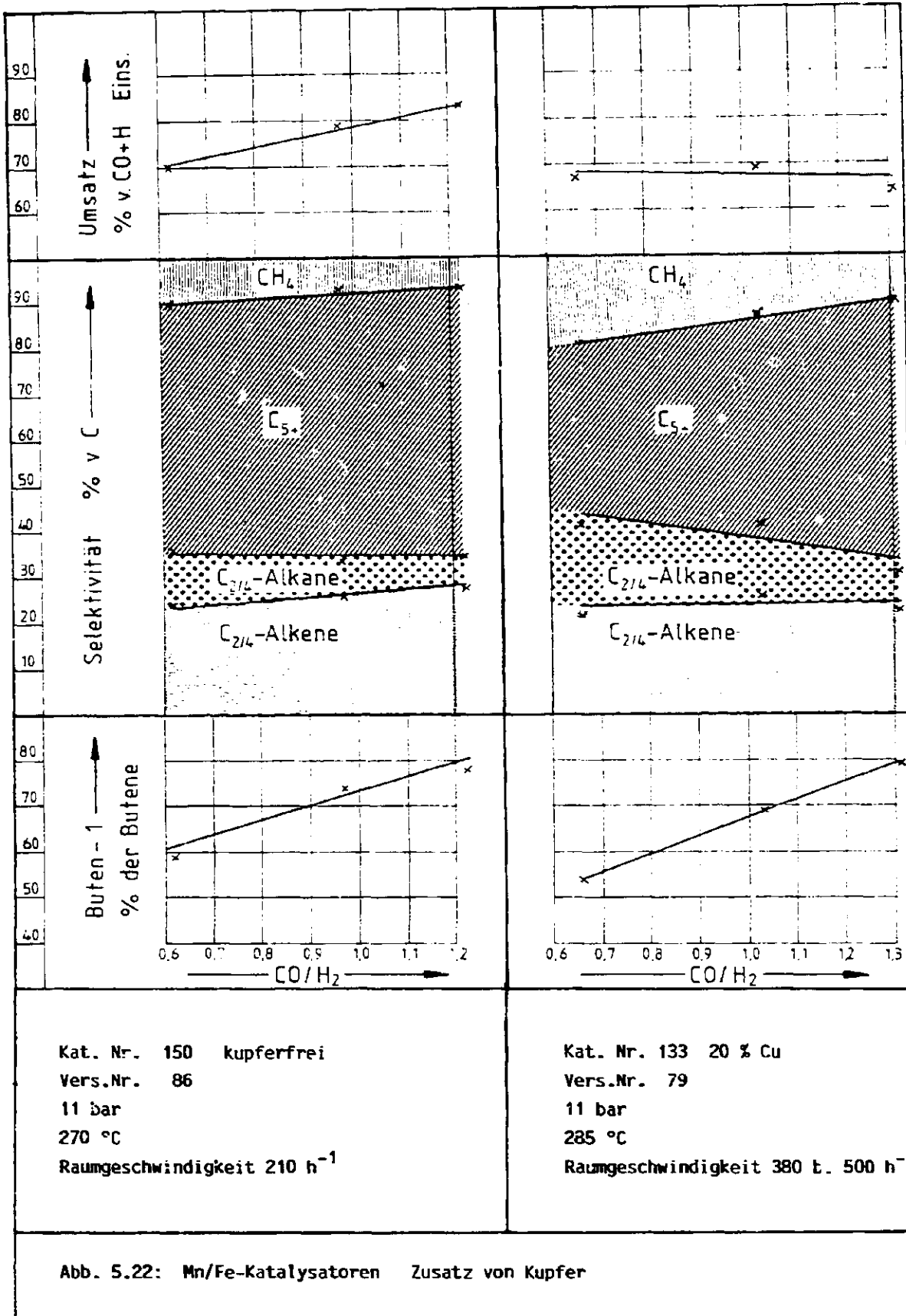


Abb. 5.22: Mn/Fe-Katalysatoren Zusatz von Kupfer

### 5.2.9 Katalysatoren mit Zinkzusatz

Dargestellt in der Tab. 5.15 und der Abb. 5.23 sind die Versuche Nr. 86 und 78, die im Festbettreaktor durchgeführt wurden. Die Katalysatoren unterschieden sich nur durch den Zinkzusatz. Katalysator Nr. 150 war zinkfrei, Katalysator Nr. 129 enthielt 20 % ZnO. Beide Versuche wurden bei 11 bar durchgeführt. Beim Versuch Nr. 78 waren Temperatur und Raumgeschwindigkeit etwas höher als beim Versuch Nr. 86. Untersucht wurde die Abhängigkeit vom CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis. Die Umsätze waren etwa vergleichbar. Bei beiden Versuchen nahm der Gasumsatz mit steigendem CO-Gehalt zu. Mit dem zinkhaltigen Katalysator entstanden mit wasserstoffreichen Gasen kurzkettigere Paletten als mit dem zinkfreien. Mit zunehmendem CO-Gehalt nahmen die Unterschiede in der C-Zahl-Verteilung zwischen beiden Versuchen ab.

Der zinkfreie Katalysator erreicht die höchste C<sub>2/4</sub>-Olefinselektivität mit dem CO-reichsten Gas, der zinkhaltige mit dem wasserstoffreichsten. Die maximalen Olefinselektivitäten sind etwa gleich. Mit dem zinkfreien Katalysator lassen sich ethylenreichere C<sub>2/4</sub>-Olefinfraktionen erzeugen. Auch die max. C<sub>2/4</sub>-Olefinausbeute ist beim zinkfreien Katalysator höher. Der Alpha-Anteil der Butene, der in beiden Fällen mit steigendem CO-Gehalt zunimmt, ist beim zinkfreien Katalysator höher.

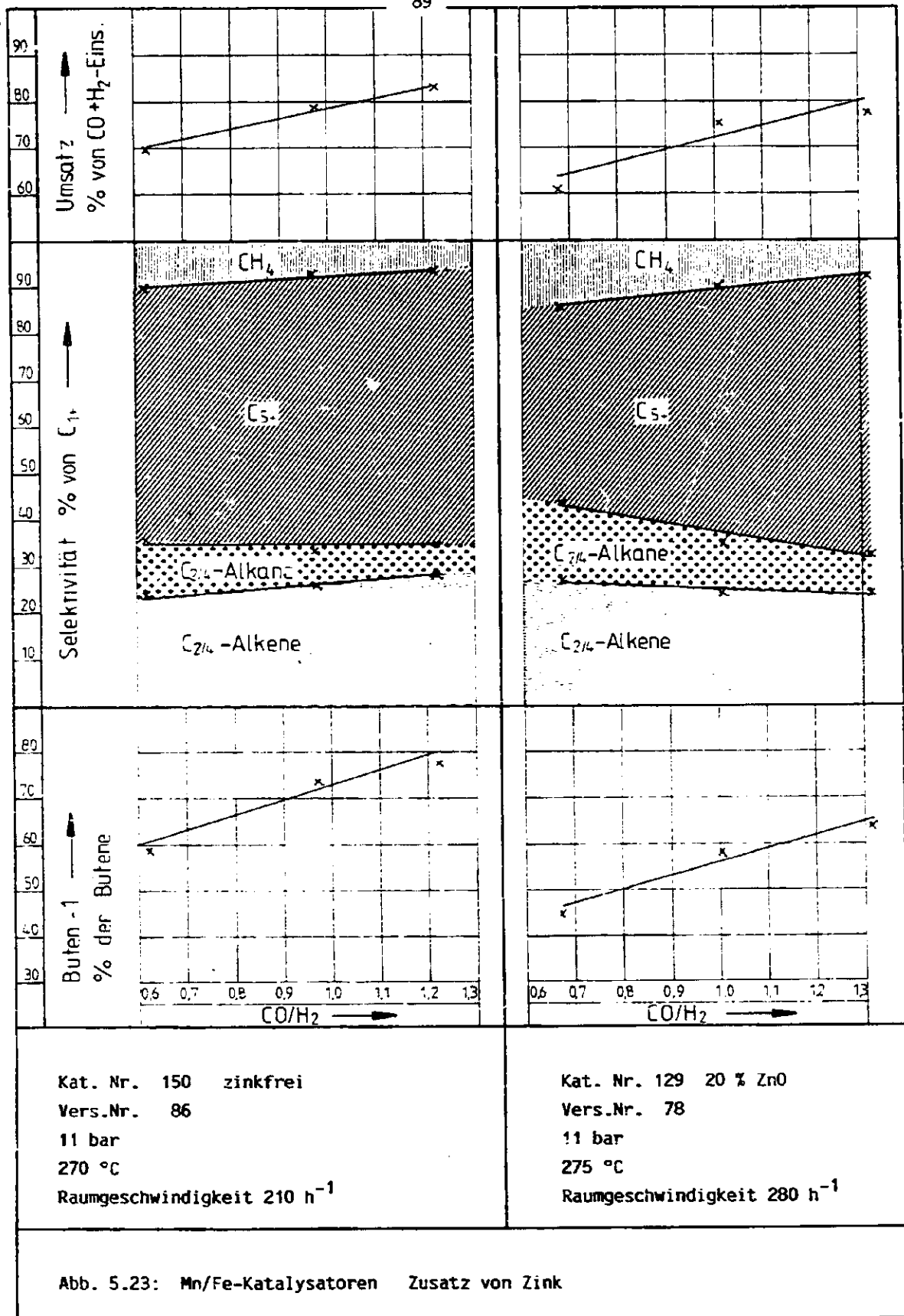


Tab. 5.15: Mn/Fe-Katalysatoren, Zusatz von Zink

Mn/Fe = 83/17, Kat. Nr. 150, zinkfrei, Kat. Nr. 129, 20 % Zn

KAT. NR.	VERS. NR.	DRUCK BAR	TEMP. GRD.C	CO/H2	CO/H2 R-GAS	CO/H2 F-GAS	CO/H2 UMS.	% VOM EINSATZ	GASUMSATZ	CO	H2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	OLEFIN - GEHALT	DER FRAKTIONEN	ALPHA-ISO- ANTEIL	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	OLEFINE	GEHALT AN
150	86.06	11	270	212	0.62	0.11	1.03	92.5	55.0	69.8	28.4	70.4	79.7	65.5	59.1	3.7	11.6	48.3	40.2	15.5	45.3	39.2
150	86.07	11	270	211	0.97	0.20	1.27	90.9	68.5	79.4	47.1	45.3	86.4	76.1	73.6	2.7	15.5	45.3	39.2	17.8	44.3	37.9
150	86.03	11	270	197	1.22	0.44	1.51	90.7	73.8	03.1	54.2	87.4	80.7	78.2	78.3	2.0	17.8	44.3	37.9	13.1	47.4	39.4
129	70.02	11	275	273	0.68	0.22	1.18	82.4	46.9	61.1	25.5	75.8	75.4	61.9	44.9	2.1	11.2	50.4	38.4	11.1	48.8	40.1
129	78.06	11	275	273	1.01	0.30	1.26	85.6	64.1	74.5	30.4	80.5	83.5	68.9	57.5	1.3	11.1	48.8	40.1	13.1	47.4	39.4
129	70.03	11	275	285	1.32	0.75	1.37	82.1	71.4	77.3	39.0	84.3	87.0	74.3	63.9	0.9	13.1	47.4	39.4	13.1	47.4	39.4

KAT. NR.	VERS. NR.	DRUCK BAR	TEMP. GRD.C	CO/H2	CO/H2 F-GAS	CO/H2 UMS.	% VON C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub>	ZUSAMMENSETZUNG DES FT-PRODUKTES		
150	86.06	11	270	212	0.62	23.6	10.3	9.6	16.6	11.9	53.6	11.5	2.7	7.2	11.1	3.2	9.3	2.4	52.6	32.5
150	86.07	11	270	211	0.97	25.5	7.4	8.4	13.6	11.6	59.0	8.3	3.9	4.7	11.4	2.1	9.8	1.6	58.2	40.6
150	86.03	11	270	197	1.22	27.5	7.2	9.0	14.0	11.0	58.0	8.1	4.8	4.4	12.0	1.8	10.3	1.4	57.2	46.0
129	70.02	11	275	273	0.68	26.9	14.5	11.8	17.9	13.7	42.1	16.1	2.9	9.1	13.1	4.4	10.0	3.4	41.0	31.8
129	78.06	11	275	273	1.01	24.1	10.3	8.8	14.6	11.6	54.7	11.5	2.6	6.4	11.5	2.9	9.4	1.9	53.7	35.5
129	70.03	11	275	285	1.32	23.8	10.6	13.4	10.8	59.3	9.7	3.1	5.0	11.1	2.2	9.2	1.4	58.3	36.8	



### 5.2.10 Katalysatoren mit Magnesiumzusatz

Die Katalysatoren, die wiederum der gleichen Fällungscharge entstammten, unterschieden sich nur im Magnesiumgehalt. Der Katalysator Nr. 150 vom Versuch Nr. 86 ist magnesiumfrei, der Katalysator Nr. 132, eingesetzt in Versuch Nr. 108, enthält 20 % MgO. Die Ergebnisse können der Tab. 5.16 und der Abb. 5.24 entnommen werden. Die Bedingungen waren bei beiden Versuchen sehr ähnlich. Bei Versuch Nr. 108 war die Temperatur um 10 °C höher. Untersucht wurde wiederum die jeweilige Abhängigkeit vom CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis.

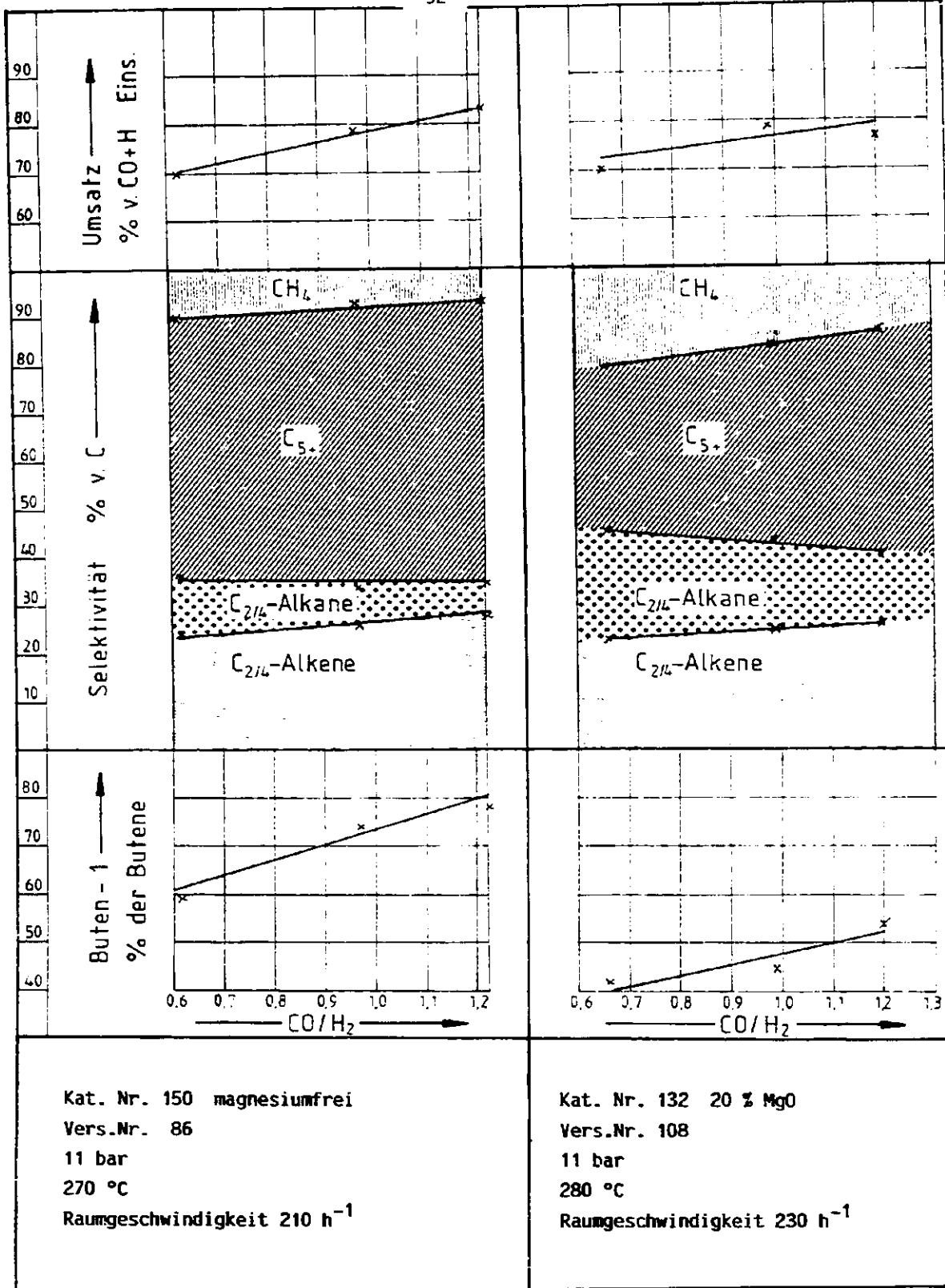
Die vergleichbaren Gasumsätze nahmen mit anwachsendem CO-Gehalt im Frischgas zu. Auch ein Magnesiumzusatz verkürzt die mittlere Kettenlänge. Das gilt für den gesamten CO/H<sub>2</sub>-Bereich. Obwohl mit dem magnesiumhaltigen Katalysator um 5 bis 10 % höhere C<sub>2/4</sub>-Selektivitäten erreicht werden, sind die C<sub>2/4</sub>-Olefin-Selektivitäten etwa gleich. Ursache ist der niedrige Olefingehalt beim Versuch Nr. 108. In beiden Fällen werden trotz fallender C<sub>2/4</sub>-Selektivität die höchsten C<sub>2/4</sub>-Olefinselektivitäten mit CO-reichem Gas erzielt, da gleichzeitig der Olefingehalt anwächst. Das gleiche gilt für die C<sub>2/4</sub>-Olefinausbeuten. Mit zunehmendem CO-Gehalt steigt auch der Ethylengehalt der C<sub>2/4</sub>-Olefine, der in allen Fällen beim magnesiumfreien Katalysator höher ist. Der Magnesiumzusatz vermindert die Endständigkeit der Olefindoppelbindungen, wie ein Vergleich beider Versuche zeigt.

Tab. 5.16: Mn/Fe-Katalysatoren, Zusatz von Magnesium

Mn/Fe = 83/17, Kat. Nr. 150, magnesiumfrei, Kat. Nr. 138, 20 % MgO

KAT. NR.	VERS. NR.	DRUCK	URUCK	TEMP.	PC	CO/112	CO/112	CO/112	R-GAS	F-GAS	UMS.	CO	H2	C2H4	C2H2	C2	C3	C4	C2/4	GEHALT AN
150	86.06	11	270	212	0.62	1.11	1.03	92.5	55.8	69.8	20.4	78.4	79.7	65.5	59.1	3.7	11.6	46.3	40.2	11.6
150	86.07	11	270	211	0.97	0.28	1.27	90.9	68.5	79.4	47.1	45.3	86.4	76.1	73.6	2.7	15.5	45.3	39.2	15.5
150	86.05	11	270	197	1.22	1.44	1.51	90.7	73.8	83.1	54.2	87.4	88.7	79.2	78.3	2.0	17.8	44.3	37.9	17.8
132	108.11	11	200	237	0.66	1.04	1.12	93.5	54.0	69.5	12.2	63.8	69.1	50.9	42.2	1.6	6.7	51.5	41.0	6.7
132	108.12	11	200	216	0.99	0.24	1.34	91.6	66.3	70.6	17.1	70.7	74.6	58.6	44.6	1.2	7.3	50.2	42.4	7.3
132	108.13	11	200	235	1.20	0.52	1.47	85.6	67.8	77.4	25.0	76.8	80.0	65.7	53.7	1.1	9.0	48.6	42.4	9.0

KAT. NR.	VERS. NR.	DRUCK	URUCK	TEMP.	PC	CO/112	CO/112	CO/112	R-GAS	F-GAS	UMS.	CO	H2	C2H4	C2H2	C2	C3	C4	C5+	GEHALT AN
150	86.06	11	270	212	0.62	23.6	10.3	9.6	14.6	11.9	53.6	11.5	2.7	7.2	11.1	3.2	9.3	2.4	52.6	32.5
150	86.07	11	270	211	0.97	25.5	7.4	0.4	13.6	11.6	59.0	8.3	3.9	4.7	11.4	2.1	9.8	1.6	58.2	40.6
150	86.05	11	270	197	1.22	27.5	7.2	9.0	14.0	11.8	58.0	8.1	4.8	4.4	12.0	1.8	10.3	1.4	57.2	46.0
132	108.11	11	200	237	0.66	22.9	20.5	12.7	18.5	13.9	34.4	22.5	1.5	11.4	11.3	6.7	9.2	4.2	33.2	30.1
132	108.12	11	200	216	0.99	25.3	15.9	10.8	17.9	14.4	40.9	17.6	1.0	9.3	12.3	5.3	10.4	3.6	39.8	38.3
132	108.13	11	200	235	1.20	26.4	13.7	9.5	16.7	14.0	46.1	15.2	2.3	7.4	12.5	3.9	10.9	2.8	45.0	39.8



Kat. Nr. 150 magnesiumfrei  
 Vers.Nr. 86  
 11 bar  
 270 °C  
 Raumeschwindigkeit 210 h<sup>-1</sup>

Kat. Nr. 132 20 % MgO  
 Vers.Nr. 108  
 11 bar  
 280 °C  
 Raumeschwindigkeit 230 h<sup>-1</sup>

Abb. 5.24: Mn/Fe-Katalysatoren Zusatz von Magnesium

### 5.2.11 Katalysatoren mit Aerosil als Träger

In Tab. 5.17 und Abb. 5.25 sind Ergebnisse mit aerosilfreien und aerosilhaltigen Katalysatoren gegenübergestellt. Beide Katalysatoren haben ein gleiches Mn/Fe-Verhältnis und einen gleichen Kaliumgehalt. Kat. Nr. 124 ist aerosilfrei. Dem Kat. Nr. 125 wurden 25 % Aerosil zugesetzt. Der aerosilfreie Katalysator wurde im Flüssigphasenreaktor getestet, der aerosilhaltige im Festbettreaktor. Die sonstigen Reaktionsbedingungen waren sehr ähnlich. Untersucht wurde die Synthese bei Temperaturen zwischen 280 und 300 °C.

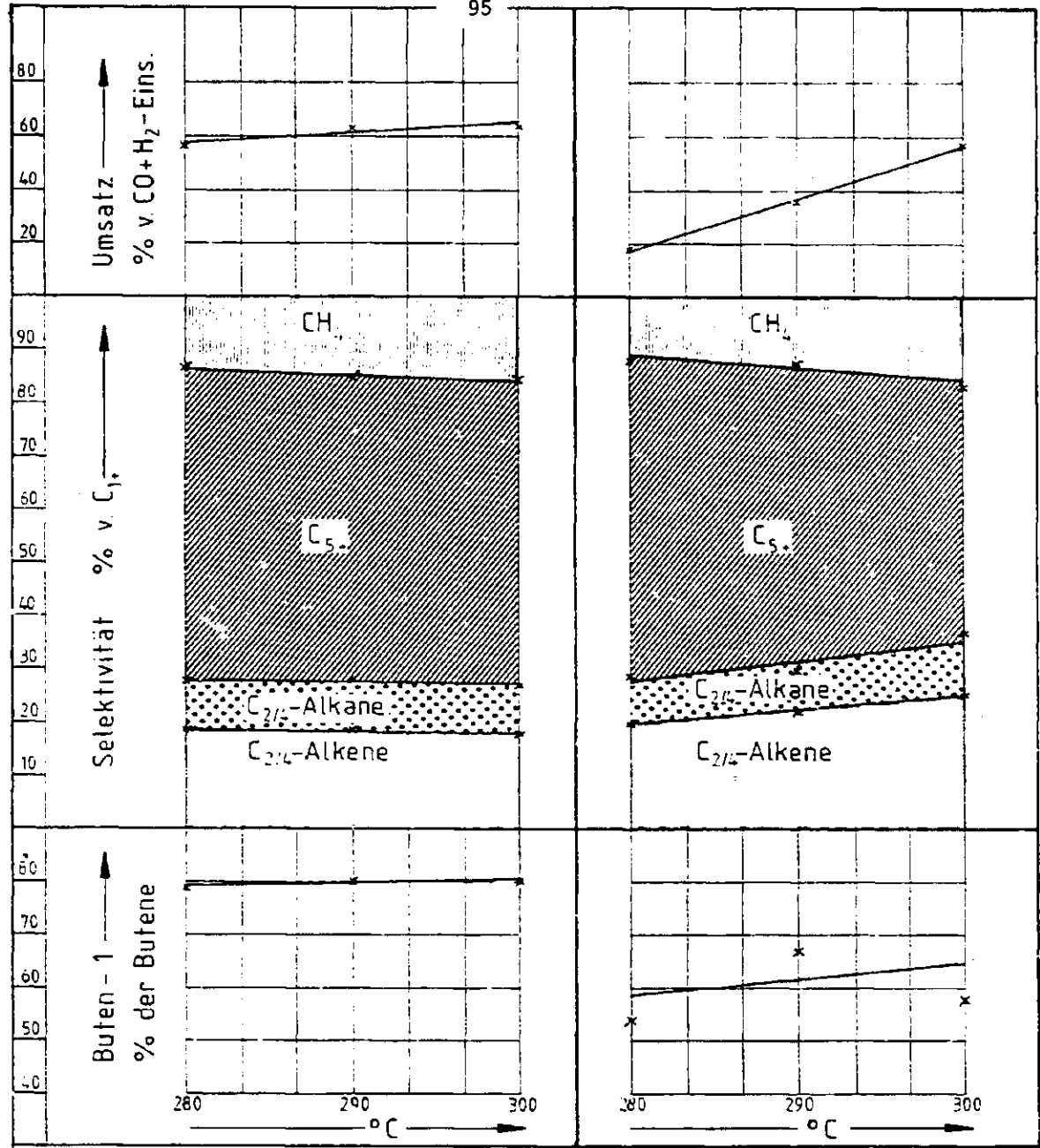
Wie wir gesehen haben, sind unter vergleichbaren Bedingungen die Umsätze im Flüssigphasenreaktor niedriger. Berücksichtigt man das, so folgt, daß der aerosilhaltige Katalysator weniger aktiv ist. Bei 280 °C unterscheidet sich die C-Zahl-Verteilung in den Paletten nur wenig. Bei 300 °C sind die mit aerosilhaltigem Katalysator hergestellten Paletten deutlich kurzketziger. Die in Gegenwart von Aerosil erzeugten C<sub>2/4</sub>-Olefine sind ethylenärmer und butenreicher, die Endständigkeit der Olefindoppelbindungen in den Butenen ist vermindert.

Für einen anderen Basiskatalysator sind die Ergebnisse in der Tab. 5.18 und der Abb. 5.26 dargestellt. Der Basiskatalysator Nr. 126 enthält neben Mn und Fe im Verhältnis 80/20 noch 2 % Ag. Er kam im Versuch Nr. 150 im Flüssigphase- und im Versuch Nr. 75 im Festbettreaktor zum Einsatz. Im Katalysator Nr. 127 sind dem Basiskatalysator 25 % Aerosil zugesetzt. Dieser Katalysator wurde im Festbettreaktor erprobt. Der Druck betrug in allen Fällen 11 bar, das CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis ca. 1. Die Raumgeschwindigkeiten waren bei den Versuchen Nr. 150 und 71 etwa gleich, beim Versuch Nr. 75 wesentlich höher. Untersucht wurde die Synthese bei unterschiedlichen Temperaturen. Ein Vergleich der Versuche Nr. 150 und 75 bestätigt, daß trotz höherer Raumgeschwindigkeit im Festbett höhere Umsätze erzielt werden. Ein Vergleich der Versuche Nr. 75 und 71 verdeutlicht die erheblich geminderte Aktivität des aerosilhaltigen Katalysators. Während die Selektivitäten mit gleichem Katalysator in beiden Reaktorarten vergleichbar sind, sind die mit dem aerosilhaltigen Katalysator erzeugten Paletten wesentlich kurzketziger. Die Palette enthält mehr C<sub>2/4</sub>-Olefine, die jedoch etwas ethylenärmer sind, die Doppelbindungen der Butene sind weniger endständig.

Tab. 5.17: Mn/Fe-Katalysatoren, Zusatz von Aerosil  
Mn/Fe = 80/20, 2 % K<sub>2</sub>O, Kat. Nr. 124, aerosilfrei, Kat. Nr. 125, 25 % Aerosil

KAT. NR.	REAKTIONSBEDINGUNGEN	VERS. DRUCK	DRUCK	TEMP.	RG	CO/H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub>	CG/H <sub>2</sub>	R-GAS	F-GAS	UMS.	GASUMSATZ	OLEFIN - GEMALTE	CA - FRAKTION	C2/4 - GLEFINE					
NR.	BAR	GD.C	1/H	F-GAS	R-GAS	UMS.	CC	H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub>	CC	H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub>	DER FRAKTIONEN	ALPHA- ISC-	GEHALT AN					
													C2	C3	C4	C2/4	ANTEIL ANTEIL	C2H4	C3H6	C4H8
124	151.32	11	276	188	1.09	0.62	1.49	66.7	45.4	56.1	49.2	75.3	75.9	67.2	79.4	2.3	23.2	43.8	33.0	
124	151.34	11	287	197	0.97	0.52	1.40	74.5	51.8	63.0	47.5	75.4	76.4	66.5	75.7	1.5	23.4	44.2	32.4	
124	151.35	11	297	198	0.99	0.56	1.35	73.4	53.5	63.3	47.5	75.9	76.9	66.6	80.4	1.4	24.1	44.4	31.5	
125	72.31	11	280	215	1.04	1.01	1.37	21.4	16.7	19.1	42.6	79.2	75.3	68.6	54.4	4.9	15.6	44.0	40.4	
125	72.32	11	290	222	1.06	0.91	1.46	41.0	30.2	35.8	48.7	83.8	83.1	75.1	66.7	2.4	15.7	43.7	40.6	
125	72.33	11	300	246	1.04	0.64	1.58	67.1	45.3	56.5	30.3	79.6	80.8	68.5	57.6	1.6	10.4	47.5	42.1	

KAT. NR.	REAKTIONSBEDINGUNGEN	VERS. DRUCK	DRUCK	TEMP.	RG	CO/H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub>	CG/H <sub>2</sub>	R-GAS	F-GAS	UMS.	S E L E K T I V I T Ä T	ZUSAMMENSETZUNG DES FT-PRODUKTES									
NR.	BAR	GRD.C	1/H	F-GAS	R-GAS	UMS.	OLEF.	CI	C2	C3	C4	C5+	CH4	C2H4	C2H6	C3H6	C3H8	C4H8	C4H10	C5+	G/NH2	
124	151.32	11	276	188	1.00	0.62	13.4	8.8	10.8	0.1	58.9	14.9	4.2	4.7	7.5	2.7	4.0	2.0	57.6	20.4		
124	151.34	11	287	197	0.97	0.52	10.7	15.3	9.2	11.0	7.9	56.5	17.0	4.3	5.0	8.0	2.8	5.5	1.9	55.2	23.0	
124	151.35	11	297	198	0.99	0.56	18.1	15.5	9.2	10.6	7.4	57.4	17.2	4.2	5.0	7.8	2.6	5.5	1.7	56.0	22.2	
125	72.31	11	290	215	1.04	0.91	19.8	12.0	7.2	11.0	10.6	59.2	13.4	3.0	4.3	8.5	2.3	7.8	2.6	58.0	7.4	
125	72.32	11	290	222	1.06	0.91	22.4	12.5	7.2	11.7	10.9	57.7	13.9	3.4	3.9	5.5	1.5	8.5	1.9	56.6	15.8	
125	72.33	11	300	246	1.04	0.64	25.3	16.8	8.7	15.1	13.2	46.2	18.6	2.5	6.3	11.6	3.1	10.3	2.5	45.0	27.7	



Kat. Nr. 124 aerosilfrei  
 Vers.Nr. 151  
 Flüssigphasereaktor  
 11 bar  
 CO/H<sub>2</sub> = 0,99  
 Raumgeschwindigkeit 195 h<sup>-1</sup>

Kat. Nr. 125 25 % Aerosil  
 Vers.Nr. 72  
 Festbettreaktor  
 11 bar  
 CO/H<sub>2</sub> = 1,05  
 Raumgeschwindigkeit 230 h<sup>-1</sup>

Abb. 5.25: Mn/Fe-Katalysatoren Zusatz von Aerosil



Tab. 5.18: Mn/Fe-Katalysatoren, Zusatz von Aerosil  
 Mn/Fe = 80/20, 2 % Ag, Kat. Nr. 126, aerosilfrei, Kat. Nr. 127, 25 % Aerosil

REAKTIONSBEDINGUNGEN										
KAT. NR.	VERS. DRUCK	TEMP.	PG	CO/H2	CO/H2	CO/H2	CO/H2	CO/H2	CO/H2	
MR.	BAR	GR-D.C	1/H	F-GAS	R-GAS	UMS.	CO	H2	CO+H2	
126	150.31	11	259	190	0.98	0.92	1.16	34.1	29.0	31.5
126	150.32	11	270	109	0.97	2.77	1.34	51.6	37.8	44.6
126	150.33	11	279	192	0.97	2.65	1.39	63.3	44.7	53.9
126	150.35	11	290	186	0.99	0.54	1.42	74.1	52.0	63.0
126	75.31	11	260	353	1.01	0.66	1.27	68.0	52.5	60.2
126	75.32	11	270	570	0.99	0.49	1.37	78.1	56.4	67.2
126	75.34	11	280	406	0.98	0.42	1.37	83.1	60.0	71.5
126	75.35	11	290	295	0.99	2.25	1.26	91.0	68.7	79.9
127	71.31	11	270	202	1.05	1.12	0.89	19.0	22.9	20.9
127	71.32	11	280	214	1.06	1.10	1.00	25.6	27.4	26.4

SELEKTIVITÄT										
KAT. NR.	VERS. DRUCK	TEMP.	PG	CO/H2	CO/H2	CO/H2	CO/H2	CO/H2	CO/H2	
MR.	BAR	GR-D.C	1/H	F-GAS	R-GAS	UMS.	C1	C2	C3	
126	150.31	11	259	190	0.98	0.92	17.5	12.6	16.7	12.2
126	150.32	11	270	109	0.97	2.77	14.1	11.3	15.5	11.8
126	150.33	11	279	192	0.97	2.65	14.0	11.2	15.6	11.9
126	150.35	11	290	186	0.99	0.54	15.0	11.5	15.0	11.8
126	75.31	11	260	353	1.01	0.66	0.2	0.8	12.0	9.5
126	75.32	11	270	570	0.99	0.49	1.1	9.7	13.5	10.7
126	75.34	11	280	406	0.98	0.42	14.1	11.0	15.5	11.4
126	75.35	11	290	295	0.99	2.25	18.3	11.7	15.9	10.9
127	71.31	11	270	202	1.05	1.12	23.5	13.4	20.4	16.4
127	71.32	11	280	214	1.06	1.10	23.5	13.6	20.7	15.7

ZUSAMMENSETZUNG DES FT-PRODUKTES										
KAT. NR.	VERS. DRUCK	TEMP.	PG	CO/H2	CO/H2	CO/H2	CO/H2	CO/H2	CO/H2	
MR.	BAR	GR-D.C	1/H	F-GAS	R-GAS	UMS.	C1H4	C2H4	C3H6	
126	150.31	11	259	190	0.98	0.92	19.3	5.1	7.6	10.9
126	150.32	11	270	109	0.97	2.77	15.6	5.4	6.0	11.3
126	150.33	11	279	192	0.97	2.65	15.5	5.3	6.0	11.6
126	150.35	11	290	186	0.99	0.54	16.7	5.2	6.3	12.0
126	75.31	11	260	353	1.01	0.66	9.3	5.9	2.9	10.3
126	75.32	11	270	570	0.99	0.49	11.3	6.0	3.8	11.5
126	75.34	11	280	406	0.98	0.42	15.7	4.6	6.5	12.6
126	75.35	11	290	295	0.99	2.25	20.2	3.0	8.9	11.8
127	71.31	11	270	202	1.05	1.12	25.7	4.9	8.5	15.5
127	71.32	11	280	214	1.06	1.10	25.7	4.7	9.0	15.6

GEHALTE DER FRAKTIONEN										
KAT. NR.	VERS. DRUCK	TEMP.	PG	CO/H2	CO/H2	CO/H2	CO/H2	CO/H2	CO/H2	
MR.	BAR	GR-D.C	1/H	F-GAS	R-GAS	UMS.	C2	C3	C4	
126	150.31	11	259	190	0.98	0.92	41.9	67.8	70.5	60.7
126	150.32	11	270	109	0.97	2.77	40.8	74.7	70.7	67.7
126	150.33	11	279	192	0.97	2.65	48.4	76.9	76.9	69.7
126	150.35	11	290	186	0.99	0.54	46.9	78.2	80.4	69.7
126	75.31	11	260	353	1.01	0.66	68.6	87.1	86.4	81.5
126	75.32	11	270	570	0.99	0.49	62.9	86.0	86.6	79.9
126	75.34	11	280	406	0.98	0.42	63.2	83.5	85.7	72.4
126	75.35	11	290	295	0.99	2.25	26.6	77.1	81.7	63.1
127	71.31	11	270	202	1.05	1.12	10.5	74.4	75.8	67.3
127	71.32	11	280	214	1.06	1.10	36.0	79.0	76.7	66.5

FRAKTIONEN									
KAT. NR.	VERS. DRUCK	TEMP.	PG	CO/H2	CO/H2	CO/H2	CO/H2	CO/H2	CO/H2
MR.	BAR	GR-D.C	1/H	F-GAS	R-GAS	UMS.	ALPHA	ISD	GEHALT
126	150.31	11	259	190	0.98	0.92	80.9	3.1	20.9
126	150.32	11	270	109	0.97	2.77	82.9	2.7	21.1
126	150.33	11	279	192	0.97	2.65	87.0	2.4	20.3
126	150.35	11	290	186	0.99	0.54	80.3	2.0	19.7
126	75.31	11	260	353	1.01	0.66	91.0	2.2	24.4
126	75.32	11	270	570	0.99	0.49	89.9	7.0	22.6
126	75.34	11	280	406	0.98	0.42	79.6	1.6	17.3
126	75.35	11	290	295	0.99	2.25	61.8	1.3	12.8
127	71.31	11	270	202	1.05	1.12	50.6	4.8	15.3
127	71.32	11	280	214	1.06	1.10	46.3	3.0	14.7

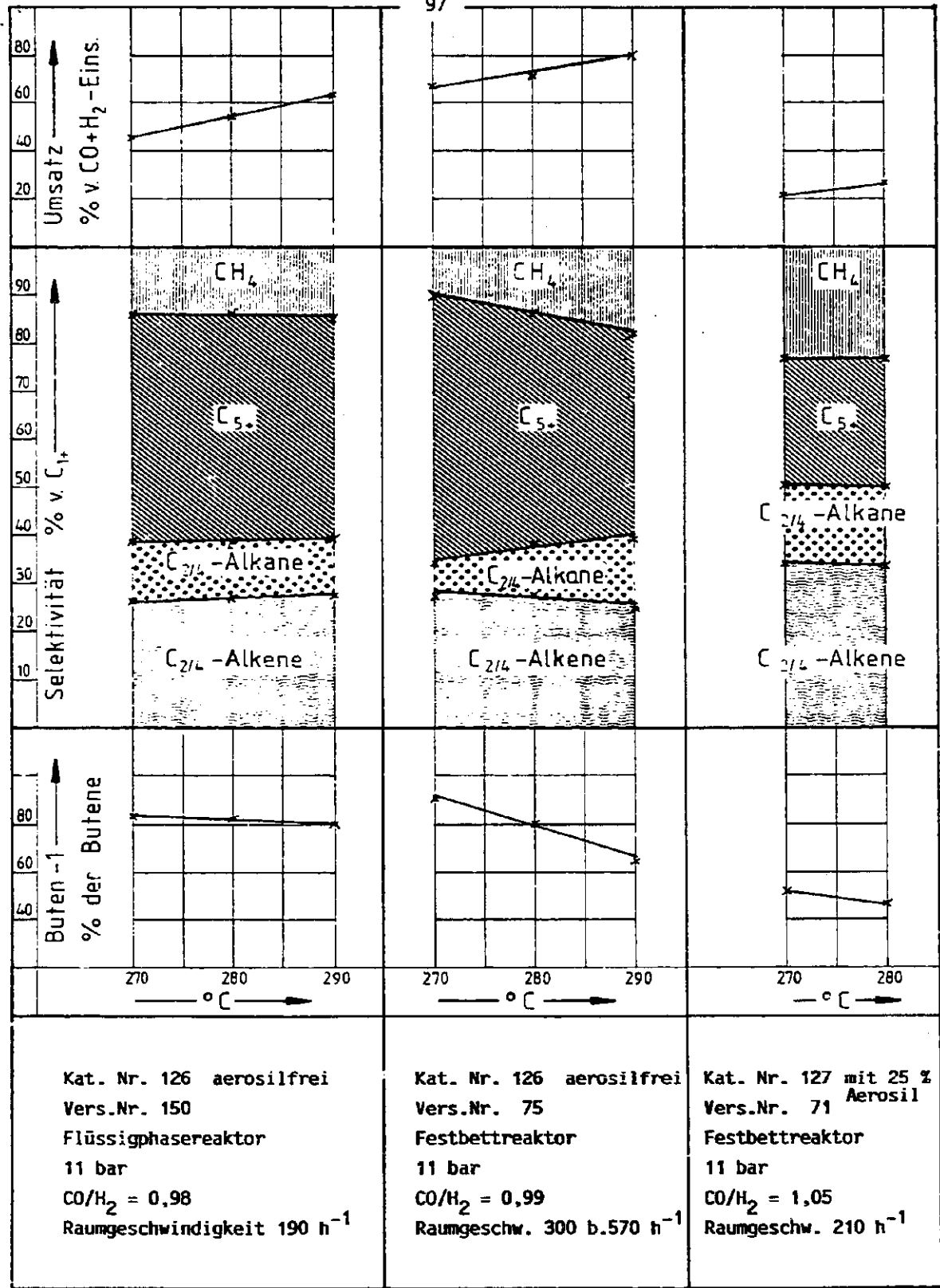


Abb. 5.26: Mn/Fe-Katalysatoren Zusatz von Aerosil

## 5.2.12 Katalysatorstandfestigkeit

Bei einer Reihe von Katalysatoren wurden über eine längere Zeit die Bedingungen im Festbettreaktor konstant gehalten und Umsatz sowie Zusammensetzung der Produktpalette bestimmt. Es handelte sich dabei um manganreiche, kaliumhaltige Katalysatoren, die mit Synthesegasen unterschiedlicher Zusammensetzung beaufschlagt wurden. Dabei ist zu beachten, daß die Untersuchungszeiträume verhältnismäßig kurz (max. 14 Fahrtage), die Bedingungen aber extrem waren (Temperaturen bis 350 °C und CO/H<sub>2</sub>-Verhältnisse bis 1,26).

### 5.2.12.1 Standfestigkeit bei wasserstoffreichen Gasen

Beim Versuch Nr. 123 wurde der Katalysator Nr. 157 getestet, dessen Mn/Fe-Verhältnis 89/11 betrug und der 2,2 % K<sub>2</sub>O enthielt. Bei ihm wurden nach einer langen Laufzeit unter wechselnden Bedingungen vom 46. bis zum 59. Lauftag die Bedingungen konstant gehalten. Der Druck betrug 11 bar, die Temperatur 340 °C, die Raumgeschwindigkeit 160 bis 170 h<sup>-1</sup> und das CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis 0,6. Die Tab. 5.19 und die Abb. 5.27 zeigen die Ergebnisse. Der Umsatz fiel während dieser Zeit etwa um 10 %. Die C-Zahl-Verteilung im Reaktionsprodukt änderte sich kaum. Die leicht verminderten Olefingehalte führten zu einem Rückgang der C<sub>2/4</sub>-Olefinselektivität von 28 % auf 24 % vom C<sub>1+</sub>. Der Buten-1-Gehalt der Butene fiel von 82 auf 75 %.

Beim Versuch Nr. 122 kam der Katalysator Nr. 190 zum Einsatz, der sehr ähnlich zusammengesetzt war. Sein Mn/Fe-Verhältnis betrug gleichfalls 89/11, sein Kaliumgehalt 1,6 %. Seine Standfestigkeit wurde nach noch längerer Laufzeit untersucht. Die Reaktionsbedingungen waren vom 55. bis zum 65. Fahrtag konstant. Der Druck betrug 11 bar, die Temperatur 350 °C, die Raumgeschwindigkeit ca. 40 h<sup>-1</sup> und das CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis 0,6. Die Ergebnisse können der Tab. 5.20 und der Abb. 5.28 entnommen werden. In diesem Falle blieb der Umsatz trotz der noch 10 K höheren Temperatur konstant. Konstant war auch die C-Zahl-Verteilung in der Palette, während der Olefingehalt und damit die C<sub>2/4</sub>-Alkenselektivität geringfügig abfiel. Der Alpha-Olefinanteil der Butene sank im Beobachtungszeitraum von 85 auf 80 %.

Tab. 5.19: Mn/Fe-Katalysatoren, Standfestigkeit

Kat. Nr. 157, Mn/Fe = 89/11, 2,2 % K<sub>2</sub>O

KAT. NR.	REAKTIONS- BEDINGUNGEN	VERS. DRUCK TEMP. °C	RG BAR	CO/H <sub>2</sub> L/H	CO/H <sub>2</sub> F-GAS	CO/H <sub>2</sub> UMS.	CO H <sub>2</sub>	GASUMSATZ VCP EINSATZ	OLEFIN - GEHALTE	CER FRAKTIONEN	CA - FRAKTION	ALPHA- ISC-	GEHALT AN						
NR.	GRD.C	TEMP.	BAR	CO/H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub>	UMS.	CO	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	ANTEIL ANTEIL	C <sub>2</sub> /4 - C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>						
157	123.46	11	340	163	0.61	0.15	1.15	86.3	45.6	60.9	60.1	74.2	69.1	81.5	4.0	31.2	42.8	26.0	
157	123.47	11	340	163	0.61	0.15	1.15	86.0	45.1	60.5	59.4	72.3	73.6	67.9	80.9	4.0	32.0	41.0	27.0
157	123.48	11	340	164	0.61	0.16	1.16	85.0	44.1	59.4	59.0	72.1	73.3	67.6	80.5	4.1	32.1	41.0	26.8
157	123.49	11	340	171	0.61	0.17	1.09	84.8	43.9	60.4	57.7	71.1	72.5	66.5	79.5	4.1	31.8	41.0	27.2
157	123.50	11	340	170	0.60	0.17	1.07	83.5	43.1	59.2	57.3	71.5	73.0	66.6	75.2	3.5	31.5	41.0	27.2
157	123.51	11	340	169	0.60	0.17	1.05	84.7	46.5	60.5	55.5	70.3	72.1	65.4	75.0	4.0	30.9	41.5	27.5
157	123.52	11	340	170	0.60	0.19	1.10	81.3	43.4	57.4	56.1	70.5	72.8	65.8	77.4	4.0	31.1	41.2	27.1
157	123.53	11	340	167	0.60	0.19	1.10	81.3	43.1	57.1	56.6	70.2	72.9	66.3	75.1	3.8	31.3	41.3	27.4
157	123.54	11	340	170	0.60	0.19	1.08	81.0	43.4	57.2	55.7	70.9	72.7	65.8	78.7	3.5	30.8	41.4	27.8
157	123.55	11	340	163	0.59	0.22	1.10	78.6	41.6	55.2	52.3	69.0	71.5	63.5	77.4	4.0	30.3	41.8	27.9
157	123.56	11	340	170	0.59	0.24	1.06	75.0	40.5	53.1	52.3	68.8	71.0	63.2	76.8	4.0	30.6	41.8	27.6
157	123.57	11	340	170	0.59	0.24	1.05	75.3	41.4	53.8	51.3	68.7	71.1	62.8	76.5	4.1	30.2	42.1	27.7
157	123.58	11	340	170	0.59	0.26	1.06	72.9	40.0	52.1	50.2	67.9	70.4	61.9	75.7	4.1	30.2	42.1	27.7
157	123.59	11	340	171	0.59	0.28	1.06	69.6	38.1	49.6	49.8	67.8	70.2	61.6	75.1	4.1	30.1	42.1	27.8

KAT. NR.	REAKTIONS- BEDINGUNGEN	VERS. DRUCK TEMP. °C	RG BAR	CU/H <sub>2</sub> L/H	F-GAS	OLEF.	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	ZUSAMMENSETZUNG DES FT-PRODUKTES	C <sub>2</sub> /4 - C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>							
NR.	GRD.C	TEMP.	BAR	CU/H <sub>2</sub>	F-GAS	OLEF.	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	IN M A S S E N P R O Z E N T	C <sub>2</sub> /4 - C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>							
157	123.60	11	340	163	0.61	27.7	19.0	14.4	16.0	9.7	41.0	20.9	8.3	3.9	11.1	4.2	6.9	2.5	39.8	32.1
157	123.61	11	340	163	0.61	26.8	19.1	14.5	15.2	9.8	41.4	21.0	8.3	6.1	10.6	4.2	7.0	2.6	40.2	31.1
157	123.62	11	340	164	0.61	26.5	19.0	14.4	15.1	9.7	41.8	20.9	8.2	6.1	10.5	4.2	6.8	2.6	40.6	30.2
157	123.63	11	340	171	0.61	24.4	17.8	13.4	14.1	9.2	45.5	19.6	7.5	5.9	9.7	4.1	6.4	2.5	44.3	28.3
157	123.64	11	340	170	0.60	25.2	18.2	13.9	14.5	9.4	44.0	20.1	7.7	6.1	10.0	4.2	6.6	2.5	42.7	28.6
157	123.65	11	340	169	0.60	24.6	18.4	13.7	14.5	9.4	43.9	20.3	7.3	6.3	9.9	4.4	6.5	2.6	42.6	28.6
157	123.66	11	340	170	0.60	25.3	18.5	14.0	14.8	9.6	43.1	20.4	7.6	6.4	10.0	4.4	6.0	2.6	41.8	27.9
157	123.67	11	340	167	0.60	25.0	18.3	13.8	14.5	9.4	43.9	20.2	7.6	6.2	10.0	4.2	6.2	2.5	42.7	27.5
157	123.68	11	340	170	0.60	25.9	19.1	14.3	15.1	9.9	41.5	21.0	7.7	6.6	10.3	4.5	6.9	2.7	40.3	28.4
157	123.69	11	340	163	0.59	26.0	20.9	15.0	15.7	10.1	38.2	21.7	7.1	7.0	9.8	4.6	6.5	2.7	40.6	24.6
157	123.70	11	340	170	0.59	24.3	19.7	14.2	14.8	9.4	42.4	21.8	6.9	7.0	9.6	4.6	6.3	2.7	41.2	24.3
157	123.71	11	340	170	0.59	23.7	19.8	14.0	14.5	9.2	42.4	21.8	6.9	7.3	9.6	4.7	6.3	2.7	40.1	23.5
157	123.72	11	340	170	0.59	23.7	20.3	14.2	14.7	9.3	41.4	22.3	6.9	7.3	9.6	4.7	6.3	2.7	40.1	23.5
157	123.73	11	340	171	0.59	23.6	20.5	14.3	14.7	9.3	41.3	22.5	6.8	7.4	9.5	4.7	6.3	2.8	40.0	22.3