

Erwartungsgemäß sind beim manganreicheren Katalysator die Gasumsätze etwas geringer.

6.2.2 Mn/Fe-Katalysatoren mit den Zeolithtypen D und G

Der Katalysator Nr. 112 enthielt Mn/Fe im Verhältnis 75/25 und den Zeolithtyp D. Er wurde in den Versuch Nr. 69 eingesetzt. Beim Katalysator Nr. 144, der im Versuch Nr. 83 verwendet wurde, lag Mn/Fe im Verhältnis 85/15 vor und ein Zeolith des Typs G. Beide Katalysatoren wurden von uns hergestellt. Mit diesen Katalysatoren erhaltene Ergebnisse sind in der Tab. 6.11 und der Abb. 6.11 angeführt. Bei den Versuchen Nr. 69 und 83 betrug der Druck 11 bar, das CO/H₂-Verhältnis im Frischgas rund 1, die Raumgeschwindigkeit 210 h⁻¹ und der untersuchte Temperaturbereich 300 bis 330 °C.

Beim Versuch Nr. 69 wurden sehr kurzkettenige Verbindungen gebildet mit hoher über 50 % liegender C_{2/4}-Selektivität, die mit steigender Temperatur leicht anwächst. Im Gegensatz dazu fällt die C_{2/4}-Olefinselektivität mit steigender Temperatur ab. Beim Versuch Nr. 83 ist der C₅₊-Anteil höher. Er fällt stärker mit der Temperatur ab. Der Methananteil nimmt stark mit steigender Temperatur zu und übertrifft bei 330 °C trotz höherem C₅₊-Anteil den des Versuches Nr. 69.

Die C_{2/4}-Selektivität und die C_{2/4}-Olefinselektivität sind niedriger als beim Versuch Nr. 69. Die Olefingehalte der C_{2/4}-Fraktionen sind bei beiden Versuchen etwa gleich.

Bei beiden Versuchen sind die Doppelbindungen stark isomerisiert. Nur noch etwa ein Drittel der Doppelbindungen ist endständig. Die Isobutananteile sind mit 1 bis 2 % sehr gering.

6.2.3 Mn/Fe-Katalysatoren mit den Zeolithtypen H und I

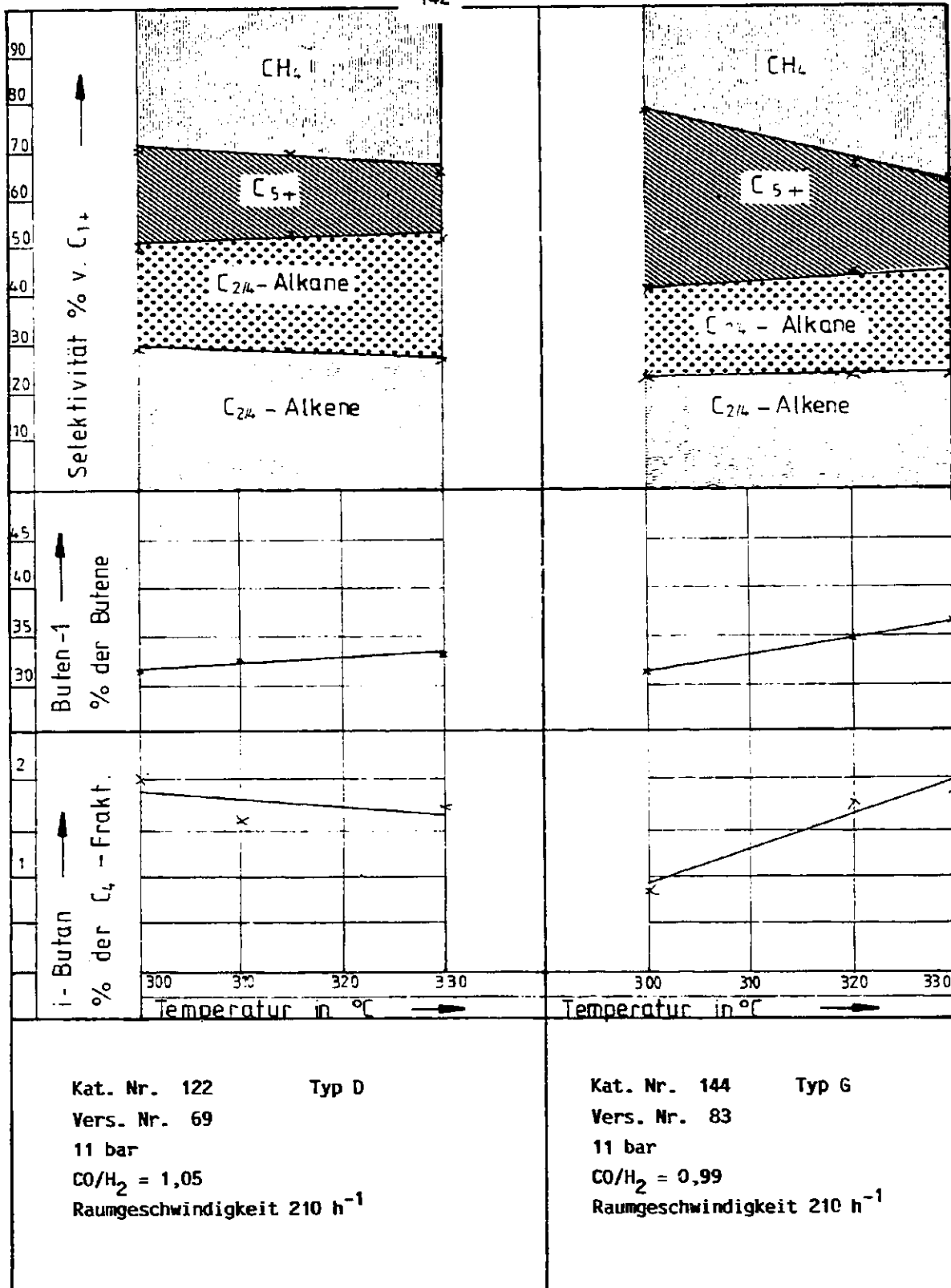
Die von uns hergestellten Katalysatoren Nr. 145 und 146 besaßen das gleiche Mn/Fe-Verhältnis von 85/15. Als Zeolith-

Tab. 6.11: Mn/Fe-Zeolith-Mischkatalysatoren

Kat. Nr. 122, Mn/Fe = 75/25, Typ D; Kat. Nr. 144, Mn/Fe = 85/15, Typ G

REAKTIONSBEDINGUNGEN		GASUMSATZ		OLEFIN - GEHALTE		C4 - FRAKTION		C2/4 - OLEFINE									
KAT. NR.	DRUCK TEMP. °C	CO/H2	CO/H2	CO	H2	DER FRAKTIONEN	ALPHA-ISO-	GEHALT AN									
		R-GAS	R-GAS	UMS.	UMS.	C2	C3	C4	C2/4								
122	300	208	1.05	1.02	1.13	33.5	31.3	32.4	21.4	69.9	67.2	55.0	31.4	2.0	11.3	53.3	35.4
122	310	214	1.05	1.97	1.22	43.5	37.9	40.8	21.1	71.3	69.9	56.1	32.6	1.6	11.1	53.6	35.2
122	330	226	1.05	2.89	1.29	54.1	44.9	49.6	16.9	67.1	68.2	51.0	33.3	1.7	10.8	55.1	34.0
144	300	209	0.99	1.04	0.95	30.2	32.2	31.2	27.7	68.7	69.2	55.4	31.7	0.8	16.3	52.3	31.4
144	320	206	0.99	1.00	0.79	26.2	32.6	29.6	26.0	68.9	70.0	52.4	34.9	1.8	20.3	52.3	27.4
144	330	208	0.99	1.06	0.83	29.4	34.7	32.0	27.2	69.6	71.1	52.6	36.5	1.9	21.2	52.0	26.9

REAKTIONSBEDINGUNGEN		SELEKTIVITÄT		ZUSAMMENSETZUNG DES FT-PRODUKTES		C2/4 - OLEFINE												
KAT. NR.	DRUCK TEMP. °C	CU/H2	CU/H2	CH4	C2H4	C2H6	C3H8	C4H10	C5+									
		17H	F-GAS	OLEF.	C1	C2	C3	C4	C5+									
122	300	208	1.05	29.6	27.2	15.7	22.5	15.6	19.0	29.5	3.2	12.5	14.9	6.7	9.9	5.0	18.2	17.7
122	310	214	1.05	29.7	28.9	15.6	22.4	15.0	18.2	31.3	3.1	12.5	15.1	6.4	9.9	4.4	17.3	22.3
122	330	226	1.05	27.4	33.5	17.6	22.5	13.7	12.7	36.0	2.8	14.7	14.2	7.3	8.8	4.2	12.1	24.7
144	300	209	0.99	22.8	21.2	13.4	17.3	10.3	37.7	23.2	3.6	9.9	11.4	5.5	6.9	3.2	36.5	13.4
144	320	206	0.99	23.5	32.6	17.8	17.6	9.2	22.5	35.2	4.5	13.1	11.6	5.5	6.1	2.7	21.4	12.6
144	330	200	0.99	24.1	35.4	18.7	18.0	9.1	18.0	38.0	4.8	13.7	11.7	5.4	6.1	2.6	17.7	14.9



Kat. Nr. 122 Typ D
 Vers. Nr. 69
 11 bar
 CO/H₂ = 1,05
 Raumgeschwindigkeit 210 h⁻¹

Kat. Nr. 144 Typ G
 Vers. Nr. 83
 11 bar
 CO/H₂ = 0,99
 Raumgeschwindigkeit 210 h⁻¹

Abb. 6.11: Mn/Fe-Zeolith-Mischkatalysatoren Zeolith-Typen F und G

komponente hatte der in Vers. Nr. 84 eingesetzte Katalysator Nr. 145 den Typ H und der in Versuch Nr. 85 eingesetzte Katalysator Nr. 146 den Typ I. Die Ergebnisse beider Versuche sind in der Tab. 6.12 und der Abb. 6.12 dargestellt. Gemeinsame Bedingungen waren ein Druck von 11 bar, ein CO/H_2 -Verhältnis von 1 und Raumgeschwindigkeiten von knapp 200 h^{-1} . Untersucht wurde der Temperaturbereich von 290 bis 320 °C.

Beim Versuch Nr. 85 war der Gasumsatz besonders bei den tieferen Temperaturen höher, der Katalysator Nr. 146 somit der aktivere. Beim Versuch Nr. 85 wurden auch längerkettige Produkte erzeugt. Als Folge der geringen Olefingehalte in den C_2 - bis C_4 -Fraktionen war die $\text{C}_{2/4}$ -Olefinselektivität in beiden Fällen gering. Mit dem Katalysator Nr. 146 wurden etwas höhere Olefingehalte erreicht.

Etwa zwei Drittel der Butendoppelbindungen war endständig. Hoch war der Isobutangehalt der C_4 -Fraktion, der mit der Temperatur anstieg. Bei 320 °C betrug er beim Versuch Nr. 84 61 % und beim Versuch Nr. 85 47 %.

Tab. 6.12: Mn/Fe-Zeolith-mischkatalysatoren

Mn/Fe = 85/15, Kat. Nr. 145, Typ H; Kat. Nr. 146, Typ I

KAT. NR.	REAKTIONSBEDINGUNGEN	VERS. DRUCK	TEMP.	KG CO/H ₂	CO/H ₂	R-GAS	F-GAS	GEHALT	FRAKTIONEN	OLEFIN	GEHALTE	FRAKTIONEN	C ₄	FRAKTIONEN	C _{2/4}	OLEFINE			
NR.	BAR	GF.U.C	L/H	F-GAS	R-GAS	UMS.	UMS.	CO	H ₂	CO+H ₂	C ₂	C ₃	C ₄	C _{2/4}	ALPHA-ISO-	GEHALT			
145	84.02	11	290	175	0.99	1.03	1.00	27.4	28.0	37.7	15.6	22.7	31.6	24.4	63.0	37.0	20.1	23.4	56.4
145	84.03	11	300	177	0.99	1.03	0.92	28.4	30.9	29.6	14.1	17.6	22.8	18.9	63.0	45.8	22.6	23.7	53.6
145	84.11	11	320	197	0.99	0.91	1.04	50.0	46.7	40.3	7.5	5.1	7.4	8.8	65.1	60.5	31.2	21.4	47.4
146	85.02	11	290	193	0.98	1.00	0.92	34.5	30.3	36.4	15.4	31.0	40.9	30.7	65.3	29.9	15.6	22.5	61.9
146	85.03	11	300	193	0.98	1.10	0.83	35.3	41.8	38.6	12.8	27.8	36.7	26.6	65.7	33.3	16.2	23.3	60.5
146	85.11	11	320	195	0.99	0.86	1.08	54.7	49.2	51.9	8.1	15.5	20.5	14.2	63.3	47.2	23.6	24.7	51.7

KAT. NR.	REAKTIONSBEDINGUNGEN	VERS. DRUCK	TEMP.	PG CO/H ₂	CO/H ₂	G _{2/4}	OLEF.	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	ZUSAMMENSETZUNG	DES FT-PRODUKTES							
NR.	BAR	GF.U.C	L/H	F-GAS	R-GAS	UMS.	UMS.	CO	H ₂	CO+H ₂	C _{2/4}	C _{3H₆}	C _{3H₈}	C _{4H₁₀}	C ₅₊	G/NM ₂				
145	84.02	11	290	175	0.99	6.7	16.3	8.6	6.9	12.0	56.2	17.9	1.3	7.5	1.5	5.4	3.6	8.1	54.8	3.5
145	84.03	11	300	177	0.99	5.0	19.8	9.3	7.9	13.7	49.3	21.5	1.3	8.2	1.3	6.5	3.0	10.4	47.9	3.2
145	84.11	11	320	197	0.99	2.2	30.2	9.3	9.3	14.2	37.0	32.4	0.6	8.6	0.4	8.6	1.0	12.7	35.6	1.9
146	85.02	11	290	193	0.98	6.6	13.7	6.7	4.8	10.0	64.8	15.1	1.0	5.0	1.4	3.3	3.9	5.9	63.5	4.6
146	85.03	11	300	193	0.98	6.8	18.5	8.6	5.7	11.2	56.0	20.2	1.1	7.7	1.5	4.1	3.9	7.0	54.5	4.9
146	85.11	11	320	195	0.99	4.0	31.1	11.7	6.4	10.1	40.7	33.5	0.9	10.8	0.9	5.3	1.9	7.8	39.0	3.8

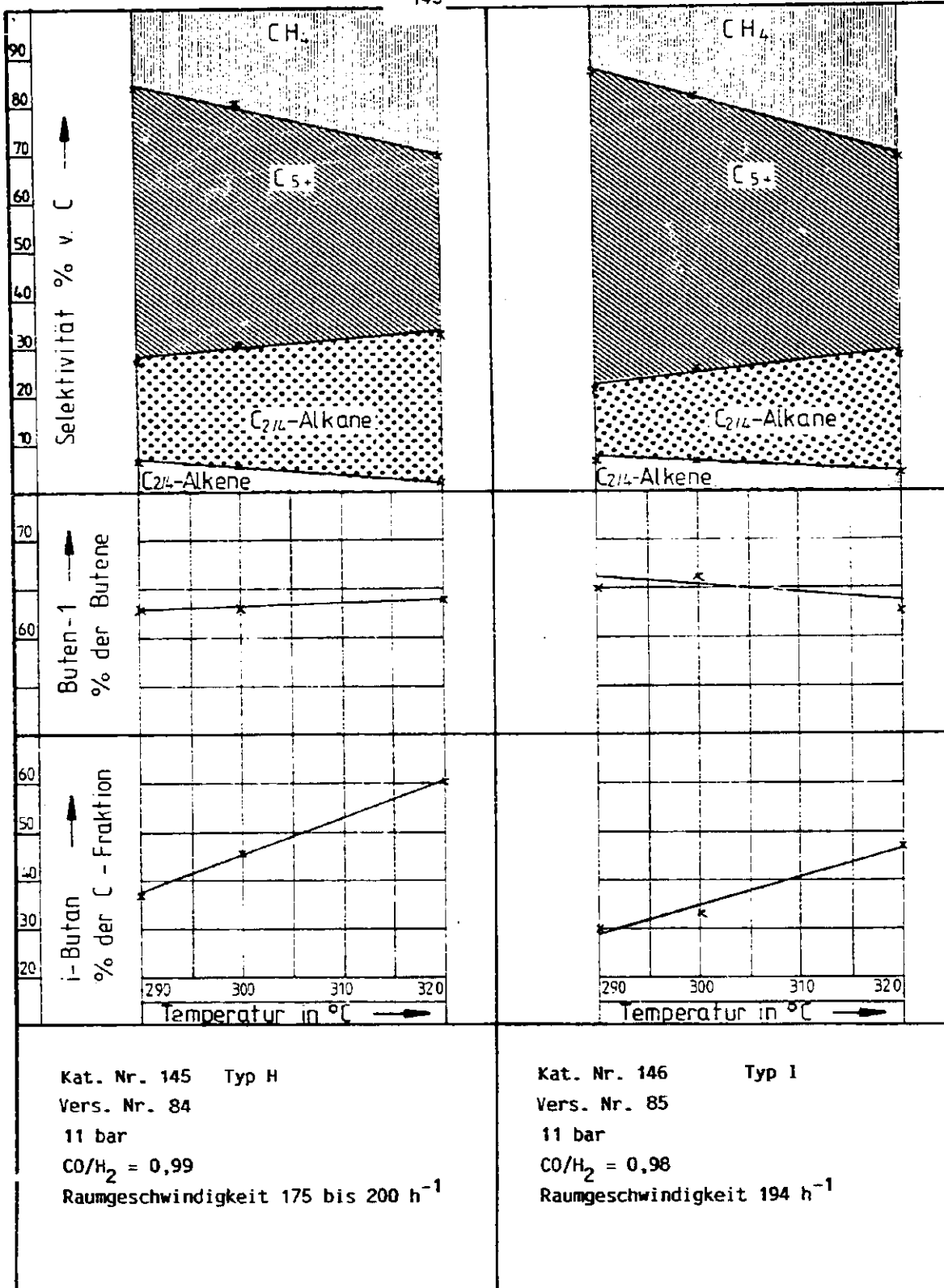


Abb. 6.12: Mn-Fe-Zeolith-Mischkatalysatoren Mn/Fe = 85/15
Zeolith-Typen H und I

6.2.4 Mn/Fe-Katalysator mit dem Zeolithtyp O

Der Katalysator Nr. 186 wurde uns von UCC zur Verfügung gestellt und in Versuch Nr. 118 erprobt. Der Zeolithkatalysator enthielt neben 8 % Mangan 2 % Eisen. Beim Versuch Nr. 118 erhaltene Ergebnisse zeigen die Tab. 6.13 und die Abb. 6.13. Konstante Bedingungen waren ein Druck von 11 bar und eine Raumgeschwindigkeit von 45 h^{-1} . Zunächst wurden bei einem CO/H_2 -Verhältnis von 0,66 Umsatz und Palette im Temperaturbereich von 250 bis 300 °C untersucht, sodann bei einer Temperatur von 300 °C der Einfluß unterschiedlicher CO/H_2 -Verhältnisse.

Die Produktpalette ist sehr kurzketzig. Beim Ansteigen der Temperatur durchläuft die $\text{C}_{2/4}$ -Selektivität bei etwa 280 °C, ein Maximum, während die $\text{C}_{2/4}$ -Olefinselektivität anwächst. Der geringe Olefingehalt der C_2 - bis C_4 -Fraktion erhöht sich mit steigender Temperatur. Mit zunehmendem CO-Gehalt im Frischgas erhöhen sich die Olefingehalte und damit auch die $\text{C}_{2/4}$ -Olefinselektivität.

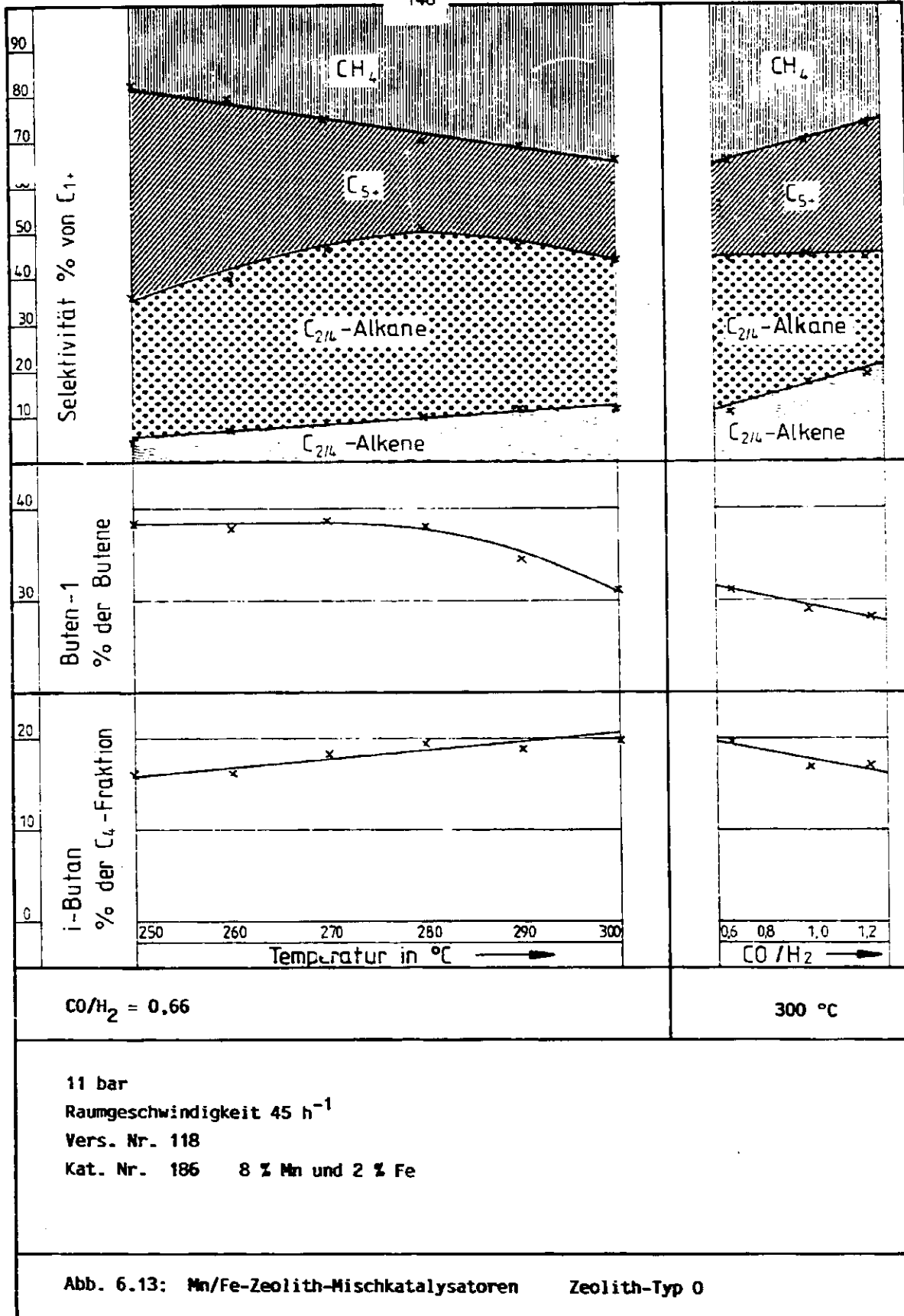
Der Buten-1-Anteil sinkt mit der Temperatur von 39 auf 32 % und ist vom CO/H_2 -Verhältnis nur wenig abhängig. Er ist bei wasserstoffreichen Gasen etwas höher.

Der Isobutangehalt ist gegenüber Versuchen mit zeolithfreien Katalysatoren wesentlich erhöht. Er liegt zwischen 16 und 20 %, erhöht sich mit steigender Temperatur und mit fallendem CO/H_2 -Verhältnis. Mit dem CO-Gehalt im Frischgas nimmt der Gasumsatz zu. Der Katalysator war nicht sehr aktiv. Trotz geringer Raumgeschwindigkeit wurden max. nur 47 % vom Frischgas umgesetzt.

Beim Versuch Nr. 118 wurden die Bedingungen vom 8. bis zum 24. Lauftag konstant gehalten. Während dieser Zeit betrug der Druck 11 bar, die Temperatur 300 °C, das CO/H_2 -Verhältnis 1,25 und die Raumgeschwindigkeit 45 h^{-1} . Die Ergebnisse zeigen die Tab. 6.14 und die Abb. 6.14.

Tab. 6.13: Mn/Fe-Zeolith-Mischkatalysatoren
Kat. Nr. 186, Zeolith-Typ O mit 8 % Mn und 2 % Fe

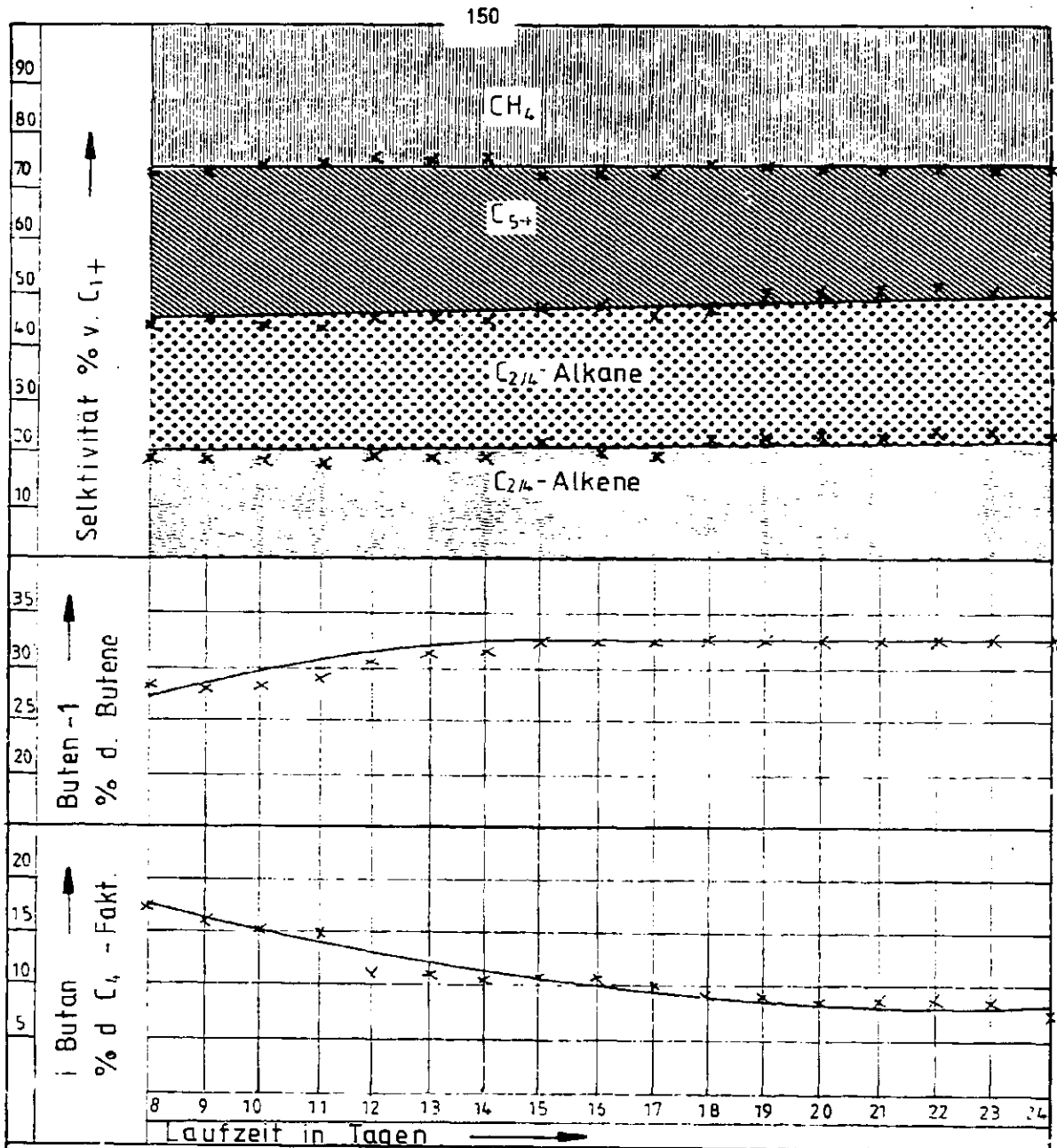
REAKTIONSBEDINGUNGEN		GASUMSATZ		OLEFIN-GEHALTE		C4 - FRANTION		C2/4 - OLEFINE				
KAT. NR.	DRUCK TEMP. BAR	CO/H2 F-GAS	CO/H2 R-GAS	UOM EINSATZ	DER FRAKTIONEN	ALPHA-ISO-ANTEIL	ANTEIL ANTEIL	GEHALT AN	GEHALT AN			
NR.	BAR	1/11	1/11	CO H2 CO/H2	C2 C3 C4 C2/4	C2/4	C2/4	CRH4 C3H6 C4H8	CRH4 C3H6 C4H8			
106	110.31	11	250	47 0.66	0.70 0.42	11.0 16.9	14.6	2.2 12.8	24.1 13.2	38.5	16.3	5.2 35.7 59.2
106	118.32	11	260	45 0.66	0.70 0.45	14.6 20.7	18.2	3.5 18.6	29.0 17.5	37.7	16.3	6.0 39.0 55.0
106	118.33	11	270	45 0.66	0.71 0.41	15.1 23.6	20.3	3.5 19.9	28.7 17.8	38.6	18.6	6.1 40.9 53.0
106	118.34	11	280	46 0.66	0.71 0.40	16.3 25.3	21.9	4.0 23.5	31.4 19.7	38.0	19.6	6.5 43.2 50.3
106	118.35	11	290	45 0.66	0.66 0.64	28.2 29.7	28.7	4.6 29.7	36.6 23.1	34.6	18.8	6.8 46.7 46.5
106	118.36	11	300	45 0.66	0.60 0.74	39.2 34.4	36.3	4.9 34.2	38.1 24.3	32.3	19.7	7.8 50.9 41.5
106	118.07	11	300	46 0.98	0.94	44.6 43.3	43.9	11.4 53.8	50.2 38.4	29.1	16.9	10.0 53.3 36.6
106	118.37	11	300	48 1.23	1.31 1.09	44.9 49.5	47.0	14.8 58.7	51.5 42.6	28.3	17.2	11.1 53.1 35.8
REAKTIONSBEDINGUNGEN		SELEKTIVITÄT		ZUSAMMENSETZUNG DES FT-PRODUKTES		C2/4 - OLEFINE						
KAT. NR.	DRUCK TEMP. BAR	CO/H2 F-GAS	CO/H2 R-GAS	UOM EINSATZ	DER FRAKTIONEN	ALPHA-ISO-ANTEIL	ANTEIL ANTEIL					
NR.	BAR	1/11	1/11	CO H2 CO/H2	C2 C3 C4 C2/4	C2/4	C2/4					
106	110.31	11	250	47 0.66	4.7 17.6	11.0 13.2	11.6 46.7	19.1	0.2 10.9	1.6 11.5	2.7	8.7 45.3
106	118.32	11	260	45 0.66	7.3 20.6	12.0 14.7	13.3 39.5	22.4	0.4 11.8	2.6 11.8	3.6	9.2 38.2
106	118.33	11	270	45 0.66	8.4 25.3	14.4 17.2	15.5 27.7	27.3	0.5 14.0	3.2 13.6	4.7	10.8 26.6
106	118.34	11	280	46 0.66	10.0 29.8	16.4 18.4	16.0 19.5	31.9	0.6 15.8	4.0 13.0	4.7	10.6 18.6
106	118.35	11	290	45 0.66	10.9 31.2	16.1 17.0	13.0 21.9	33.4	0.7 15.4	4.7 11.7	4.7	8.5 20.8
106	118.06	11	300	45 0.66	10.7 34.2	16.4 16.0	11.6 21.8	36.4	0.0 15.6	5.1 10.3	4.1	7.0 20.7
106	118.37	11	300	46 0.98	17.5 30.3	15.4 17.3	12.7 24.2	32.6	1.6 13.8	8.8 7.9	6.0	6.2 23.1
106	118.38	11	300	40 1.23	18.9 26.3	14.1 17.1	13.2 29.3	28.5	2.0 12.2	9.5 7.0	6.4	6.3 28.2



Tab. 6.14: Mn/Fe-Zeolith-Mischkatalysatoren, Standfestigkeit
 Kat. Nr. 186, Typ 0 mit 8 % Mn und 2 % Fe

REAKTIONSBEDINGUNGEN		GASZUSATZ		OLEFIN - GEHALTE		C4 - FRAKTION		OLEFINE											
KAT. NR.	VERS. DRUCK	TEMP. °C	CO/H ₂	% O ₂ /H ₂	CO/H ₂	% O ₂ /H ₂	α-ALPHA-ANTHEIL	JSD-GEHALT	AN										
HR.	BAR	GRD.C	I/H	F-GAS	R-GAS	UNS.	C2	C3	C4	C2/4	GEHALT	C2H ₄	C3H ₆	C4H ₈					
186	118.24	11	300	40	1.23	1.31	1.09	44.9	49.5	47.1	14.8	58.7	51.5	42.6	28.3	17.2	11.1	53.1	35.8
186	118.24	11	300	46	1.23	1.25	1.13	47.7	51.1	49.3	14.4	57.8	51.2	42.0	28.2	16.6	11.0	52.8	36.2
186	118.24	11	300	45	1.23	1.28	1.13	48.4	51.4	49.9	14.7	57.6	51.8	42.2	28.9	15.9	11.2	52.2	36.6
186	118.24	11	300	46	1.23	1.30	1.12	48.6	52.2	50.3	14.5	56.8	52.2	41.9	29.7	15.4	11.1	51.4	37.5
186	118.24	11	300	43	1.29	1.36	1.22	48.0	50.6	49.1	13.1	56.2	53.9	43.2	31.6	12.4	11.0	45.2	39.8
186	118.24	11	300	43	1.29	1.35	1.22	49.2	51.8	50.4	13.9	55.7	53.8	42.7	32.0	12.3	11.1	49.3	39.5
186	118.24	11	300	44	1.29	1.36	1.21	47.7	50.6	49.0	13.2	55.8	50.5	43.2	32.5	11.5	11.2	49.0	39.8
186	118.24	11	300	43	1.29	1.38	1.15	45.9	50.3	47.9	15.4	56.1	56.4	43.1	33.0	11.4	11.5	49.4	39.1
186	118.24	11	300	44	1.29	1.40	1.12	45.5	50.8	47.8	15.2	55.4	56.6	42.9	33.2	11.0	11.3	49.0	39.7
186	118.24	11	300	41	1.23	1.34	1.08	46.4	51.8	48.8	13.4	54.7	50.5	42.3	33.4	10.4	12.0	49.9	38.1
186	118.24	11	300	44	1.23	1.34	1.07	44.1	47.7	46.7	15.6	55.8	57.9	43.5	33.3	9.0	11.5	49.7	38.6
186	118.24	11	300	44	1.23	1.35	1.06	42.5	48.2	45.1	15.0	55.7	58.0	43.6	33.2	9.0	11.6	49.6	38.7
186	118.24	11	300	44	1.23	1.35	1.06	42.0	47.9	44.1	16.0	56.5	58.7	44.2	33.0	8.4	11.6	49.9	38.5
186	118.24	11	300	43	1.23	1.36	1.04	40.9	47.7	44.0	16.4	57.0	59.1	44.6	33.0	8.2	11.7	50.1	38.2
186	118.24	11	300	43	1.22	1.36	1.03	39.2	46.0	42.2	17.2	57.8	59.7	45.3	32.9	8.1	12.2	50.1	37.8
186	118.24	11	300	43	1.22	1.35	1.04	39.1	45.4	41.9	17.3	57.6	59.5	45.2	32.9	8.1	12.3	50.1	37.6
186	118.24	11	300	42	1.22	1.37	1.02	38.9	46.0	42.1	17.0	58.4	60.6	46.0	32.4	7.6	12.4	50.1	37.4

REAKTIONSBEDINGUNGEN		SELEKTIVITÄT		ZUSAMMENSETZUNG DES FI-PRODUKTES		IN M A S S E N P R O Z E N T		OLEF-GEHALT												
KAT. NR.	VERS. DRUCK	TEMP. °C	FG	CO/H ₂	F-GAS	R-GAS	UNS.	C2	C3	C4	C5+	C2H ₄	C3H ₆	C3H ₈	C4H ₈	C4H ₁₀	C5+	G/NM ₂		
HR.	BAR	GRD.C	I/H	F-GAS	OLEF.	C1	C2	C3	C4	C5+	GM ₄	GM ₄	GM ₄	GM ₄	GM ₄	GM ₄	GM ₄	GM ₄		
186	118.24	11	300	48	1.23	18.9	26.3	14.1	17.1	13.2	29.3	28.5	2.0	12.2	9.5	7.0	6.4	6.3	28.2	16.4
186	118.24	11	300	46	1.23	19.1	27.0	14.5	17.4	13.5	27.5	29.2	2.0	12.6	9.5	7.3	6.5	6.4	26.4	17.3
186	118.24	11	300	45	1.23	18.7	26.3	14.2	16.9	13.2	29.4	28.4	2.0	12.3	9.2	7.1	6.5	6.2	28.2	17.2
186	118.24	11	300	46	1.23	18.4	25.8	14.1	16.7	13.2	30.3	27.9	1.9	12.2	9.0	7.1	6.5	6.2	29.1	17.1
186	118.24	11	300	43	1.29	19.7	24.3	14.3	17.3	14.0	30.1	26.4	2.1	12.4	9.2	7.5	7.5	6.1	28.9	18.0
186	118.24	11	300	44	1.29	19.3	24.6	14.4	17.1	13.7	30.5	26.5	2.0	12.5	9.0	7.5	7.2	5.9	29.3	18.0
186	118.24	11	300	44	1.29	19.7	24.2	14.5	17.3	13.9	30.1	26.3	2.1	12.5	9.0	7.6	7.5	6.0	28.9	18.0
186	118.24	11	300	43	1.29	21.1	23.0	15.7	18.5	14.6	24.2	29.2	2.3	13.5	9.8	8.1	7.8	6.2	23.2	18.5
186	118.24	11	300	44	1.29	20.8	26.2	15.4	18.4	14.6	25.5	28.3	2.2	13.3	9.6	8.1	7.8	6.2	24.4	18.3
186	118.24	11	300	41	1.23	19.9	26.3	15.5	18.2	13.4	26.6	28.5	2.3	13.3	9.4	8.2	7.2	5.7	25.5	17.9
186	118.24	11	300	44	1.23	21.0	25.8	15.5	18.7	14.1	25.9	27.9	2.3	13.3	9.9	8.2	7.7	5.8	24.9	18.1
186	118.24	11	300	44	1.23	21.9	26.6	16.1	19.5	14.6	23.1	28.0	2.4	13.8	10.3	8.6	8.0	6.0	22.2	18.2
186	118.24	11	300	44	1.23	22.5	26.6	16.2	19.9	14.8	22.5	28.0	2.5	13.8	10.6	8.6	8.2	6.0	21.5	18.5
186	118.24	11	300	43	1.23	22.3	26.3	16.0	19.6	14.4	23.0	28.4	2.5	13.6	10.6	8.4	8.1	5.8	22.7	18.1
186	118.24	11	300	43	1.22	22.9	26.5	16.2	19.2	14.5	23.0	28.7	2.6	13.6	10.8	8.3	8.2	5.7	22.0	17.8
186	118.24	11	300	43	1.22	22.9	26.7	16.3	19.9	14.5	22.6	28.9	2.7	13.7	10.9	8.4	8.1	5.7	21.6	17.7
186	118.24	11	300	42	1.22	21.6	24.5	15.1	18.5	13.3	28.6	28.6	2.5	12.6	10.3	7.7	7.7	5.2	21.4	16.9



Kat. Nr. 186 Typ 0 mit 8 % Mn und 2 % Fe
 Vers. Nr. 118
 11 bar
 300 °C
 CO/H₂ = 1,25
 Raumgeschwindigkeit 45 h⁻¹

Abb. 6.14: Mn/Fe-Zeolith-Mischkatalysatoren Standfestigkeit

Im Untersuchungszeitraum ging der Umsatz trotz des CO-reichen Gases nur langsam von 50 auf 42 % zurück. Die Palette wurde kurzkettiger, wobei unerwarteter Weise der Methangehalt nicht zunahm. Der C₅₊-Anteil fiel von 30 auf 23 %. Die C_{2/4}-Selektivität stieg in Folge der Kettenverkürzung von 45 auf 50 %. Da der Olefingehalt konstant war, stieg auch der C_{2/4}-Olefinanteil der Palette von 19 auf 23 %.

Überraschenderweise stieg während der Laufzeit die Endständigkeit der Olefindoppelbindungen zunächst leicht an (von 28 auf 33 %) und blieb dann konstant, während die Kettenverzweigung der C₄-Fraktion von 17 % auf 8 % sank.

Vermutlich ist die Zunahme des Buten-1-Anteils und die Abnahme des Isobutananteils sowie die Konstanz des Methananteils trotz Abnahme der mittleren Kettenlänge auf eine Verminderung der Zeolithwirkung im Katalysator während der Laufzeit zurückzuführen.

Auch bei diesem Katalysator war die Standfestigkeit gut.

6.2.5 Vergleich der Mn/Fe-Zeolith-Mischkatalysatoren

Ergebnisse, die mit Mn/Fe-Zeolith-Mischkatalysatoren von unterschiedlichem Zeolithtyp erhalten wurden, sind zum Vergleich in der Tab. 6.15 und in der Abb. 6.15 gegenübergestellt. Bei der Umsetzung betragen der Druck 11 bar, die Temperatur 300 ° C und das CO/H₂-Verhältnis 0,65. Diese Bedingungen entsprechen denen beim Eisen-Zeolith-Mischkatalysator-Vergleich.

Am aktivsten ist auch hier der Katalysator mit dem Zeolithtyp A (Nr. 94), bei dem Gasumsatz und Raumgeschwindigkeit am höchsten sind.

Auch von diesen Katalysatoren werden sehr unterschiedliche Produktpaletten gebildet. Die höchsten C₅₊-Selektivitäten werden bei den Typen I und H mit 46 % bzw. 45 % erreicht, die niedrigste liegt beim Typ D mit 22 % vor. Beim Typ D ist mit 34 % auch der Methananteil am höchsten. Beim Typ A ist mit 17 % die Methanselektivität am niedrigsten und die C_{2/4}-Selektivität mit 43 % am höchsten. Die maximale C_{2/4}-Olefinselektivität finden wir beim gleichen Typ, dessen C_{2/4}-Fraktion auch den höchsten Olefingehalt aufweist.

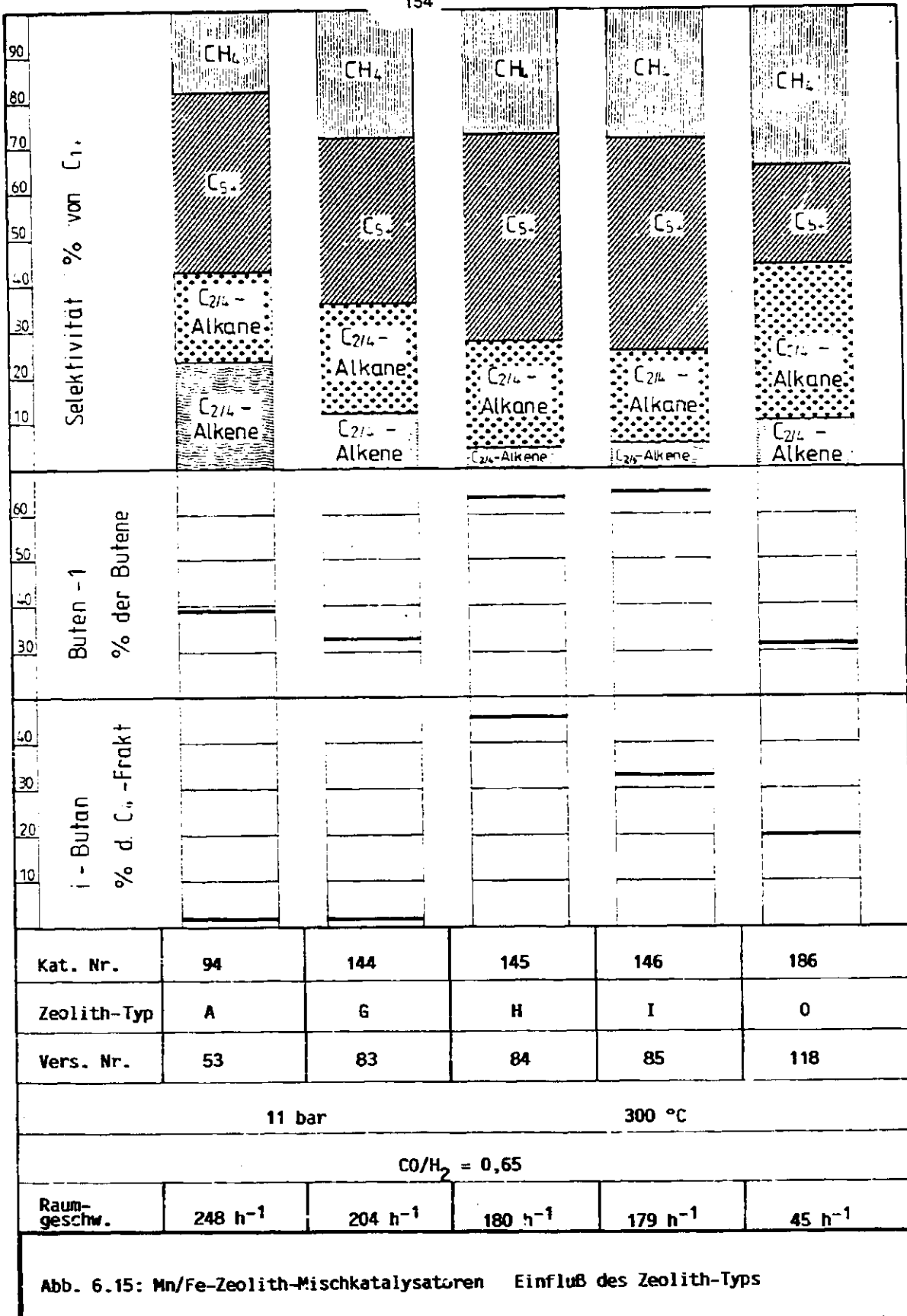
Bei den Typen I und H ist die Doppelbindungsisomerisierung am geringsten. 65 bzw. 64 % der Butene sind Alpha-Olefine. Bei den drei anderen Zeolithtypen ist die Isomerisierung wesentlich stärker. Der Buten-1-Anteil liegt nur noch zwischen 32 und 39 %.

Kettenverzweigend wirkt in starkem Maße der Typ H. Hier sind 46 % der C₄-Fraktion Isobutan.

Bei den Typen A und G liegt der Isobutangehalt unterhalb von 2 % und damit in dem Bereich, der bei zeolithfreien Katalysatoren beobachtet wird. Bei den Eisen-Zeolith-Mischkatalysatoren war beim Typ A eine wesentlich stärkere Kettenverzweigung beobachtet worden. Die Ursache für diesen Unterschied ist nicht bekannt.

Tab. 6.15: Mn/Fe-Zeolith-Mischkatalysatoren, Einfluß des Zeolith-Typs

Kat. Nr.	94	144	145	146	186
Zeolith-Typ	A	G	H	I	0
Mn/Fe	82/18	85/15	85/15	85/15	80/20
REAKTIONSBEDINGUNGEN				
KAT. VERS. DRUCK TEMP. RG				
HR. BAR GRD.C 1/H F-GAS				
CO/H2	92.4	92.4	92.4	92.4	92.4
R-GAS	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
UMS.	3.66	3.66	3.66	3.66	3.66
CO	24.3	24.3	24.3	24.3	24.3
H2	24.9	24.9	24.9	24.9	24.9
CO+H2	49.2	49.2	49.2	49.2	49.2
C2	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4
C3	70.7	70.7	70.7	70.7	70.7
C4	54.8	54.8	54.8	54.8	54.8
ANTEIL ANTEIL	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0
C2H4	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3
C3H6	51.6	51.6	51.6	51.6	51.6
C4H8	38.1	38.1	38.1	38.1	38.1
144	81.34	81.34	81.34	81.34	81.34
145	84.04	84.04	84.04	84.04	84.04
146	85.04	85.04	85.04	85.04	85.04
186	118.36	118.36	118.36	118.36	118.36
GASUMSATZ				
% VON EINSATZ				
OLEFIN - GEHALTE				
C4 - FRAKTION	32.7	32.7	32.7	32.7	32.7
ALPHA - ISC - GEMALT AN	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
10.5	52.4	52.4	52.4	52.4	52.4
29.0	47.9	47.9	47.9	47.9	47.9
20.3	23.8	23.8	23.8	23.8	23.8
47.9	55.4	55.4	55.4	55.4	55.4
20.5	24.1	24.1	24.1	24.1	24.1
55.4	19.7	19.7	19.7	19.7	19.7
7.6	50.9	50.9	50.9	50.9	50.9
41.5				
REAKTIONSBEDINGUNGEN				
KAT. VERS. DRUCK TEMP. RG				
HR. BAR GRD.C 1/H F-GAS				
CO/H2	92.4	92.4	92.4	92.4	92.4
R-GAS	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
UMS.	3.66	3.66	3.66	3.66	3.66
CO	24.3	24.3	24.3	24.3	24.3
H2	24.9	24.9	24.9	24.9	24.9
CO+H2	49.2	49.2	49.2	49.2	49.2
C2	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4
C3	70.7	70.7	70.7	70.7	70.7
C4	54.8	54.8	54.8	54.8	54.8
ANTEIL ANTEIL	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0
C2H4	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3
C3H6	51.6	51.6	51.6	51.6	51.6
C4H8	38.1	38.1	38.1	38.1	38.1
144	81.04	81.04	81.04	81.04	81.04
145	84.04	84.04	84.04	84.04	84.04
146	85.04	85.04	85.04	85.04	85.04
106	118.36	118.36	118.36	118.36	118.36
SELEKTIVITÄT				
% VON C1				
C2	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5
C3	12.4	12.4	12.4	12.4	12.4
C4	17.2	17.2	17.2	17.2	17.2
C5	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3
39.6	19.1	19.1	19.1	19.1	19.1
10.3	11.7	11.7	11.7	11.7	11.7
5.1	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6
4.3	38.5	38.5	38.5	38.5	38.5
31.8	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
10.1	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
11.1	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6
5.3	4.7	4.7	4.7	4.7	4.7
2.6	34.7	34.7	34.7	34.7	34.7
7.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
4.8	27.0	27.0	27.0	27.0	27.0
11.1	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
10.1	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
29.1	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
9.8	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
5.6	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
7.7	43.4	43.4	43.4	43.4	43.4
2.5	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
5.5	28.3	28.3	28.3	28.3	28.3
11.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
8.7	46.0	46.0	46.0	46.0	46.0
30.5	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
10.5	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
4.1	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
5.5	44.2	44.2	44.2	44.2	44.2
3.9	10.7	10.7	10.7	10.7	10.7
34.2	16.4	16.4	16.4	16.4	16.4
11.6	21.8	21.8	21.8	21.8	21.8
36.4	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
15.6	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1
10.2	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1
7.0	29.7	29.7	29.7	29.7	29.7
4.9				



6.3 Katalysatoren mit Kobalt als syntheseaktiver Komponente

Getestet wurden 7 Kobaltkatalysatoren, die mit 4 verschiedenen Zeolithtypen kombiniert waren. 3 Katalysatoren enthielten neben Kobalt Palladium und einer Molybdän. Alle Katalysatoren wurden von UCC hergestellt.

6.3.1 Kobalt-Katalysatoren mit dem Zeolithtyp L

Es kamen 3 Katalysatoren zum Einsatz, von denen der Katalysator Nr. 172 5 % Co enthielt und im Versuch Nr. 104 erprobt wurde. Der Katalysator Nr. 171 enthielt neben 7,5 % Co 2 % Pd und wurde im Versuch Nr. 95 untersucht. Im Versuch Nr. 94 wurde der Katalysator Nr. 168 getestet, der 3,6 % Co und 6,4 % Pd enthielt.

Die Ergebnisse dieser drei Versuche sind in der Tabelle 6.16 zusammengefaßt und in der Abb. 6.16 graphisch dargestellt. Bei allen Versuchen betrug der Druck 11 bar und das CO/H₂-Verhältnis des Synthesegases 0,65 bis 0,67. Bei den Versuchen Nr. 104 und 95 lag die Raumgeschwindigkeit bei 275 bzw. 310 h⁻¹, während sie beim Versuch Nr. 94 wesentlich niedriger war (ca. 90 h⁻¹). Untersucht wurde die Synthese bei Temperaturen zwischen 210 und 290 °C. Zu beachten ist, daß bei den Einzelversuchen die Temperaturbereiche unterschiedlich waren.

Mit den Katalysatoren werden auch bei niedriger Temperatur sehr kurzkettige, methanreiche Paletten gebildet. Der Methananteil liegt teilweise über 50 %. Der Olefingehalt der C_{2/4}-Fraktion ist vermindert. Insbesondere die Pd-haltigsten Katalysatoren wirken stark hydrierend. Beim Pd-haltigsten Katalysator 168 sind die Fraktionen praktisch olefinfrei. In allen drei Fällen ist die Doppelbindung der Butene stark isomerisiert. Der Pd-gehalt scheint darauf ohne Einfluß zu sein. Der Effekt ist offensichtlich zeolithspezifisch. Hingegen wächst der Verzweigungsgrad mit dem Pd-Gehalt. Wie den Gasumsätzen zu entnehmen ist, geht mit zunehmendem Pd-Gehalt die Katalysatoraktivität erheblich zurück.

Tab. 6.16: Kobalt-Zeolith-Mischkatalysatoren

Zeolith-Typ L; Kat. Nr. 172, 5 % Co; Kat. Nr. 171, 7,5 % Co + 2 % Pd;
 Kat. Nr. 168, 3,6 % Co + 6,4 % Pd

REAKTIONSBEDINGUNGEN		GASUMSATZ		OLEFIN - GEHALTE		C4 - FRAKTION		OLEFINE											
KAT. NR.	VERS. DRUCK TEMP. KG BAR	CO/H2	CO/H2	CO/H2	CO/H2	CO/H2	CO/H2	CO/H2	CO/H2										
172	104,11	11	260	274	0,65	0,95	0,43	37,1	56,6	48,9	5,7	55,9	55,4	43,4	42,6	2,6	3,2	52,9	43,9
172	104,11	11	270	270	0,65	1,13	0,45	47,2	69,4	40,4	4,2	49,4	52,0	30,3	36,0	2,7	2,9	52,5	44,6
172	104,11	11	280	276	0,65	1,19	0,47	52,3	73,7	65,2	3,7	46,1	50,7	35,4	35,0	2,4	3,0	52,9	44,1
172	104,12	11	250	275	0,65	1,17	0,48	55,7	75,3	67,5	3,7	43,6	49,8	33,1	33,4	2,2	3,4	53,2	43,4
171	95,13	11	240	318	0,67	1,00	0,41	36,1	57,6	49,1	0,0	4,6	4,2	3,3	26,2	4,7	7,6	54,9	37,5
171	95,16	11	250	308	0,66	0,76	0,39	15,4	26,3	22,0	0,5	3,4	3,3	2,4	14,3	9,7	7,3	53,9	38,8
168	94,11	11	210	90	0,67	0,70	0,39	6,6	11,1	7,3	0,0	0,6	0,7	0,5	42,9	20,7	0,4	49,5	50,2
168	94,16	11	233	78	0,67	0,74	0,41	15,1	24,4	20,7	0,0	0,4	0,5	0,3	40,0	22,2	0,2	46,6	53,2
168	94,15	11	250	91	0,67	0,81	0,46	20,2	41,0	35,9	0,0	0,3	0,4	0,2	25,0	21,1	0,2	45,8	54,0

REAKTIONSBEDINGUNGEN		SELEKTIVITÄT		ZUSAMMENSETZUNG DES FT-PRODUKTES															
KAT. NR.	VERS. DRUCK TEMP. KG BAR	CO/H2	CO/H2	OLEF.	OLEF.														
172	104,11	11	260	274	0,65	11,3	50,3	6,4	10,7	8,9	23,6	53,1	0,3	6,0	5,5	4,6	3,8	22,1	9,7
172	104,11	11	270	270	0,65	9,0	53,5	6,8	10,4	8,4	20,9	56,2	0,3	6,4	4,7	5,1	4,0	3,8	19,4
172	104,11	11	280	276	0,65	9,1	55,0	7,3	10,4	7,9	19,4	57,6	0,3	6,9	4,4	5,4	3,7	3,7	18,0
172	104,12	11	290	275	0,65	8,7	56,4	0,0	10,6	7,6	17,4	59,0	0,3	7,6	4,2	5,7	3,5	3,6	16,2
171	95,13	11	240	318	0,67	1,1	33,7	10,2	12,0	9,3	33,9	35,9	0,1	10,1	0,5	11,9	0,4	8,7	32,4
171	95,16	11	250	308	0,66	0,8	42,0	11,6	12,5	9,2	26,7	44,3	0,1	11,4	9,4	11,7	0,3	8,5	23,4
168	94,11	11	210	90	0,67	0,1	37,8	0,7	10,6	9,2	33,7	40,1	0,0	8,6	0,1	10,2	0,1	4,8	32,1
168	94,16	11	230	78	0,67	0,1	41,0	7,6	13,7	9,3	28,9	43,3	0,0	9,5	0,0	10,3	0,0	9,3	27,5
168	94,15	11	250	91	0,67	0,1	43,4	9,3	9,5	10,4	29,3	45,0	0,0	9,2	0,0	9,2	0,0	8,0	27,8

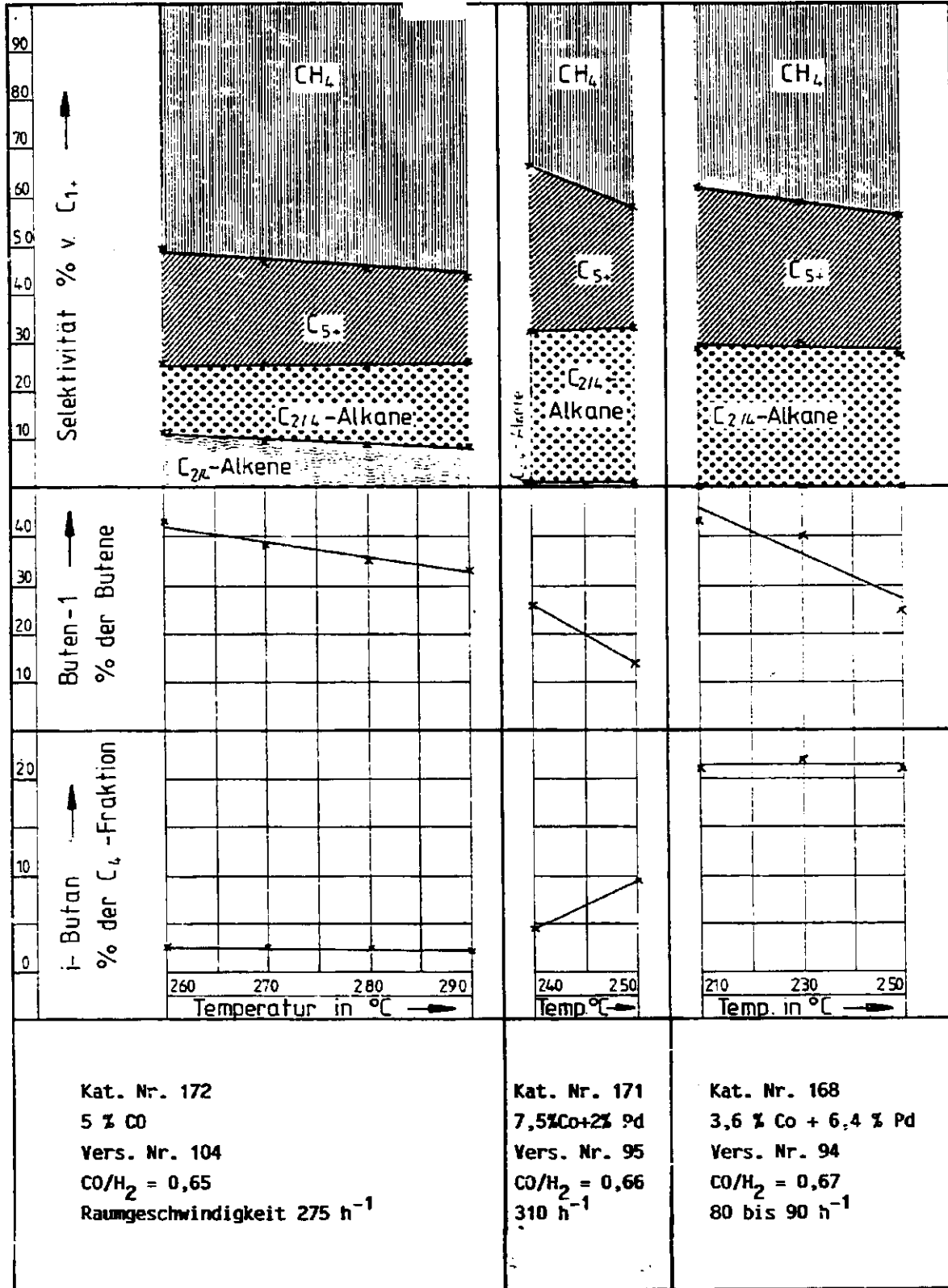


Abb. 6.16: Kobalt-Zeolith-Mischkatalysatoren Zeolithtyp L

6.3.2 Kobalt-Katalysatoren mit dem Zeolithtyp M

Mit diesem Zeolithtyp wurden 2 Katalysatoren eingesetzt, von denen der Katalysator Nr. 163 des Versuches Nr. 90 10 % Co enthielt, während der Katalysator Nr. 166 vom Versuch Nr. 91 neben 10 % Co zusätzlich 10 % Pd besaß.

Die Ergebnisse zeigen die Tab. 6.17 und die Abb. 6.17. Bei beiden Versuchen kam wasserstoffreiches Synthesegas (CO/H_2 -Verhältnis = 0,66) unter einem Druck von 11 bar mit einer Raumgeschwindigkeit von ca 80 h^{-1} zum Einsatz. Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen 250 und 330 °C.

Durch das Palladium ist wiederum die Katalysatoraktivität stark vermindert. Bei gleicher Raumgeschwindigkeit ist bei 330°C mit dem Pd-haltigen Katalysator noch nicht der Umsatz erreicht, der ohne Palladium bereits bei 250 °C erzielt wird.

Auch mit diesem Zeolithtyp entstehen sehr kurzkettige und methanreiche Paletten. Die Bildung kurzer Ketten wird durch das Palladium gefördert. So betragen bei 310 °C der C_{5+} -Anteil beim Pd-freien Katalysator 23 % und beim Pd-haltigen nur noch 16 % und die entsprechenden Methananteile 47 bzw. 65 %.

Beim palladiumhaltigen Katalysator überwiegt in der $\text{C}_{2/4}$ -Fraktion der C_2 -Anteil und die Olefine der C_2 - bis C_4 -Fraktionen sind nahezu vollständig zum Paraffin hydriert.

Die unter dem Einfluß des Zeolithen bereits stark verschobene Doppelbindung der Butene (beim Versuch 90 sind nur 20 % endständig) wird in Gegenwart des Palladium noch stärker isomerisiert. Hier sind noch 5 % endständige Doppelbindungen in den Butenen verblieben.

Beide Paletten weisen stark verzweigte Kohlenstoff-Ketten auf. Das Palladium erhöht wiederum erheblich den Verzweigungsgrad. Bei 280 °C enthält die C_4 -Fraktion beim palladiumfreien Katalysator 25 % und beim palladiumhaltigen 76 % Isobutan.

Tab. 6.17: Kobalt-Zeolith-Miscnkatalysatoren
Zeolith-Typ M; Kat. Nr. 163 mit 10 % Co; Kat. Nr. 166 mit 10 % Co und 10 % Pd

KAT. NR.	REAKTIONS-DRUCK TEMP. PG	CO/H2	CO/H2	CO/H2	CO	H2	CO/H2	DER FRAKTIONEN	GEHALTE	C4 - FRAKTION	C2/4 - OLEFINE								
NR.	BAR	F-GAS	R-GAS	UMS.	CO	H2	CO/H2	C2	C3	C4	ALPHA-ISO-GEHALT AN C2H4 C3H6 C4H8								
163	90,12	11	250	80	0,66	1,13	0,44	45,7	68,5	59,5	5,7	50,4	42,0	36,7	19,1	13,6	3,6	52,3	44,0
163	90,13	11	260	77	0,66	1,18	0,45	48,5	71,3	62,3	4,2	44,2	36,5	30,9	19,5	17,4	3,5	53,9	42,6
163	90,14	11	270	78	0,66	1,45	0,45	54,8	79,5	69,7	3,1	37,5	30,5	25,5	19,8	20,9	3,4	54,8	41,8
163	90,15	11	280	80	0,66	1,46	0,46	57,1	80,7	71,4	2,0	31,9	24,4	20,9	19,8	24,7	4,0	56,6	39,4
163	90,16	11	290	74	0,66	1,49	0,49	61,0	82,8	74,1	2,6	25,3	17,4	15,8	20,0	29,2	5,0	59,3	35,7
163	90,17	11	300	79	0,66	1,24	0,54	70,2	84,5	78,9	3,0	26,8	16,2	15,6	20,0	35,3	6,7	63,4	29,9
163	90,18	11	310	80	0,66	0,67	0,64	88,1	88,6	88,4	0,0	14,9	8,9	7,9	20,5	41,1	0,0	68,7	31,3
166	91,03	11	280	90	0,66	0,69	0,50	11,3	15,0	13,5	1,4	5,0	3,9	2,7	5,1	76,3	26,6	27,1	46,3
166	91,05	11	290	07	0,66	0,68	0,54	13,9	17,0	15,8	1,0	4,2	3,7	2,1	5,4	72,7	27,0	27,0	45,9
166	91,15	11	300	04	0,66	0,60	0,56	16,1	19,0	17,9	1,0	4,4	3,7	1,9	5,4	68,9	38,0	28,1	33,8
166	91,06	11	310	84	0,66	0,60	0,60	19,5	21,5	20,7	1,0	3,9	3,5	1,6	5,3	64,1	47,6	26,2	26,2
166	91,17	11	320	82	0,66	1,65	0,66	30,4	30,0	30,2	1,3	4,2	3,4	1,7	5,9	55,4	60,2	24,3	15,5
166	91,18	11	330	01	0,66	0,63	0,70	36,3	33,9	34,8	1,3	4,5	3,6	1,8	5,6	51,2	50,1	27,0	14,9

KAT. NR.	REAKTIONS-DRUCK TEMP. PG	CO/H2	CO/H2	CO/H2	CO	H2	CO/H2	ZUSAMMENSETZUNG DES FI-PRODUKTES	C2/4 - OLEF.													
NR.	BAR	F-GAS	R-GAS	UMS.	CO	H2	CO/H2	C1 + C2	C3	C4	C5 + C6	C7 + C8	C9 + C10	C11 + C12	C13 + C14	C15 + C16	C17 + C18	C19 + C20				
163	90,12	11	250	80	0,66	1,13	0,44	7,3	36,8	4,6	7,5	7,6	43,5	39,4	0,2	4,4	3,6	3,7	3,0	4,3	41,4	7,8
163	90,13	11	260	77	0,66	1,18	0,45	6,0	40,4	5,0	7,3	7,0	40,3	43,1	0,2	4,8	3,0	4,0	2,4	4,3	38,2	6,6
163	90,14	11	270	78	0,66	1,45	0,45	5,0	43,4	5,4	7,3	6,8	37,0	46,1	0,2	5,2	2,5	4,4	1,9	4,6	35,1	6,1
163	90,15	11	280	80	0,66	1,46	0,46	6,4	44,6	6,1	7,8	7,1	34,4	47,2	0,2	5,9	2,3	5,1	1,6	5,1	32,6	5,5
163	90,16	11	290	74	0,66	1,49	0,49	3,3	47,6	6,3	7,6	6,7	31,7	50,2	0,1	6,1	1,8	5,5	1,1	5,3	29,9	4,2
163	90,17	11	300	79	0,66	1,24	0,54	3,3	55,0	7,2	7,7	6,0	24,1	37,5	0,2	6,8	1,9	5,4	0,9	4,8	22,5	4,4
163	90,18	11	310	80	0,66	0,67	0,64	1,6	56,8	7,2	7,4	5,7	22,9	59,2	0,0	7,1	1,0	6,0	0,5	4,9	21,4	2,4
166	91,03	11	280	90	0,66	0,69	0,50	0,5	52,3	10,0	2,8	6,2	28,7	54,7	0,1	9,6	0,1	2,6	0,2	5,6	27,0	0,1
166	91,05	11	290	87	0,66	0,68	0,54	0,4	56,3	11,8	2,7	5,2	23,9	58,6	0,1	11,4	0,1	2,5	0,2	4,8	22,4	0,1
166	91,06	11	300	04	0,66	0,60	0,56	0,3	54,1	13,1	2,2	3,2	23,5	60,3	0,1	12,6	0,1	2,0	0,1	2,9	21,9	0,1
166	91,07	11	310	84	0,66	0,60	0,60	0,2	65,2	14,1	2,0	2,2	16,4	67,2	0,1	13,5	0,1	1,8	0,1	2,0	15,2	0,1
166	91,08	11	320	82	0,66	1,65	0,66	0,2	74,7	10,9	1,3	1,0	12,0	76,3	0,1	10,3	0,0	1,2	0,0	0,9	11,0	0,1
166	91,09	11	330	81	0,66	0,63	0,70	0,2	77,1	10,0	1,3	0,9	10,6	78,7	0,1	9,5	0,1	1,2	0,0	0,8	9,7	0,1