

6.1.4 Eisen-Katalysatoren mit dem Zeolithtypen L und N

Beide Katalysatoren wurden von UCC hergestellt. Der Katalysator Nr. 187 enthielt den Zeolithtyp L mit 10 % Eisen. Er wurde im Versuch Nr. 107 untersucht. Der Katalysator Nr. 176 kam im Versuch Nr. 97 zum Einsatz. Er bestand aus dem Zeolithtyp N mit 50 % Eisen. Die Ergebnisse können der Tab. 6.4 und der Abb. 6.4 entnommen werden. Bei den Versuchen herrschte ein Druck von 11 bar. Eingesetzt wurde ein wasserstoffreiches Gas. Untersucht wurde der Temperaturbereich zwischen 250 und 280 °C.

Es wurden recht unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Mit dem Typ L entstand eine kurzkettige Palette, die zu über 50 % aus $C_{2/4}$ -Verbindungen bestand. Der Olefingehalt der $C_{2/4}$ -Fraktion war allerdings sehr gering. Er lag zwischen 3,5 und 1,5 %. Nur noch 36 % der Butene besaßen eine endständige Doppelbindung. Der bei 6 % liegende Isobutananteil war gegenüber zeolithfreien Katalysatoren etwas erhöht.

Am Typ N wurde eine längerkettige Palette gebildet. Die $C_{2/4}$ -Selektivität lag zwischen 40 und 50 %. Der Olefingehalt der $C_{2/4}$ -Fraktion war höher und betrug bei 250 °C 33 % und bei 280 °C 15 %. Wesentlich stärker als beim Typ L wurden die Doppelbindungen isomerisiert. Der Buten-1-Anteil betrug nur noch 20 %. Stärker erhöht (13 %) war auch der Isobutangehalt der C_4 -Fraktion.

Tab. 6.4: Eisen-Zeolith-Mischkatalysatoren

Kat. Nr. 187, Typ L mit 10 % Fe; Kat. Nr. 176, Typ N mit 50 % Fe

REAKTIONSBEDINGUNGEN		GASUMSATZ		GLEFIN - GEHALTE		C4 - FRAKTION		C2/4 - OLEFINE											
KAT. NR.	DRUCK TEMP. RG	CO/H2	% VOM EINSATZ	DER FRAKTIONEN	ALPHA-ISC-	GEHALT AN	GEHALT AN	GEHALT AN	GEHALT AN										
NR.	BAR	GRD.C	L/H	F-GAS	R-GAS	UFS.	CC	H2	COH2	C2	C3	C4	C2/4	ANTEIL ANTEIL	C2H4	C3H6	C4H8		
167	107,32	11	250	67	0,65	3,57	0,84	35,5	27,0	30,4	1,0	3,3	8,4	3,6	37,1	6,8	10,3	36,1	33,6
107	107,33	11	260	66	0,65	3,52	0,50	46,2	33,0	38,2	1,0	3,0	8,0	3,4	35,8	6,4	11,1	34,6	54,3
107	107,34	11	270	67	0,65	3,42	0,96	61,4	41,1	49,1	0,7	2,0	5,6	2,3	37,2	5,9	12,3	33,2	54,5
187	107,35	11	280	71	0,65	3,23	1,00	71,9	45,9	56,1	0,6	1,5	3,5	1,6	38,4	7,4	14,9	36,7	48,4
176	97,36	11	250	92	0,64	3,55	0,73	50,3	43,5	46,2	11,6	45,4	40,9	33,2	19,4	13,2	11,3	55,4	33,3
176	97,37	11	260	85	0,64	3,41	0,82	68,0	51,6	57,9	7,4	37,7	30,0	27,9	16,8	13,0	8,7	54,3	37,0
176	97,30	11	270	95	0,64	3,24	0,89	83,7	58,4	68,1	4,1	28,4	32,9	21,6	20,1	13,2	6,3	52,6	41,1
176	97,39	11	280	103	0,64	3,12	1,00	93,7	63,3	75,5	1,8	18,5	25,0	14,6	20,0	13,9	4,0	50,4	45,6

REAKTIONSBEDINGUNGEN		SELEKTIVITÄT		ZUSAMMENSETZUNG		DES FT-PRDUKTES																																											
KAT. NR.	DRUCK TEMP. RG	CO/H2	% VON C1*	CH4	C2H4	C3H6	C4H8	C4H10	C5+	CH4	C2H4	C3H6	C4H8	C4H10	C5+	CH4	C2H4	C3H6	C4H8	C4H10	C5+	CH4	C2H4	C3H6	C4H8	C4H10	C5+	CH4	C2H4	C3H6	C4H8	C4H10	C5+																
NR.	BAR	GRD.C	L/H	F-GAS	R-GAS	UFS.	CC	H2	COH2	C2	C3	C4	C5+	CH4	C2H4	C3H6	C4H8	C4H10	C5+	CH4	C2H4	C3H6	C4H8	C4H10	C5+	CH4	C2H4	C3H6	C4H8	C4H10	C5+	CH4	C2H4	C3H6	C4H8	C4H10	C5+												
167	107,32	11	250	67	0,65	3,57	0,84	35,5	27,0	30,4	1,0	3,3	8,4	3,6	37,1	6,8	10,3	36,1	33,6	17,9	0,2	20,0	0,7	20,0	1,0	11,0	29,3	1,1	1,9	16,6	20,0	20,9	12,3	30,2	17,9	0,2	20,0	0,7	20,0	1,0	11,0	29,3	1,1						
187	107,33	11	260	66	0,65	3,52	0,50	46,2	33,0	38,2	1,0	3,0	8,0	3,4	35,8	6,4	11,1	34,6	54,3	19,2	0,2	21,0	0,6	20,5	0,5	11,3	26,4	1,3	1,9	17,8	21,0	21,4	12,6	27,3	19,2	0,2	21,0	0,6	20,5	0,5	11,3	26,4	1,3						
187	107,34	11	270	67	0,65	3,42	0,96	61,4	41,1	49,1	0,7	2,0	5,6	2,3	37,2	5,9	12,3	33,2	54,5	21,7	0,2	22,2	0,4	21,3	0,7	11,7	21,9	1,2	1,3	20,2	22,2	22,1	12,7	22,8	21,7	0,2	22,2	0,4	21,3	0,7	11,7	21,9	1,2						
187	107,35	11	280	71	0,65	3,23	1,00	71,9	45,9	56,1	0,6	1,5	3,5	1,6	38,4	7,4	14,9	36,7	48,4	25,2	0,1	21,9	0,3	20,4	0,4	10,9	20,8	0,5	0,9	23,5	21,9	21,2	11,7	21,6	25,2	0,1	21,9	0,3	20,4	0,4	10,9	20,8	0,5						
176	97,36	11	250	92	0,64	3,55	0,73	50,3	43,5	46,2	11,6	45,4	40,9	33,2	19,4	13,2	11,3	55,4	33,3	20,7	1,6	12,5	7,7	5,7	4,6	6,9	35,8	12,6	14,6	19,0	14,3	17,8	11,9	37,0	20,7	1,6	12,5	7,7	5,7	4,6	6,9	35,8	12,6						
176	97,37	11	260	85	0,64	3,41	0,82	68,0	51,6	57,9	7,4	37,7	30,0	27,9	16,8	13,0	8,7	54,3	37,0	20,6	1,0	13,4	4,3	10,9	4,3	7,2	36,4	13,1	12,2	18,9	14,2	17,5	11,9	37,5	20,6	1,0	13,4	4,3	10,9	4,3	7,2	36,4	13,1						
176	97,39	11	270	95	0,64	3,24	0,89	83,7	58,4	68,1	4,1	28,4	32,9	21,6	20,1	13,2	6,3	52,6	41,1	21,0	0,5	13,7	4,6	12,1	3,6	7,6	36,8	11,6	9,2	19,4	14,0	17,0	11,5	38,1	21,0	0,5	13,7	4,6	12,1	3,6	7,6	36,8	11,6						
176	97,05	11	280	103	0,64	3,12	1,00	93,7	63,3	75,5	1,8	18,5	25,0	14,6	20,0	13,9	4,0	50,4	45,6	7,4	24,7	16,9	20,0	13,4	25,0	26,6	0,3	16,7	3,5	16,0	3,2	9,8	24,0	10,1	7,4	24,7	16,9	20,0	13,4	25,0	26,6	0,3	16,7	3,5	16,0	3,2	9,8	24,0	10,1

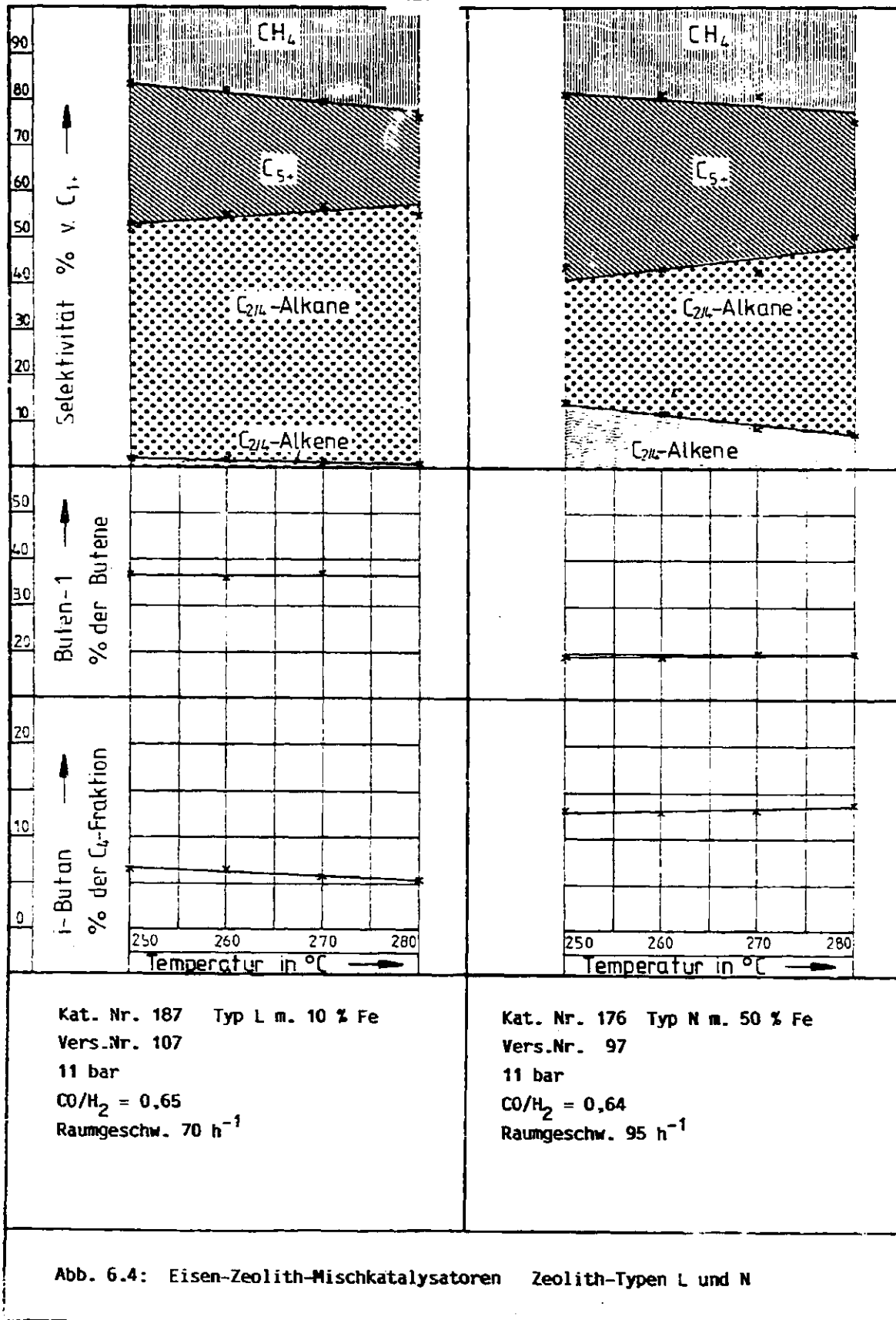


Abb. 6.4: Eisen-Zeolith-Mischkatalysatoren Zeolith-Typen L und N

6.1.5 Eisen-Katalysatoren mit dem Zeolithtyp M

In den Festbettreaktoren sind fünf verschiedene Katalysatoren mit dem Zeolithtyp M untersucht worden, die unterschiedliche Eisengehalte aufwiesen, zum Teil alkalisiert waren und die uns UCC zur Verfügung stellte. Die Katalysatoren Nr. 180 und 184 enthalten jeweils 50 % Eisen. Der Katalysator Nr. 180, eingesetzt im Versuch Nr. 96, ist alkalifrei, der Katalysator Nr. 184, eingesetzt im Versuch Nr. 101, enthält 1 % K_2O . Die Ergebnisse zeigen die Tab. 6.5 und die Abb. 6.5. Bei den Versuchen betrug der Druck 11 bar. Eingesetzt wurde wasserstoffreiches Synthesegas mit einem CO/H_2 -Verhältnis von 0,64. Dargestellt sind die Ergebnisse zweier Temperaturbereiche. Auch bei diesem zeolithhaltigen Katalysator ist der Einfluß des Kaliums deutlich zu beobachten. Beim Versuch Nr. 101 ist das Produktgemisch langkettiger, die $C_{2/4}$ -Selektivität niedriger und die $C_{2/4}$ -Olefinselektivität höher als Folge der höheren Olefingehalte der C_2 bis C_4 -Fraktionen. Der Buten-1-Anteil ist erhöht, der Isobutangehalt besonders bei höheren Temperaturen gegenüber den Produkten vom kaliumfreien Katalysator vermindert.

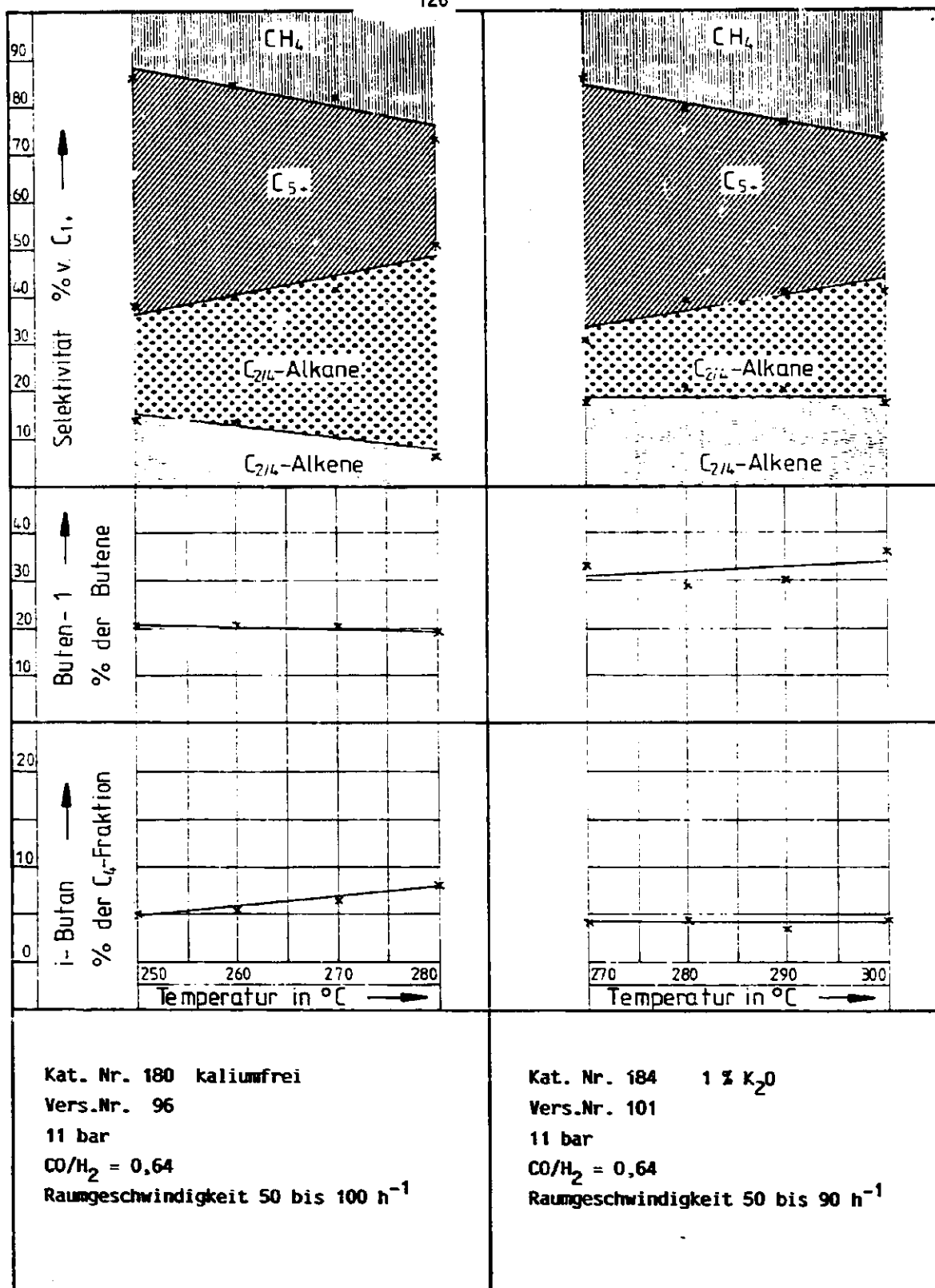
Die Katalysatoren Nr. 178 und 182 haben einen Eisengehalt von 15 %. Der in Versuch Nr. 100 eingesetzte Katalysator Nr. 178 ist alkalifrei; der Katalysator Nr. 182 des Versuches Nr. 103 enthält 1 % K_2O . Der Tab. 6.6 und der Abb. 6.6 sind die Ergebnisse zu entnehmen. Die Wirkungen des Kaliums sind auch beim Versuch Nr. 103 deutlich zu beobachten.

Die Produktpalette ist längerkettig. Die $C_{2/4}$ -Selektivität ist vermindert, ab 280 °C ist die $C_{2/4}$ -Olefinselektivität erhöht, da die $C_{2/4}$ -Fraktionen olefinreicher sind. Bei 300 °C beträgt der Olefingehalt dieser Fraktion beim kaliumfreien Katalysator 17 % beim kaliumhaltigen dagegen 41 %. Erhöht ist der Buten-1-Anteil, der in diesem Falle jedoch mit der Temperatur deutlich abfällt. Die Isobutangehalte unterscheiden sich bei beiden Versuchen nur wenig und nehmen mit steigender Temperatur zu.

Tab. 6.5: Eisen-Zeolith-Mischkatalysatoren
 Zeolith-Typ M mit 50 % Fe; Kat. Nr. 180, kaliumfrei; Kat. Nr. 184, 1 % K₂O

REAKTIONSBEDINGUNGEN		GASUMSATZ		OLEFIN - GEHALTE		C4 - FRAKTION		C2/4 - OLEFINE											
KAT. NR.	VERS. DRUCK	CO/HZ	% VOM EINSATZ	DER FRAKTIONEN	ALPHA- ISO-	ANTEIL	GEHALT	AN											
HR.	BAR	CO/HZ	CO/HZ	C2	C3	C4	C2/4	C2H4	C3H6	C4H8									
180	96,36	11	250	51	0,64	0,53	0,74	57,2	49,0	52,2	6,9	46,1	48,5	37,0	21,2	5,1	4,7	50,8	44,5
180	96,36	11	260	55	0,64	0,46	0,79	64,5	51,3	56,4	5,8	43,7	46,2	33,8	21,0	5,4	4,5	50,5	45,0
180	96,36	11	270	95	0,64	0,35	0,85	74,8	54,8	62,4	3,2	29,4	38,2	24,8	20,4	6,5	3,6	48,3	48,1
180	96,36	11	280	104	0,64	0,20	1,00	87,6	58,9	79,5	1,2	12,9	23,7	12,4	19,4	8,2	2,9	41,8	55,3
184	101,31	11	270	89	0,65	0,53	0,77	55,2	45,8	49,5	22,7	66,8	68,8	56,5	33,0	4,0	10,0	48,2	41,8
184	101,31	11	280	53	0,64	0,27	0,92	80,0	54,2	64,1	16,5	64,1	63,4	51,8	28,9	4,3	3,1	51,1	40,8
184	101,31	11	290	61	0,64	0,30	0,94	77,1	52,0	61,0	13,6	61,1	62,6	49,0	29,0	3,5	7,3	51,6	41,1
184	101,31	11	300	62	0,64	0,23	0,95	83,8	55,1	66,2	10,5	57,7	59,3	44,6	30,0	4,4	6,8	53,4	39,7

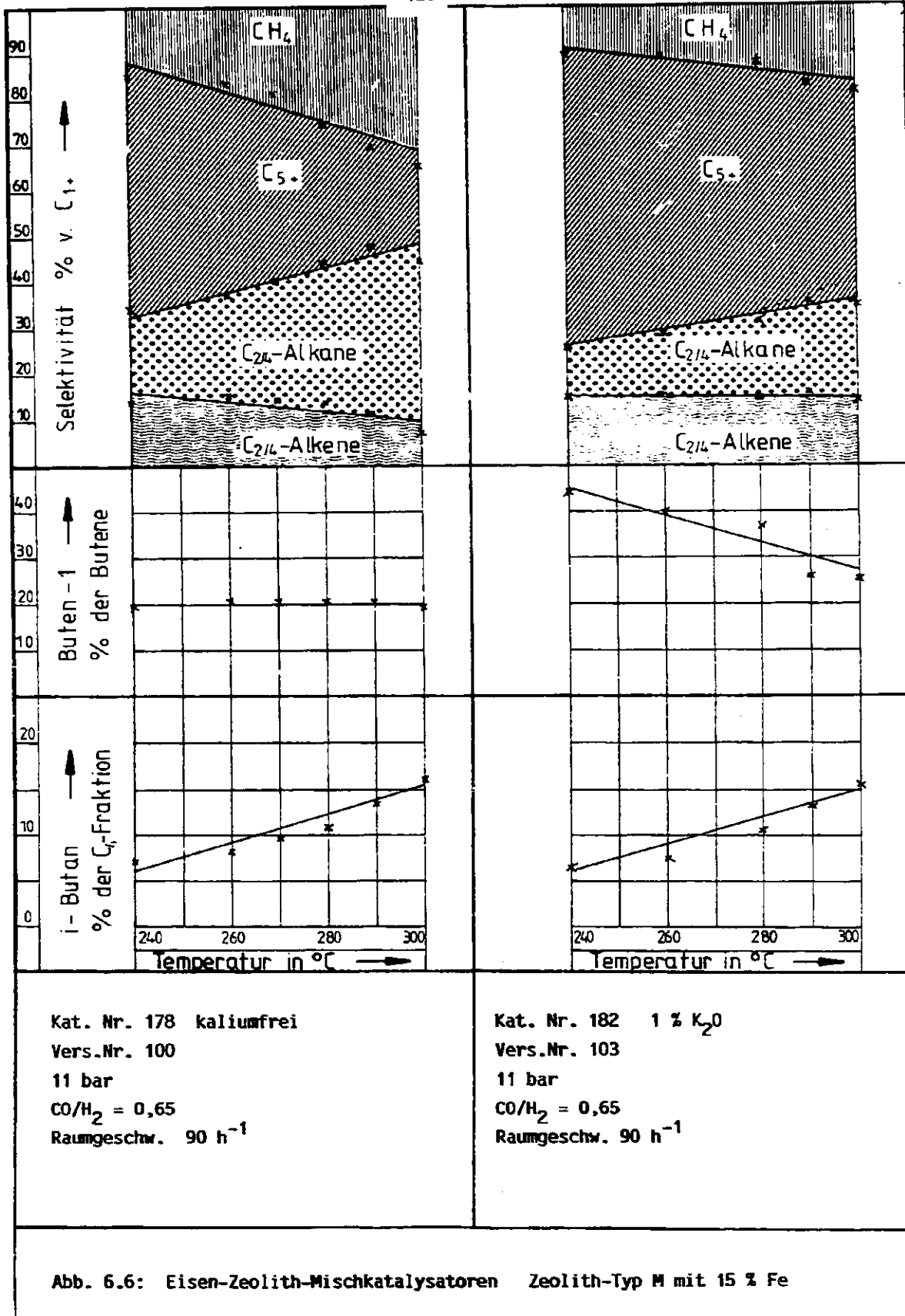
REAKTIONSBEDINGUNGEN		SELEKTIVITÄT		ZUSAMMENSETZUNG DES FT-PROD KTES		IHM A S E N P R O Z E N T		C2/4- OLEF.												
KAT. NR.	VERS. DRUCK	CO/HZ	ULEF.	C1	C2	C3	C4	C5+	C1H4	C2H6	C3H8	C4H8	C4H10	C5+	G/NR2					
HR.	BAR	CO/HZ	CO/HZ	CO/HZ	CO/HZ	CO/HZ	CO/HZ	CO/HZ	CO/HZ	CO/HZ	CO/HZ	CO/HZ	CO/HZ	CO/HZ	CO/HZ					
180	96,36	11	250	51	0,64	14,1	14,1	9,6	15,5	12,9	48,0	15,5	0,6	9,2	6,9	8,4	6,0	6,6	46,0	14,0
180	96,36	11	260	55	0,64	13,5	15,7	10,4	16,3	13,1	44,1	17,2	0,6	10,1	6,5	9,6	5,8	7,0	43,2	14,4
180	96,36	11	270	95	0,64	10,3	10,4	11,7	16,9	13,0	40,1	20,0	0,4	11,5	4,7	11,9	4,7	7,9	38,9	12,0
180	96,36	11	280	104	0,64	6,3	26,9	15,6	20,5	14,7	22,3	20,0	0,2	15,5	2,5	17,5	3,3	10,9	21,4	8,0
184	101,31	11	270	89	0,65	17,3	14,3	7,6	12,5	10,5	55,2	15,8	1,7	6,1	8,1	4,2	7,0	3,3	53,9	16,6
184	101,31	11	280	53	0,64	20,2	20,7	10,0	16,1	13,0	40,2	22,6	1,6	8,5	9,9	5,8	7,9	4,7	38,9	24,6
184	101,31	11	290	61	0,64	20,0	23,3	10,0	16,9	13,1	35,8	25,4	1,4	9,6	9,8	6,6	7,8	4,8	34,5	23,2
184	101,31	11	300	62	0,64	18,2	26,6	11,8	16,8	12,2	32,6	20,4	1,2	10,7	9,2	7,1	6,9	4,9	31,3	22,3



Kat. Nr. 180 kaliumfrei
 Vers.Nr. 96
 11 bar
 CO/H₂ = 0,64
 Raumeschwindigkeit 50 bis 100 h⁻¹

Kat. Nr. 184 1 % K₂O
 Vers.Nr. 101
 11 bar
 CO/H₂ = 0,64
 Raumeschwindigkeit 50 bis 90 h⁻¹

Abb. 6.5: Eisen-Zeolith-Mischkatalysatoren Zeolith-Typ M mit 50 % Fe



Bei den Versuchen Nr. 96 und 100 unterscheiden sich die Katalysatoren nur durch den Eisengehalt. Beide Katalysatoren enthalten kein Kalium. Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß die Unterschiede in den Selektivitäten und im Buten-1-Anteil gering sind. Dagegen ist der Isobutangehalt beim eisenärmeren Katalysator des Versuches Nr. 100 deutlich höher als beim eisenreicheren Katalysator des Versuches Nr. 96.

Auch die alkalihaltigen Katalysatoren der Versuche Nr. 101 und 103 unterscheiden sich nur durch den Eisengehalt. Auch in diesem Falle sind die Buten-1 Anteile nicht sehr unterschiedlich. Der eisenreichere Katalysator des Versuches Nr. 101 weist wiederum den niedrigeren Isobutangehalt auf. Bei diesem Versuch Nr. 101 scheinen auch etwas kurzkettigere Produktpaletten gebildet zu werden.

Bei den eisenärmeren Katalysatoren scheint sich die kettenverzweigende Wirkung des Zeolithen stärker durchzusetzen. Mit wachsendem Eisengehalt nimmt erwartungsgemäß auch der Gasumsatz zu.

Der Katalysator Nr. 195 enthält 10 % Eisen und 5 % K_2O . Es handelte sich somit um einen eisenarmen und alkalireichen Katalysator. Er ist im Vers. Nr. 124 untersucht worden. Dabei erzielte Ergebnisse sind in der Tab. 6.7 und der Abb. 6.7 zusammengefaßt. Bei einem Druck von 11 bar betrug die Raumgeschwindigkeit 90 h^{-1} . Ermittelt wurde zum einen bei einem CO/H_2 -Verhältnis von 0,6 der Einfluß der Temperatur zwischen 240 und 340 °C und zum anderen bei einer Temperatur von 310 °C der Einfluß des CO/H_2 -Verhältnisses.

Erwartungsgemäß nimmt mit steigender Temperatur die mittlere Kettenlänge ab. Die $C_{2/4}$ -Selektivität steigt, der Olefingehalt vermindert sich. Die $C_{2/4}$ -Olefinselektivität durchläuft bei etwa 310 °C ein flaches Maximum. Der Buten-1-Anteil ist recht hoch. Er vermindert sich von 90 auf 70 %. Der Isobutangehalt der C_4 -Fraktion ist mit 2 bis 4 % recht niedrig und gegenüber einem zeolithfreien Katalysator kaum erhöht. Mit wachsendem CO-Gehalt im Frischgas wächst die mittlere Kettenlänge. Die $C_{2/4}$ -Olefinselektivität und der Isobutangehalt sind praktisch konstant. Der Buten-1-Anteil fällt ab.

Tab. 5.7: Eisen-Zeolith-Mischkatalysatoren

Kat. Nr. 195, Zeolith-Typ M mit 10 % Fe und 5 % K₂O

REAKTIONSBEDINGUNGEN		GASUMSATZ		OLEFIN - GEMISCHTE		OLEFIN - GEMISCHTE		OLEFIN - GEMISCHTE		OLEFIN - GEMISCHTE		OLEFIN - GEMISCHTE							
KAT.	VERS.	DRUCK	TEMP.	PG	CO/H ₂	CO/H ₂	CO/H ₂	CO/H ₂	CO/H ₂	CO/H ₂	CO/H ₂	CO/H ₂	CO/H ₂						
Nr.	JAR	BAR	GRD.C	L/H	F-GAS	H-GAS	UMS.	CC	H ₂	CO/H ₂	C ₂	C ₃	C ₄						
195	124,13	11	240	95	0.60	3.56	0.72	30.9	25.6	27.5	65.2	03.0	79.6	78.3	50.7	4.7	22.5	40.6	36.9
195	124,14	11	250	94	0.60	3.52	0.82	35.0	25.6	29.1	66.1	83.2	81.2	78.0	89.7	3.4	22.0	40.0	38.1
195	124,15	11	260	93	0.60	3.47	0.94	42.5	27.0	32.8	62.3	84.0	82.0	77.8	88.5	3.0	20.0	41.3	38.7
195	124,16	11	270	90	0.60	3.39	1.10	55.7	30.7	40.1	57.2	84.2	82.7	76.9	87.7	2.7	18.7	42.0	39.3
195	124,17	11	280	87	0.59	3.33	1.13	63.5	33.6	44.7	54.7	84.5	83.3	76.5	86.7	2.5	18.2	42.3	39.4
195	124,18	11	290	88	0.59	3.27	1.22	71.5	35.5	49.0	51.1	84.1	83.3	75.2	84.6	2.4	17.7	43.1	39.2
195	124,19	11	300	93	0.62	3.25	1.16	75.6	40.4	53.8	49.1	84.2	83.1	73.7	82.9	2.4	19.4	43.9	36.8
195	124,20	11	310	96	0.61	3.25	1.09	75.9	42.1	54.8	47.5	83.2	83.3	71.8	80.5	1.5	21.1	44.7	34.1
195	124,21	11	320	91	0.61	3.27	1.08	72.7	41.4	53.6	41.7	78.7	79.6	66.1	74.5	2.5	21.9	46.2	32.0
195	124,22	11	330	93	0.61	3.26	1.04	75.5	43.3	53.4	41.7	76.8	78.0	64.1	72.9	2.7	23.9	46.2	29.9
195	124,23	11	340	92	0.61	3.24	1.00	78.8	46.7	58.6	39.1	65.7	71.7	58.2	65.5	3.8	26.2	46.1	27.8
195	124,24	11	310	96	0.61	3.25	1.09	75.9	42.1	54.8	47.5	83.2	83.3	71.8	80.5	1.9	21.1	44.7	34.1
195	124,25	11	310	94	0.99	3.61	1.34	68.2	49.6	58.8	53.0	85.8	86.1	76.5	79.6	1.6	20.7	43.7	35.6
195	124,27	11	310	88	1.22	3.90	1.53	67.7	55.1	62.1	51.6	85.2	86.3	76.5	74.7	1.5	18.3	44.0	37.7

REAKTIONSBEDINGUNGEN		SELEKTIVITÄT		ZUSAMMENSETZUNG DES FT-PRODUKTES		ZUSAMMENSETZUNG DES FT-PRODUKTES		ZUSAMMENSETZUNG DES FT-PRODUKTES		ZUSAMMENSETZUNG DES FT-PRODUKTES		ZUSAMMENSETZUNG DES FT-PRODUKTES							
KAT.	VERS.	DRUCK	TEMP.	PG	CO/H ₂	CO/H ₂	CO/H ₂	CO/H ₂	CO/H ₂	CO/H ₂	CO/H ₂	CO/H ₂	CO/H ₂						
Nr.	JAR	BAR	GRD.C	L/H	F-GAS	H-GAS	UMS.	CC	H ₂	CO/H ₂	C ₂	C ₃	C ₄						
195	124,13	11	240	95	0.60	3.56	0.72	30.9	25.6	27.5	65.2	03.0	79.6	78.3	50.7	4.7	22.5	40.6	36.9
195	124,14	11	250	94	0.60	3.52	0.82	35.0	25.6	29.1	66.1	83.2	81.2	78.0	89.7	3.4	22.0	40.0	38.1
195	124,15	11	260	93	0.60	3.47	0.94	42.5	27.0	32.8	62.3	84.0	82.0	77.8	88.5	3.0	20.0	41.3	38.7
195	124,16	11	270	90	0.60	3.39	1.10	55.7	30.7	40.1	57.2	84.2	82.7	76.9	87.7	2.7	18.7	42.0	39.3
195	124,17	11	280	87	0.59	3.33	1.13	63.5	33.6	44.7	54.7	84.5	83.3	76.5	86.7	2.5	18.2	42.3	39.4
195	124,18	11	290	88	0.59	3.27	1.22	71.5	35.5	49.0	51.1	84.1	83.3	75.2	84.6	2.4	17.7	43.1	39.2
195	124,19	11	300	93	0.62	3.25	1.16	75.6	40.4	53.8	49.1	84.2	83.1	73.7	82.9	2.4	19.4	43.9	36.8
195	124,20	11	310	96	0.61	3.25	1.09	75.9	42.1	54.8	47.5	83.2	83.3	71.8	80.5	1.5	21.1	44.7	34.1
195	124,21	11	320	91	0.61	3.27	1.08	72.7	41.4	53.6	41.7	78.7	79.6	66.1	74.5	2.5	21.9	46.2	32.0
195	124,22	11	330	93	0.61	3.26	1.04	75.5	43.3	53.4	41.7	76.8	78.0	64.1	72.9	2.7	23.9	46.2	29.9
195	124,23	11	340	92	0.61	3.24	1.00	78.8	46.7	58.6	39.1	65.7	71.7	58.2	65.5	3.8	26.2	46.1	27.8
195	124,24	11	310	96	0.61	3.25	1.09	75.9	42.1	54.8	47.5	83.2	83.3	71.8	80.5	1.9	21.1	44.7	34.1
195	124,25	11	310	94	0.99	3.61	1.34	68.2	49.6	58.8	53.0	85.8	86.1	76.5	79.6	1.6	20.7	43.7	35.6
195	124,27	11	310	88	1.22	3.90	1.53	67.7	55.1	62.1	51.6	85.2	86.3	76.5	74.7	1.5	18.3	44.0	37.7

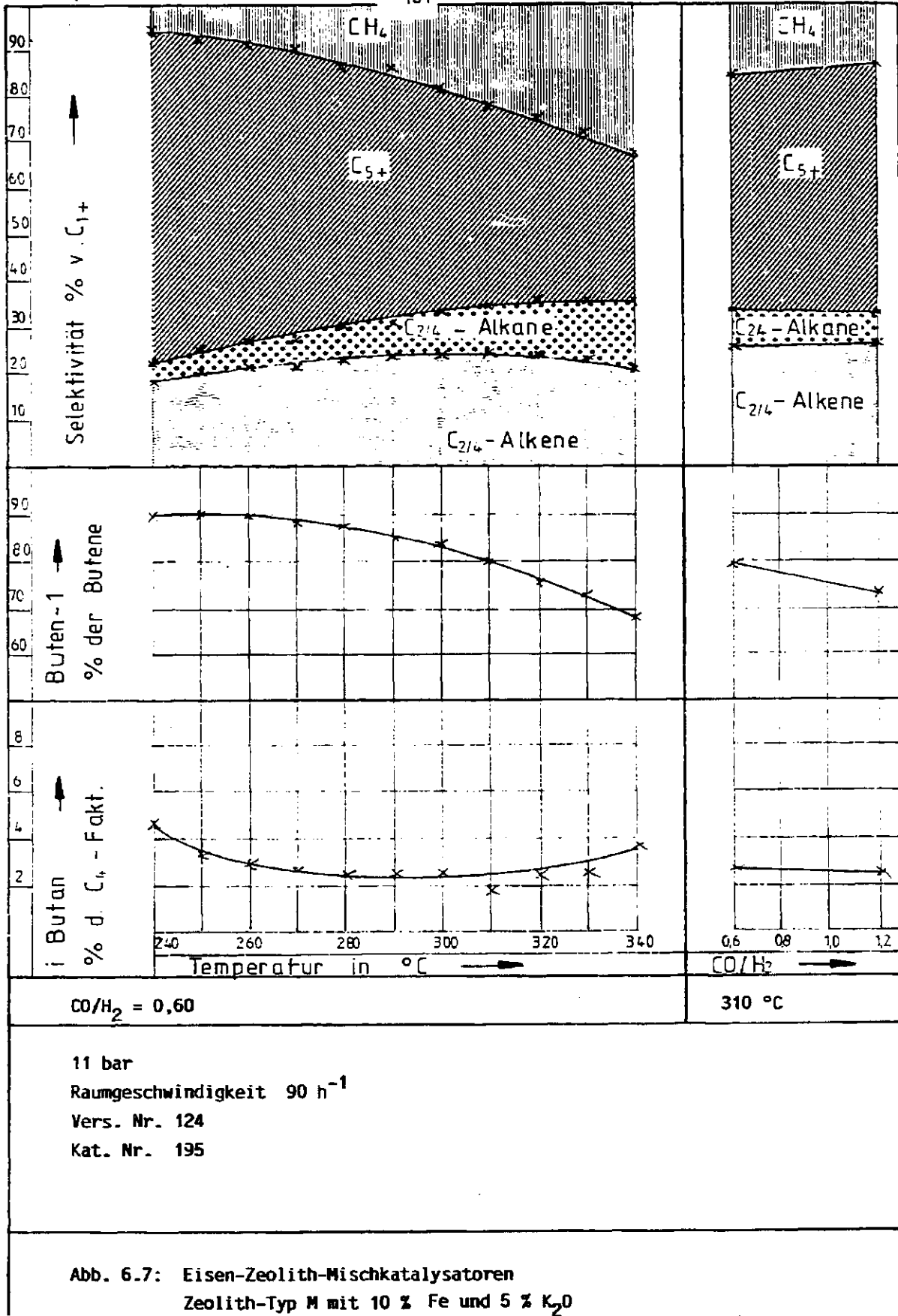


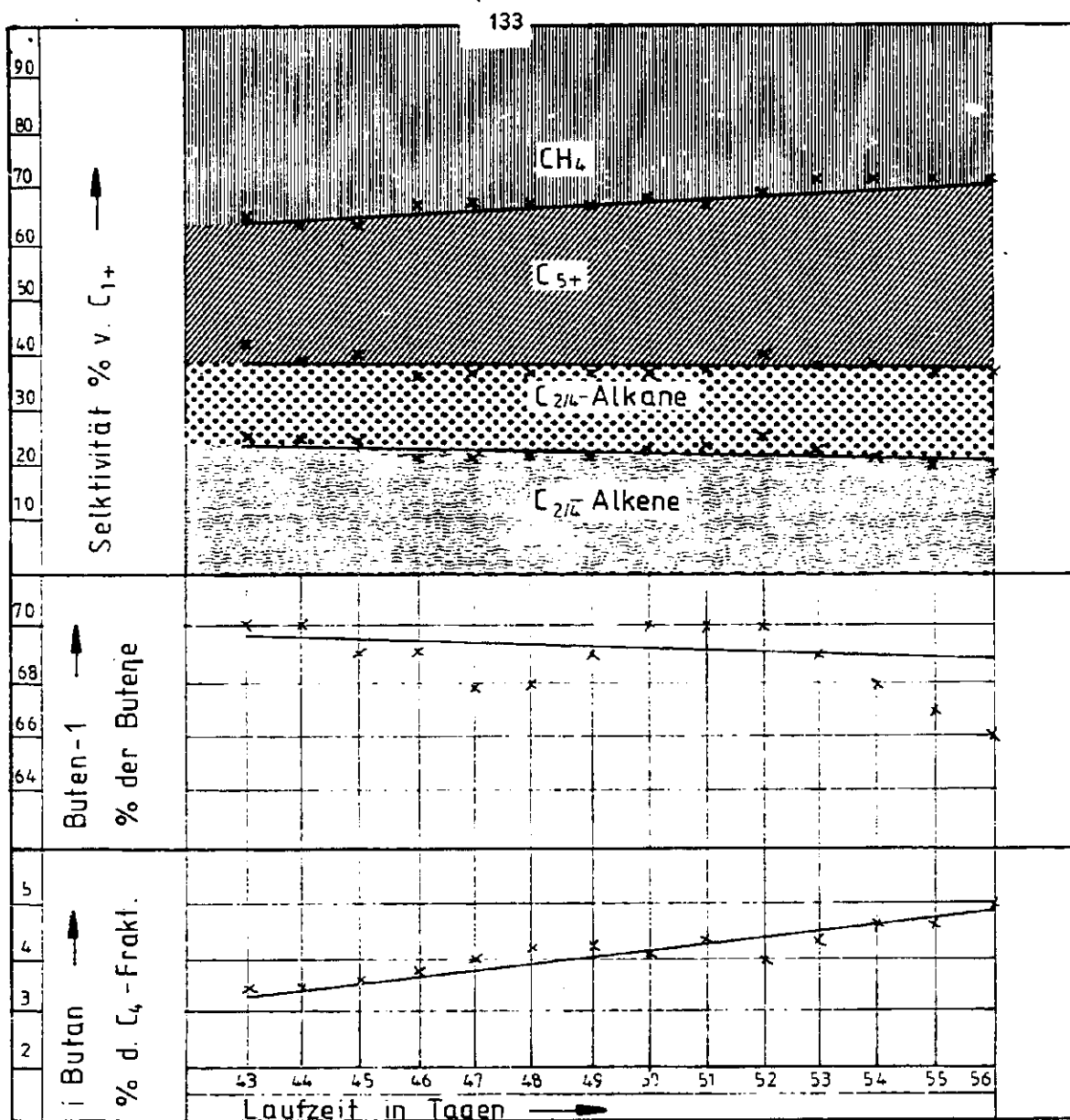
Abb. 6.7: Eisen-Zeolith-Mischkatalysatoren
Zeolith-Typ M mit 10 % Fe und 5 % K₂O

Tab. 6.8: Eisen-Zeolith-Mischkatalysatoren, Standfestigkeit

Kat. Nr. 195, Zeolith-Typ M mit 10 % Fe und 5 % K₂O

REAKTIONSBEDINGUNGEN		GASUMSATZ		OLEFIN - GEHALTE		FRAKTION		OLEFINE											
KAT. NR.	DRUCK TEMP. BAR	CO/H ₂ CO/H ₂ R-GAS	% VOM EINSATZ	DER FRAKTIONEN	ALPHA-TSD- ANTEIL	C ₂ C ₃ C ₄ C _{2/4}	AN	C _{2/4}	GEHALT AN C ₂ H ₄ C ₃ H ₆ C ₄ H ₈										
195	124.43	11	340	85	0.61	0.25	1.08	76.7	42.9	55.6	41.1	72.7	74.5	61.0	69.8	3.4	25.9	45.7	28.3
195	124.44	11	340	85	0.61	0.24	1.07	77.9	44.1	56.9	40.2	74.7	73.3	60.7	69.7	3.5	26.3	46.2	27.5
195	124.43	11	340	86	0.61	0.24	1.07	77.2	43.6	56.2	39.9	70.7	73.0	59.2	68.6	3.6	26.2	45.9	27.9
195	124.46	11	340	92	0.61	0.24	1.00	78.8	46.7	54.6	39.1	69.7	71.7	58.2	68.9	3.8	26.2	46.1	27.8
195	124.47	11	340	90	0.60	0.23	0.96	79.0	47.9	59.3	37.9	66.9	69.4	51.3	68.1	4.0	25.9	45.9	28.2
195	124.48	11	340	89	0.60	0.25	0.97	79.3	47.9	59.5	38.3	66.5	69.9	56.3	68.7	4.2	26.8	45.2	28.0
195	124.43	11	340	91	0.60	0.25	0.97	77.3	46.8	58.1	39.2	66.2	68.4	56.3	69.7	4.1	28.2	46.4	27.3
195	124.51	11	340	93	0.60	0.28	0.99	72.8	43.8	54.4	42.0	68.8	70.6	59.1	69.6	4.3	28.9	44.3	26.9
195	124.31	11	340	92	0.60	0.31	0.99	70.4	41.5	52.2	43.9	69.2	70.7	59.7	69.6	4.3	27.7	43.9	28.4
195	124.32	11	340	90	0.59	0.29	0.97	70.7	42.2	52.6	42.2	66.1	67.9	57.8	68.8	4.3	26.8	44.2	29.0
195	124.53	11	340	91	0.59	0.29	0.96	73.2	44.1	54.8	40.2	63.7	65.6	59.7	67.8	4.6	26.0	44.4	29.7
195	124.55	11	340	91	0.59	0.27	0.95	74.3	45.5	56.1	38.4	61.2	63.5	53.7	66.8	4.7	25.6	44.3	30.2
195	124.56	11	340	89	0.59	0.26	0.93	73.9	45.6	55.9	37.9	60.0	61.9	52.5	66.2	5.0	26.1	44.2	29.7

REAKTIONSBEDINGUNGEN		SELEKTIVITÄT		ZUSAMMENSETZUNG DES FT-PRODUKTES															
KAT. NR.	DRUCK TEMP. BAR	CO/H ₂ R-GAS	OLEF. C ₁ 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. C ₅₊ G/NNM ₂														
195	124.43	11	340	83	0.61	25.8	34.7	16.3	16.2	9.0	37.4	6.3	9.7	11.1	4.6	4.9	2.4	21.8	26.2
195	124.44	11	340	85	0.61	24.2	35.1	15.8	15.0	9.1	37.8	6.0	9.5	10.5	3.7	6.3	2.4	23.7	25.1
195	124.43	11	340	86	0.61	24.1	35.1	15.9	15.6	9.2	37.8	6.0	9.6	10.4	4.5	6.3	2.4	22.9	24.7
195	124.46	11	340	92	0.61	21.5	32.2	14.4	14.2	8.3	34.8	5.3	8.9	9.4	4.3	5.6	2.3	29.4	23.2
195	124.47	11	340	90	0.60	21.1	32.6	14.4	14.5	8.6	35.2	5.2	9.0	9.1	4.8	5.6	2.6	28.5	23.0
195	124.48	11	340	89	0.60	21.2	32.6	14.4	14.6	8.7	35.2	5.4	9.0	9.2	4.8	5.7	2.7	28.3	23.2
195	124.43	11	340	91	0.60	21.3	32.6	14.6	14.6	8.7	35.2	5.4	8.9	9.1	4.9	5.6	2.7	28.1	22.7
195	124.51	11	340	93	0.60	22.1	31.8	14.6	14.3	8.6	34.3	5.9	8.4	9.3	4.4	5.7	2.5	29.4	22.2
195	124.31	11	340	92	0.60	23.1	32.1	15.2	14.8	8.0	34.7	6.3	8.6	9.7	4.5	5.9	2.5	27.8	22.2
195	124.32	11	340	90	0.59	24.4	30.8	15.2	15.6	9.0	33.4	6.4	8.5	10.1	4.9	6.6	2.9	27.3	22.0
195	124.33	11	340	91	0.59	22.0	28.6	13.9	14.7	9.4	31.1	5.6	8.2	9.2	5.0	6.1	3.0	31.9	21.5
195	124.53	11	340	91	0.59	21.2	28.8	13.7	14.8	9.6	31.3	5.2	8.3	8.9	5.3	6.0	3.2	31.7	21.6
195	124.55	11	340	91	0.59	20.2	28.9	13.4	14.6	9.6	31.3	4.9	8.4	8.5	5.6	5.8	3.4	32.2	20.9
195	124.56	11	340	89	0.59	19.8	29.7	13.6	14.6	9.5	32.1	4.9	8.6	8.3	5.8	5.6	3.6	31.1	20.5



Kat. Nr. 195 Zeolith-Typ M mit 10 % Fe und 5 % K₂O

Vers.Nr. 124

11 bar

340 °C

CO/H₂ = 0,60

Raumgeschwindigkeit 90 h⁻¹

Abb. 6.8: Eisen-Zeolith-Mischkatalysatoren Standfestigkeit

Schließlich wird in Tab. 6.8 und in Abb. 6.8 das zeitliche Verhalten dieses Katalysators Nr. 195 unter konstanten Bedingungen gezeigt. Bei dieser Standfestigkeitserprobung betragen der Druck 11 bar, die Temperatur 340 °C, das CO/H₂-Verhältnis im Frischgas 0,6 und die Raumgeschwindigkeit 90 h⁻¹.

Diese Bedingungen wurden vom 43. bis 56. Fahrtag konstant gehalten. Während dieses Zeitraumes nahm die mittlere Kettenlänge zu. Der C₅₊-Anteil stieg von 25 auf 33 %, der CH₄-Anteil fiel von 35 auf 29 %. Die Selektivität der C_{2/4}-Olefine nahm geringfügig von etwa 24 auf 22 % ab. Der Buten-1-Anteil war trotz der schon langen Fahrdauer noch recht hoch. Er verminderte sich von 70 auf 68 %. Der Isobutangehalt der C₄-Fraktion stieg von 3,5 auf etwa 5 %. Auch der Gasumsatz war während des Untersuchungszeitraumes unverändert.

Unter Berücksichtigung des Katalysatoralters bei Beginn dieser Untersuchung, der hohen Reaktionstemperatur von 340 °C und der kaum veränderten Produktpalette während dieses Zeitraums, ist die Standfestigkeit dieses Eisen-Zeolith-Mischkatalysators gut.

6.1.6 Vergleich der Eisen-Zeolith-Mischkatalysatoren

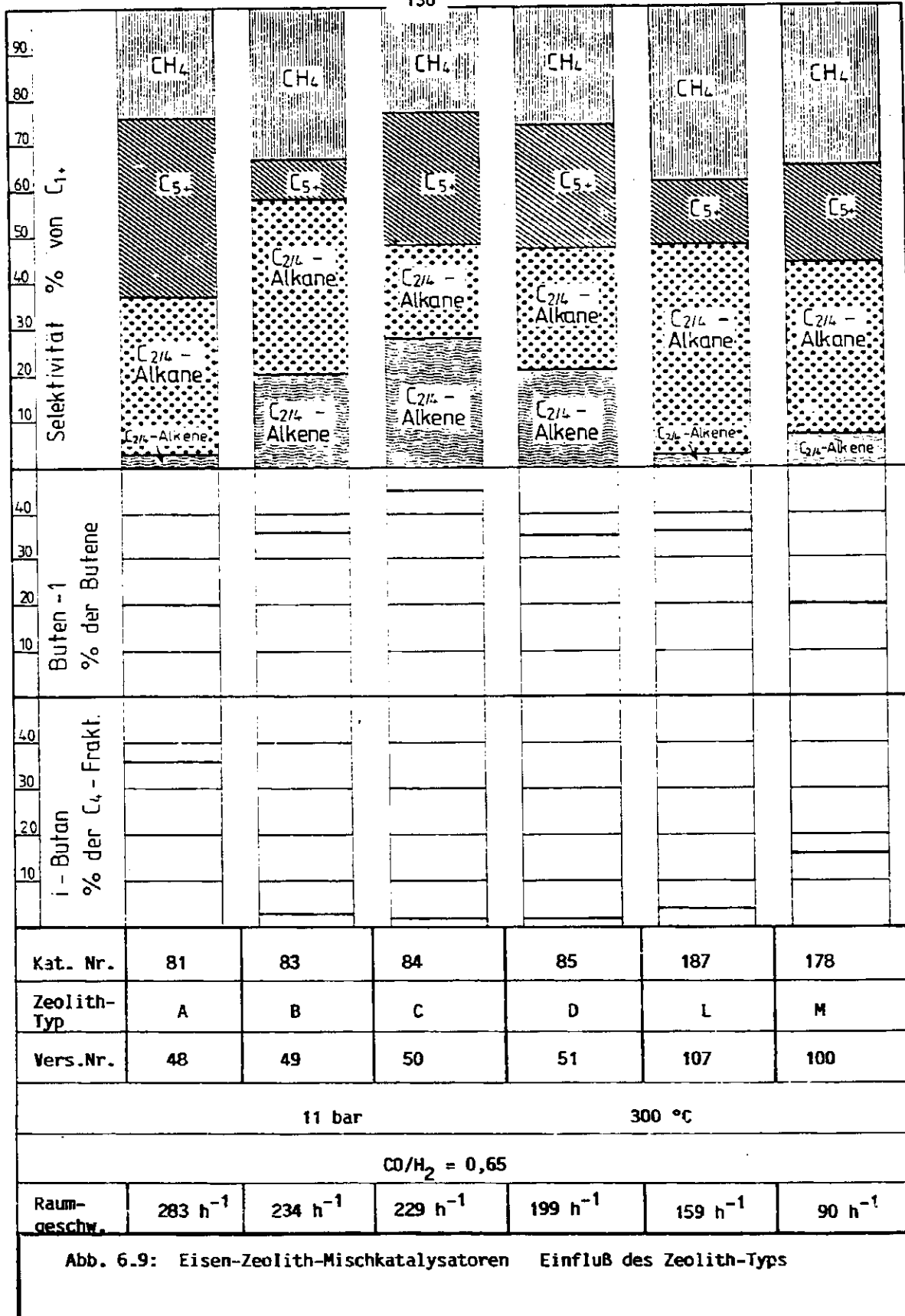
In Tab. 6.9 und in Abb. 6.9 sind Ergebnisse gegenübergestellt, die mit Mischkatalysatoren unterschiedlichen Zeolithtyps bei 11 bar und 300 °C mit wasserstoffreichem Synthesegas (CO/H₂ = 0,65) erhalten wurden. Am aktivsten ist der Katalysator Nr. 81 mit dem Zeolithtyp A, bei ihm sind Raumgeschwindigkeit und Umsatz am höchsten. Die kleinste Aktivität hat der Katalysator Nr. 178 mit dem Zeolithtyp M. Hier sind Umsatz und Raumgeschwindigkeit am geringsten. Recht unterschiedlich sind die Produktpaletten zusammengesetzt. Beim Typ B ist der C₅₊-Anteil mit 8 % am kleinsten und der C_{2/4}-Anteil mit 59 % am höchsten, beim Typ A ist umgekehrt der C₅₊-Anteil mit 39 % am größten und der C_{2/4}-Anteil mit 37 % am kleinsten. Die höchste Methanbildung wird mit 38 % beim Typ L beobachtet. Auch die Olefingehalte der C_{2/4}-Fraktion weichen erheblich voneinander ab. Die stärkste Hydrierung und damit die niedrigsten Olefingehalte finden bei den Typen L (6 %) und A (8 %), den höchsten Gehalt

Tab. 6.9: Eisen-Zeolith-Mischkatalysatoren, Einfluß des Zeolith-Typs

Kat. Nr. 81 83 84 85 87 178
 Zeolith-Typ A B C D L M

KAT. NR.	REAKTIONSDRUCK TEMP.	RC	CO/H ₂	CO/H ₂	1/H F-GAS	R-GAS	UMS.	CC	H ₂	CO/H ₂	C ₂	C ₃	C ₄	C _{2/4}	ALPHA-ANTEIL	C _{2H₄}	C _{3H₆}	C _{4H₈}	CEPALI	AN
81	300	11	300	203	0.63	0.04	0.87	90.0	70.5	81.1	2.5	9.6	14.8	8.5	19.6	35.5	11.0	20.6	55.7	
83	300	11	300	234	0.65	0.20	1.02	86.7	55.9	68.1	5.0	46.9	52.9	35.3	36.4	2.5	5.3	54.6	40.1	
84	300	11	300	229	0.65	0.15	1.03	90.1	56.7	69.9	17.4	72.1	71.6	57.7	45.2	1.6	0.2	52.7	39.1	
85	300	11	300	199	0.68	0.11	1.02	93.2	60.6	73.6	5.7	61.2	60.2	45.1	34.8	1.9	6.6	56.5	36.9	
187	137.12	11	300	159	0.65	0.12	0.98	93.4	62.4	74.6	0.8	4.7	19.1	4.2	35.8	4.3	4.9	25.5	65.6	
178	133.08	11	300	50	0.64	0.33	0.87	76.7	55.4	63.6	2.4	23.7	20.0	16.6	15.6	16.2	5.4	56.3	20.6	

KAT. NR.	REAKTIONSDRUCK TEMP.	RC	CO/H ₂	CO/H ₂	1/H F-GAS	R-GAS	UMS.	CC	H ₂	CO/H ₂	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C _{2H₄}	C _{3H₆}	C _{4H₈}	C _{5H₁₀}	C _{2/4}	CELF.	AN
81	300	11	300	203	0.65	0.2	23.6	15.0	5.4	12.7	39.2	25.4	0.3	14.6	0.5	8.4	1.8	10.6	37.9	4.1	
83	300	11	300	234	0.65	0.2	23.6	15.0	5.4	12.7	39.2	25.4	0.3	14.6	0.5	8.4	1.8	10.6	37.9	4.1	
84	300	11	300	229	0.65	0.2	23.6	15.0	5.4	12.7	39.2	25.4	0.3	14.6	0.5	8.4	1.8	10.6	37.9	4.1	
85	300	11	300	199	0.68	0.2	23.6	15.0	5.4	12.7	39.2	25.4	0.3	14.6	0.5	8.4	1.8	10.6	37.9	4.1	
187	137.12	11	300	159	0.65	0.2	23.6	15.0	5.4	12.7	39.2	25.4	0.3	14.6	0.5	8.4	1.8	10.6	37.9	4.1	
170	133.08	11	300	50	0.64	0.2	23.6	15.0	5.4	12.7	39.2	25.4	0.3	14.6	0.5	8.4	1.8	10.6	37.9	4.1	



beim Typ C (58 %). Die geringsten $C_{2/4}$ -Olefinselektivitäten werden auf Grund der starken Hydrierung mit jeweils nur 3 % bei den Typen A und L beobachtet. Beim Typ C beträgt diese Olefinselektivität 28 %.

Die Typen A und M verursachen die stärkste Doppelbindungs-isomerisierung, der Typ C die geringste. Die Butene enthalten bei den Typen A und M 20 % und bei Typ C 45 % Alpha-Olefine.

Bei den Typen B, C und D liegt der Isobutananteil der C_4 -Fraktion bei etwa 2 %. Er unterscheidet sich kaum von dem zeolithfreier Katalysatoren. Erheblich erhöht ist dagegen der Isobutangehalt (36 %) beim Typ A. Dieser Zeolithtyp begünstigt bei der Synthese die Bildung verzweigt-kettiger Verbindungen.

6.2 Katalysatoren mit Mangan und Eisen als syntheseaktiver Komponente

Eingesetzt wurden sieben manganreiche Katalysatoren, die mit sechs unterschiedlichen Zeolithtypen kombiniert waren. Sechs dieser Katalysatoren waren von uns, einer von Union Carbide hergestellt worden.

6.2.1 Mn/Fe-Katalysatoren mit dem Zeolithtyp A

Die von uns hergestellten Katalysatoren unterschieden sich durch das Mn/Fe-Verhältnis. Beim Katalysator Nr. 90, der im Versuch Nr. 59 erprobt wurde, betrug das Mn/Fe-Verhältnis 72/28, beim Katalysator Nr. 94, der im Versuch Nr. 53 zum Einsatz kam, 82/18. Die Ergebnisse zeigen die Tab. 6.10 und die Abb. 6.10. Reaktionsbedingungen waren ein Druck von 11 bar, CO/H_2 -Verhältnisse von etwas über 1 und Raumgeschwindigkeiten zwischen 200 und 250 h^{-1} . Die Temperatur wurde zwischen 270 und 300 °C variiert. Mit dem manganreicheren Katalysator des Versuches Nr. 53 wurde eine langkettigere Palette mit verminderter $C_{2/4}$ -Selektivität aber nur geringfügig verminderter $C_{2/4}$ -Olefinselektivität erhalten, da der Olefingehalt dieser Fraktion anstieg. Der Buten-1-Anteil betrug bei 270 °C in beiden Fällen etwa 20 % und fiel bis 300 °C beim manganreicheren Katalysator weniger stark ab. Der Isobutangehalt war in beiden Fällen gering (1 bis 1,5 %) und unterschied sich kaum von dem, der mit zeolithfreien Katalysatoren erhalten wird.

Tab. 6.10: Mn/Fe-Zeolith-Mischkatalysatoren
Zeolith-Typ A, Kat. Nr. 90, Mn/Fe = 72/28; Kat. Nr. 94, Mn/Fe = 82/18

REAKTIONSBEDINGUNGEN		GASUMSATZ		OLEFIN - GEHALTE		C4 - FRAKTION		C2/4 - OLEFINE											
KAT. NR.	VERS. DRUCK	CO/H2	CO/H2	GEHALTE	DER FRAKTIONEN	ALPHA-130	ANTEIL	ANTEIL	GEHALT AN										
HR.	BAR	CO/H2	CO/H2	GEHALTE	DER FRAKTIONEN	ALPHA-130	ANTEIL	ANTEIL	GEHALT AN										
90	59,12	11	270	217	1,02	0,46	1,54	79,8	74,1	67,2	67,7	88,6	81,7	82,6	81,5	1,4	22,6	42,8	34,7
90	59,03	11	280	211	1,02	0,29	1,57	80,8	59,3	74,4	52,7	86,7	86,3	77,1	67,5	1,2	19,0	45,4	35,6
90	59,14	11	290	200	1,01	0,21	1,54	92,5	62,6	77,0	39,3	83,1	76,2	60,8	36,3	1,3	15,8	48,2	36,0
90	59,05	11	300	200	1,01	1,20	1,51	93,1	64,6	79,2	27,3	75,7	76,4	61,9	41,5	1,6	12,8	43,2	44,1
94	53,02	11	270	204	1,09	1,77	1,35	65,7	52,1	59,1	62,7	86,6	85,5	79,8	77,6	1,1	21,3	43,7	35,0
94	53,03	11	280	216	1,09	0,64	1,65	72,3	53,4	63,2	61,8	87,6	87,1	80,5	78,3	1,1	20,7	43,8	35,5
94	53,04	11	290	199	1,09	3,42	1,51	84,2	59,6	72,3	50,3	85,9	85,3	76,1	68,8	0,9	17,8	46,2	36,0
94	53,05	11	300	253	1,09	1,38	1,59	86,5	62,0	74,6	39,6	83,0	79,9	69,9	53,8	1,1	15,9	48,8	35,3

REAKTIONSBEDINGUNGEN		SELEKTIVITÄT		ZUSAMMENSETZUNG DES FT-PRODUKTES																
KAT. NR.	VERS. DRUCK	IG	CO/H2	IN	MASSE															
HR.	BAR	CO/H2	CO/H2	IN	MASSE															
90	59,02	11	270	217	1,02	30,0	9,5	10,2	14,8	12,2	53,3	10,6	6,0	3,5	17,9	1,7	10,5	1,5	52,5	41,3
90	59,03	11	280	211	1,02	30,7	11,5	11,0	16,1	12,7	48,8	12,8	5,7	5,5	13,6	2,2	10,7	1,8	47,8	45,1
90	59,14	11	290	200	1,01	29,5	14,4	12,0	17,3	14,1	42,1	16,0	4,6	7,6	14,0	3,0	10,4	3,4	41,1	45,2
90	59,05	11	300	200	1,01	26,7	16,6	12,5	15,2	15,4	40,2	18,3	3,3	9,4	11,1	3,7	11,4	3,6	39,1	40,7
94	53,02	11	270	204	1,09	27,2	9,1	9,2	13,7	11,1	56,8	10,2	5,7	3,6	11,7	1,9	9,3	1,6	55,9	32,1
94	53,03	11	280	216	1,09	27,7	7,0	9,3	13,9	11,3	56,5	10,1	5,6	3,7	11,9	1,8	9,7	1,5	55,7	35,0
94	53,04	11	290	199	1,09	28,4	10,5	10,1	15,3	12,0	52,1	11,0	5,0	5,2	12,8	2,2	10,0	1,8	51,2	40,0
94	53,05	11	300	253	1,09	27,5	12,6	11,1	16,2	12,2	48,0	14,0	4,3	7,6	13,1	2,8	9,5	2,5	47,0	40,3

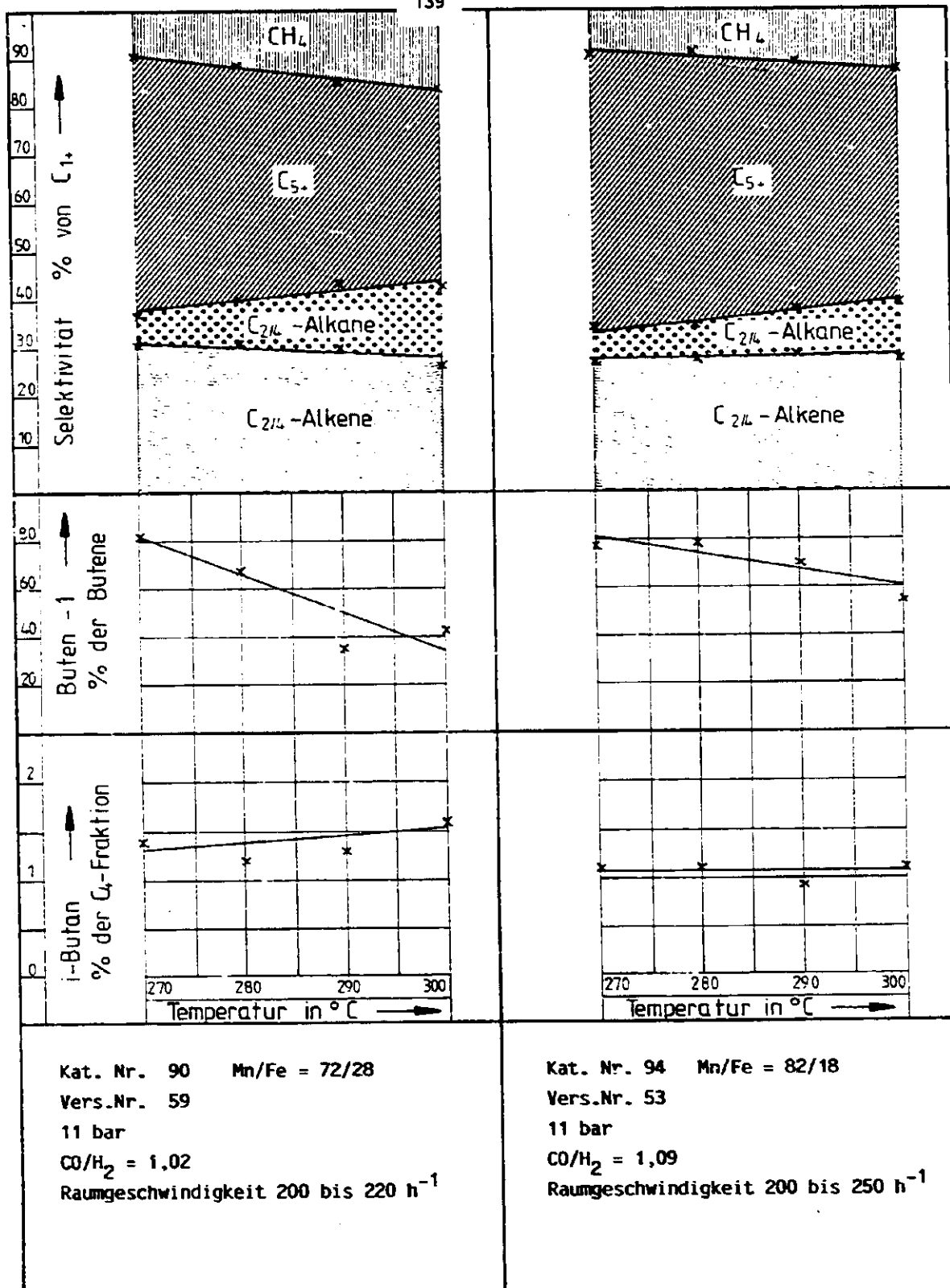


Abb. 6.10: Mn/Fe-Zeolith-Mischkatalysatoren Zeolith-Typ A