

Abb. 5.3: Verweilzeitspektrum des Zonenreaktors bei verschiedenen Drehzahlen

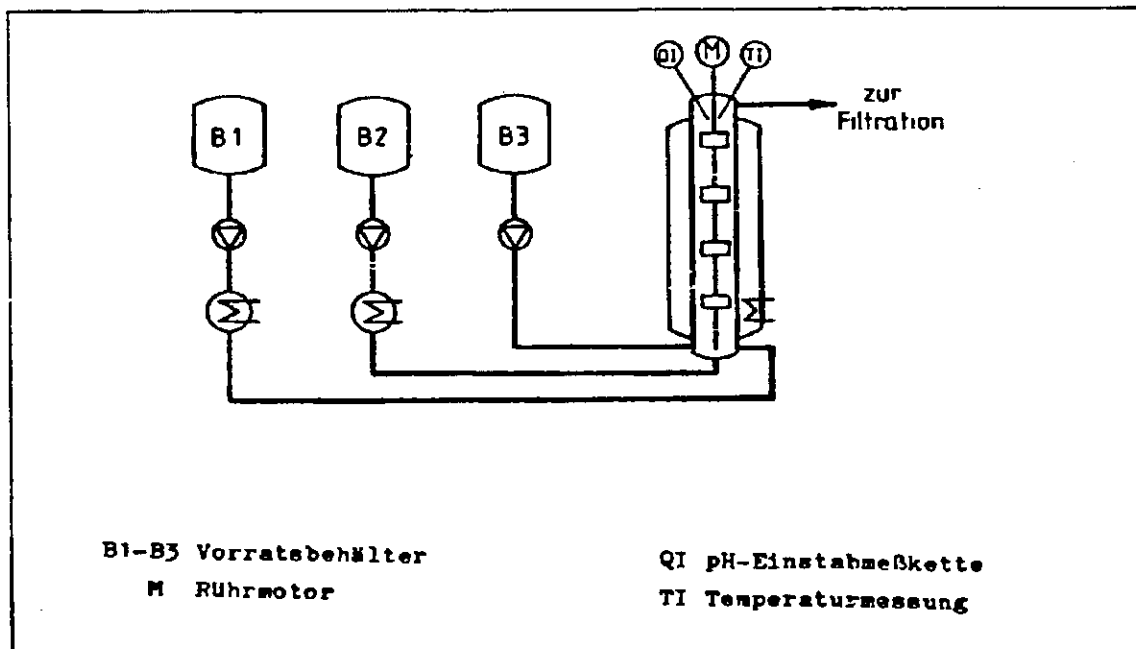


Abb. 5.4: Anlage zur kontinuierlichen Herstellung von Fällungskatalysatoren im Zonenreaktor

5.1.2 Temperung der Katalysatoren

Eine Temperung der Katalysatoren bei 250 bis 300 °C hatte keine deutliche Aktivitätsänderung zur Folge. Differential-Thermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) wurden herangezogen, um sicherzustellen, daß in dem Temperaturbereich der Synthese keine Phasenänderungen stattfinden. Es zeigte sich (Abb. 5.5), daß von Raumtemperatur bis etwa 180 °C ein endothermer Vorgang mit gleichzeitigem Substanzverlust abläuft. Wahrscheinlich wurde hier noch Restfeuchte abgegeben, ein Vorgang, der bis 260 °C anhielt. Ein DTA-Signal bei 205 °C deutete daraufhin, daß Wasser in zwei verschiedenen stark gebundenen Zuständen vorlag. Ab 260 bis 420 °C fand keine Gewichtsveränderung mehr statt. Bei 315 °C schien eine langsame Phasenumwandlung stattzufinden. Zwischen 455 und 575 °C wurde ein erneuter Gewichtsverlust beobachtet, das DTA-Signal bei 575 °C deutete auf eine weitere Phasenumwandlung hin. Eine dritte Phasenumwandlung zeigte sich bei 965 °C. Um diesen Effekten nachzugehen, wurden in einigen Versuchen Katalysatoren mit Temperaturen, die über den einzelnen Umwandlungspunkten lagen, vor der eigentlichen Aktivierung getempert.

5.1.3 Aktivierung der Katalysatoren

Die Katalysatoren wurden zur Überführung in den syntheseaktiven Zustand in den meisten Fällen mit Kohlenoxid vorbehandelt. Bei Temperaturen unter 260 °C wurden nur wenig aktive Katalysatoren erhalten, während bei Temperaturen über etwa 300 °C der Olefingehalt im Produkt zurückging. Für diese Kohlenoxidbehandlung im Festbett waren Raumgeschwindigkeiten von 500 bis 1 000 h⁻¹ ausreichend.

Zur Vorbehandlung wurden die Reaktoren unter Stickstoff auf etwa 200 °C gebracht und dann mit Kohlenoxid beaufschlagt. Dabei trat im Festbett ein Temperaturstoß auf. Nach dessen Abklingen wurde die gewünschte Formierungstemperatur eingestellt. Dieses Vorgehen bewahrte die Katalysatoren vor noch größeren Temperatursprüngen, die in einigen Fällen zur Zerstörung des Katalysators hätten führen können.

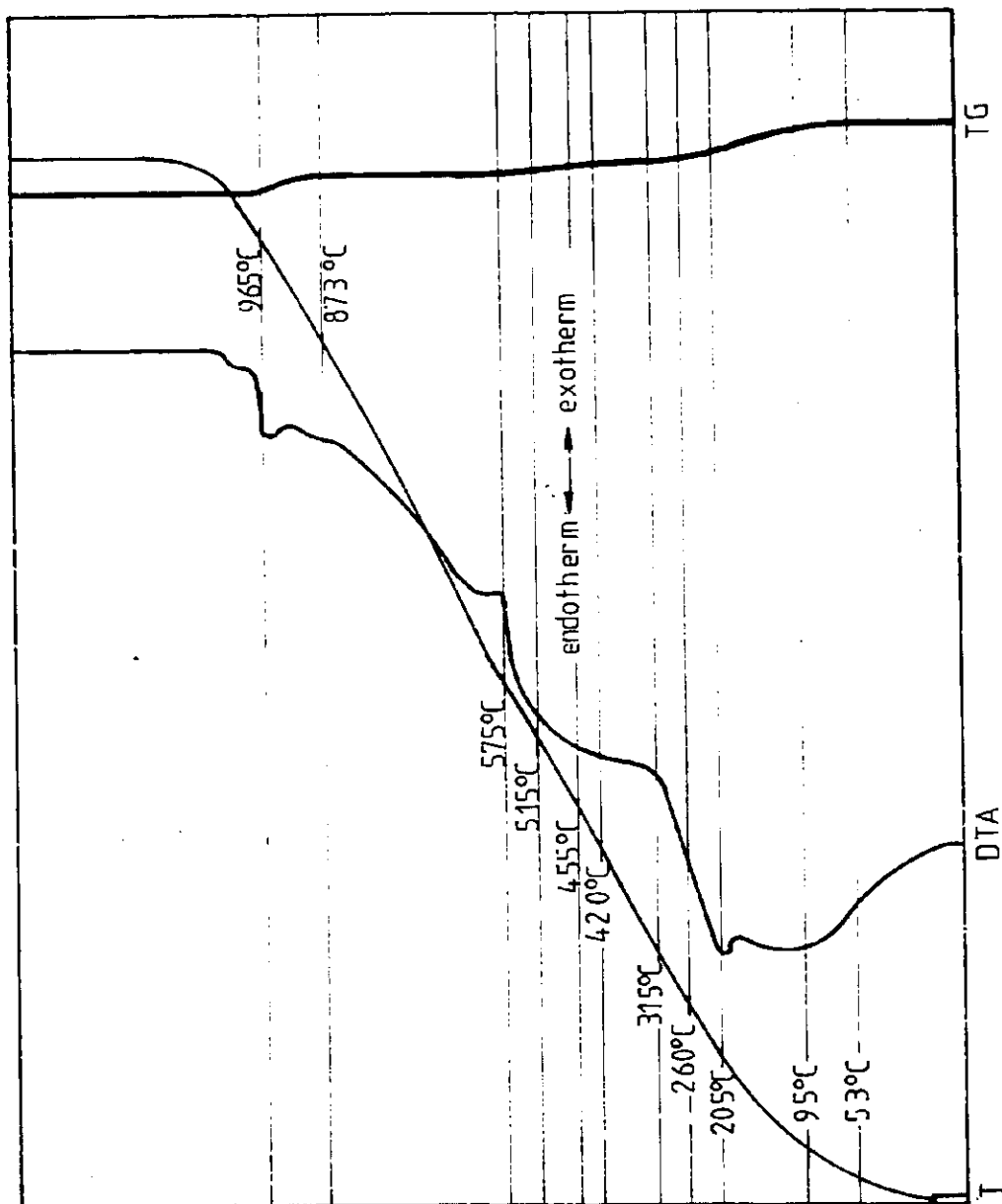


Abb. 5.5: Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie eines unreduzierten Mn/Fe-Fällungskatalysators

Der Temperaturstoß wurde von einer starken CO_2 -Entwicklung begleitet. Auch im Flüssigphasereaktor trat diese CO_2 -Bildung auf. Der Katalysator war nach dieser Behandlung noch nicht syntheseaktiv, obwohl er bereits pyrophor war. Eine nachfolgende Wasserstoffbehandlung, die wahrscheinlich eine Aktivierung der Oberfläche bewirkte, war unumgänglich.

Bei dieser Wasserstoffbehandlung konnten die Temperaturen der Kohlenoxidbehandlung beibehalten werden. Es erschien ratsam, die Raumgeschwindigkeiten mindestens zu verdoppeln, um eine Rückoxidation durch entstandenes Wasser zu vermeiden.

5.2 Katalysatorrestung

In den 3 festbettreaktoren und dem Flüssigphasereaktor sind 77 verschiedene Mn/Fe-Fällungskatalysatoren untersucht worden. Sie unterschieden sich in der Zusammensetzung, in der thermischen Vorbehandlung und in der Aktivierungsmethode. Mit diesen Katalysatoren wurden 71 Versuchsläufe in den Festbettreaktoren durchgeführt. Bei 15 Versuchsläufen wurde das Verhalten im Flüssigphasereaktor erprobt. Bei allen Läufen wurde auf eine Kreislaufführung des Gases verzichtet.

5.2.1 Der Einfluß der Reaktionsbedingungen auf Umsatz und Selektivität

Variiert wurden die Reaktionstemperatur, das CO/H₂-Verhältnis im Frischgas, die Raumgeschwindigkeit und der Reaktionsdruck. Die Raumgeschwindigkeit ist der Frischgasvolumenstrom - im Normzustand - geteilt durch das Volumen des Reaktionsraumes, angegeben in h⁻¹. Die dabei erzielten Ergebnisse sind jeweils in einer Tabelle zusammengefaßt und in einer Abbildung graphisch dargestellt.

5.2.1.1 Die Reaktionstemperatur

Am Beispiel zweier Versuchsläufe, die typisch für alle Versuchsläufe sind, wird der Einfluß der Temperatur über einen weiten Bereich dargestellt. Untersucht wurden kaliumhaltige Katalysatoren mit hohem Mangangehalt. Reaktionsbedingungen, erzielte Umsätze und resultierende Produktpaletten beider Versuche zeigt die Tab. 5.1. Diese und alle weiteren Ergebnistabellen wurden durch eine EDV-Anlage erstellt. Das zu dieser Versuchsauswertung benutzte EDV-Programm FT 850 ist im Kapitel 7 angeführt und erläutert.

Man entnimmt der Tabelle, daß bei den Versuchen Nr. 122 und 123 die Katalysatoren Nr. 190 und 157 getestet wurden, deren Zusammensetzung am Kopf der Tabelle vermerkt ist. Die durch einen Punkt getrennten Zahlen nach der Versuchsnummer geben an, um welche Bedingung des Versuchslaufes es sich jeweils handelt. Bei beiden Versuchen betrug der Druck 11 bar, die Temperatur wurde von 240 bis 350 °C bzw. von

Tab. 5.1: Mn/Fe-Katalysatoren, Einfluß der Temperatur

Kat. Nr. 190, Mn/Fe = 89/11, 1,6 % K₂O; Kat. Nr. 157, Mn/Fe = 88/12, 2,2 % K₂O

KAT. NR.	VERK. NR.	DRUCK BAR	TEMP. °C	CO/H ₂ F-GAS	CO/H ₂ R-GAS	CU H ₂ OMS.	GASUMSATZ % VOM EINSATZ	OLEFIN - GEHALTE C ₂ C ₃ C ₄ C ₂ H ₄ C ₂ H ₆ C ₃ H ₈ C ₄ H ₁₀	FRAKTION ANTEIL	C ₄ - ALPHA ANTEIL	C ₂ H ₄ C ₃ H ₆ C ₄ H ₈	GEHALT AN						
190	122.06	11	240	43 0.63	0.36	1.27	57.3	27.7	39.0	72.5	84.0	83.6	80.4	89.8	1.9	27.0	40.1	33.0
190	122.08	11	250	43 0.57	0.27	1.17	69.1	34.0	46.9	71.6	84.2	84.3	80.4	88.9	1.6	26.7	40.3	32.9
190	122.09	11	260	43 0.57	0.24	1.19	73.5	35.7	49.6	71.6	84.2	84.7	80.6	88.4	1.5	26.8	40.4	32.8
190	122.11	11	270	42 0.62	0.16	1.25	84.2	41.3	57.6	79.7	87.7	86.7	84.8	92.7	1.4	30.9	39.4	29.0
190	122.11	11	370	44 0.62	0.11	1.12	90.6	49.2	64.8	74.8	83.7	82.6	80.5	89.2	2.0	30.4	39.9	29.6
190	122.51	11	330	43 0.61	0.08	1.02	93.8	54.7	69.3	75.7	82.5	81.7	80.1	89.7	2.2	30.8	39.5	29.7
190	122.52	11	340	45 0.61	0.08	0.98	94.2	56.8	70.7	72.6	80.0	79.5	77.4	88.1	2.5	30.7	39.7	29.6
190	122.58	11	350	44 0.61	0.09	0.98	93.3	55.9	69.7	68.7	75.8	75.3	73.5	84.3	2.9	30.9	39.6	29.5
157	123.04	11	240	144 1.00	0.76	1.62	45.1	27.8	36.4	80.2	83.2	80.3	81.4	95.3	1.6	26.6	38.8	34.6
157	123.05	11	250	147 1.00	0.69	1.54	54.4	34.6	44.5	80.0	85.0	82.8	82.8	95.2	1.5	27.0	39.2	33.8
157	123.07	11	260	135 0.98	0.64	1.63	56.7	33.4	44.7	78.4	83.7	84.2	83.1	93.6	1.3	27.1	39.5	33.4
157	123.11	11	270	136 0.98	0.68	1.62	52.3	31.5	41.8	76.8	86.7	85.8	83.5	97.7	1.2	26.7	40.0	33.3
157	123.13	11	290	140 0.97	0.62	1.50	41.0	39.3	49.9	69.9	87.0	87.1	82.0	90.0	1.1	25.0	41.8	33.2
157	123.16	11	290	138 0.97	0.66	1.49	75.9	49.5	62.5	67.0	86.0	87.3	81.2	80.7	1.1	23.9	42.9	33.1
157	123.17	11	300	138 0.97	0.36	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
157	123.31	11	310	170 1.00	0.45	1.50	77.0	50.2	63.5	64.9	81.4	82.6	76.4	84.1	2.5	27.5	42.4	30.1

KAT. NR.	VERK. NR.	DRUCK BAR	TEMP. °C	CO/H ₂ F-GAS	CO/H ₂ R-GAS	JLEF.	SELEKTIVITÄT % VON C ₁ C ₂ C ₃ C ₄ C ₅	ZUSAMMENSETZUNG DES FT-PRODUKTES	IN M A S S E N P R O Z N T	C ₂ H ₄ C ₃ H ₆ C ₄ H ₈ C ₄ H ₁₀ C ₅	G/NR ₂									
190	122.06	11	240	43 0.63	0.36	13.0	4.1	4.8	6.2	5.1	79.8	4.6	3.5	1.4	5.1	1.0	4.2	0.9	79.2	10.3
190	122.08	11	250	43 0.57	0.27	13.2	4.2	4.9	6.3	5.2	79.3	4.8	3.5	1.5	5.3	1.0	4.3	0.8	78.8	12.6
190	122.09	11	260	43 0.57	0.24	15.1	5.0	5.7	7.3	5.9	76.2	5.6	4.0	1.7	7.0	1.2	4.9	0.9	75.6	15.2
190	122.11	11	270	42 0.62	0.16	24.7	9.1	9.6	11.1	8.5	61.7	10.2	7.5	2.0	9.6	1.4	7.2	1.1	60.9	28.6
190	122.11	11	370	44 0.62	0.11	26.4	11.2	10.7	12.6	9.5	56.1	12.5	7.8	2.8	10.3	2.1	7.6	1.7	59.1	31.9
190	122.51	11	330	43 0.61	0.08	27.7	12.3	11.3	13.3	10.1	53.1	13.7	8.3	2.9	10.7	2.4	8.0	1.9	52.1	37.9
190	122.52	11	340	45 0.61	0.08	26.0	12.0	11.0	12.9	9.7	53.6	14.3	7.8	3.1	10.1	2.6	7.5	2.0	52.6	36.2
190	122.58	11	350	44 0.61	0.09	26.3	14.9	11.8	13.7	10.3	49.3	16.3	7.9	3.8	10.1	3.4	7.5	2.6	48.2	35.7
157	123.04	11	240	144 1.00	0.76	3.0	3.9	4.3	6.1	5.6	80.1	4.4	3.4	0.9	5.0	1.1	4.4	1.1	79.7	9.6
157	123.05	11	250	147 1.00	0.69	15.7	4.6	5.3	7.2	6.4	76.5	5.2	4.2	1.1	6.1	1.1	5.2	1.1	75.9	14.1
157	123.07	11	260	135 0.98	0.64	17.1	5.5	5.9	7.9	6.0	73.9	6.2	4.6	1.3	6.7	1.2	5.6	1.1	73.3	15.5
157	123.11	11	270	136 0.98	0.68	20.0	6.4	6.9	9.2	7.7	69.7	7.2	5.2	1.7	7.9	1.3	6.6	1.1	69.0	16.9
157	123.13	11	290	140 0.97	0.62	23.8	8.6	8.5	11.4	9.1	64.4	9.7	5.8	2.7	9.8	1.5	7.8	1.2	61.6	23.8
157	123.16	11	290	138 0.97	0.25	22.2	9.4	9.0	12.5	9.6	59.5	10.6	5.9	3.1	10.6	1.7	8.2	1.2	58.6	31.5
157	123.18	11	300	138 0.97	0.27	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
157	123.31	11	310	170 1.00	0.45	26.1	10.4	11.1	13.6	9.5	55.4	11.7	7.0	4.1	10.8	2.6	7.7	1.7	54.4	32.9

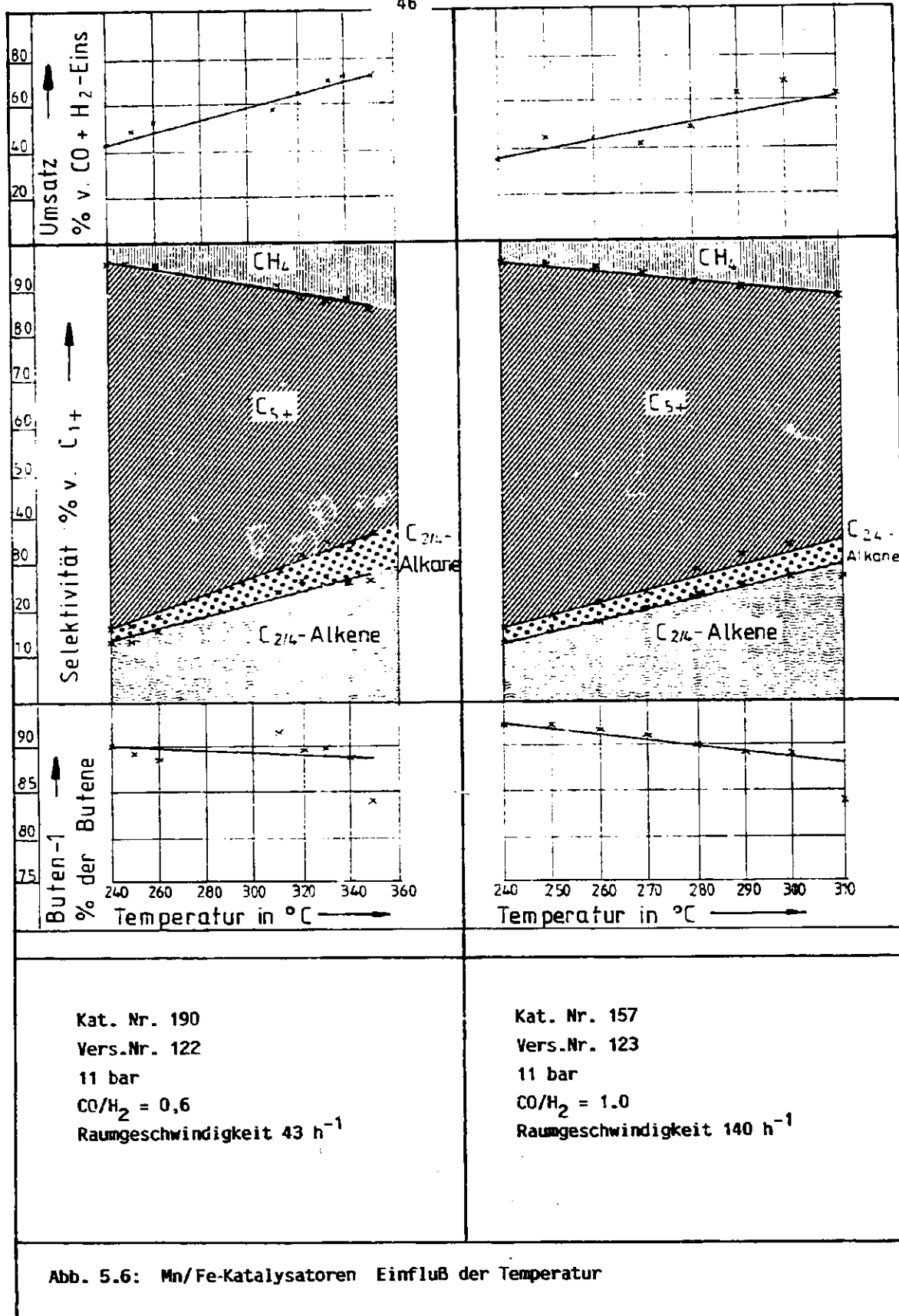


Abb. 5.6: Mn/Fe-Katalysatoren Einfluß der Temperatur

240 bis 310 °C variiert. Es folgen dann Angaben über die Raumgeschwindigkeit, über die CO/H₂-Verhältnisse im Frischgas, im Restgas und beim Umsatz, sowie über die auf den Einsatz bezogenen Umsätze von Kohlenoxid, Wasserstoff und der Summe beider Gase. Bemerkenswert ist, daß bei beiden Versuchen mit unterschiedlichem CO/H₂-Verhältnis im Frischgas der CO-Umsatz über dem H₂-Umsatz liegt. Die weiteren Daten beziehen sich auf die Produktpalette. Angegeben sind die Olefingehalte der C₂-, C₃-, C₄- und C_{2/4}-Fraktion, der Alpha-Olefinanteil der Butene, der Isobutananteil der C₄-Fraktion und die Zusammensetzung der gebildeten C_{2/4}-Olefine in Massenprozent.

Im darunter angeordneten zweiten Block werden weitere Ergebnisse angegeben. Um die Übersichtlichkeit zu verbessern, werden zunächst die Reaktionsbedingungen wiederholt. Es folgen dann Angaben über die Selektivität, die Zusammensetzung des FT-Produktes in Massenprozent und die Ausbeute an C_{2/4}-Olefinen in Gramm pro Nm³ eingesetztem intergasfreiem Synthesegas. Die Selektivität gibt dabei an, welche Anteile vom Kohlenstoff in den C₁₊-Verbindungen sich in den C_{2/4}-Olefinen bzw. C₁ bis C₅₊-Verbindungen befinden. Bei den Angaben in Massenprozent sind bis zum C₄ die Olefine und Paraffine getrennt aufgeführt.

In allen Abbildungen zu den Mn/Fe-Fällungskatalysatoren sind Umsatz, Selektivität und Buten-1-Gehalt graphisch dargestellt. Unterhalb dieser Darstellung sind Angaben über Katalysator, Versuch und Reaktionsbedingungen gemacht. In Abb. 5.6 sind diese Versuchsergebnisse gegen die Temperatur aufgetragen.

Mit ansteigender Temperatur erhöht sich bei beiden Versuchen erwartungsgemäß der Umsatz. Es werden im Mittel kurzkettigere Verbindungen gebildet. Die C_{2/4}-Olefinselektivität steigt. Bei den Butenen vermindert sich der Alpha-Olefinanteil. Durch Isomerisierung werden die Doppelbindungen verstärkt ins Innere des Moleküls verschoben.

5.2.1.2 Das CO/H₂-Verhältnis im Frischgas

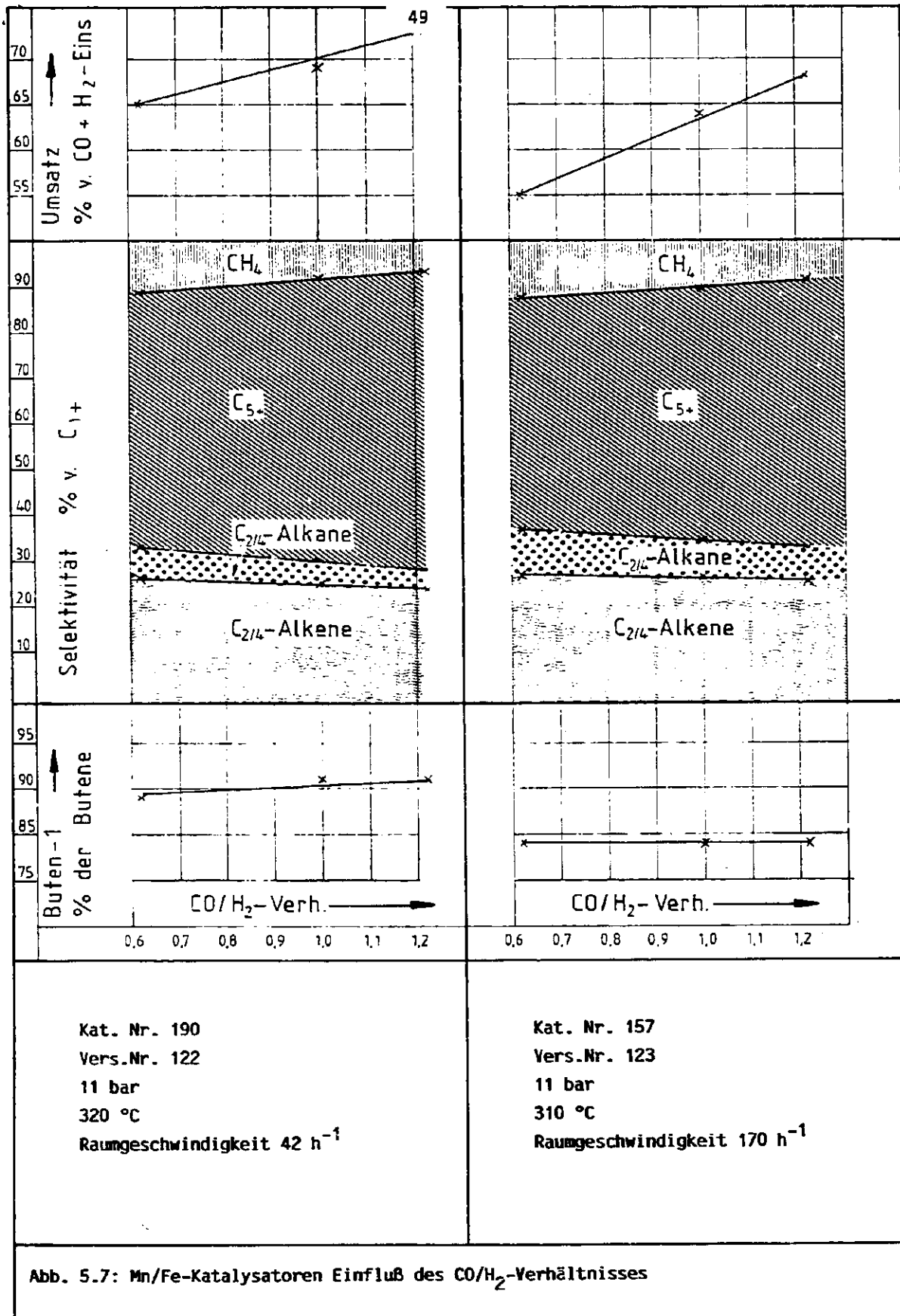
Für die gleichen Versuche Nr. 122 und 123 sind in Tab. 5.2 und in Abb. 5.7 im Bereich von 0,62 bis 1,22 die Abhängigkeiten vom CO/H₂-Verhältnis im Frischgas dargestellt. Der Reaktionsdruck beträgt in beiden Fällen 11 bar, die Temperatur 320 bzw. 310 °C und die Raumgeschwindigkeit 42 bzw. 170 h⁻¹.

Tab. 5.2: Mn/Fe-Katalysatoren, Einfluß des CO/H₂-Verhältnisses

Kat. Nr. 190, Mn/Fe = 89/11, 1,6 % K₂O; Kat. Nr. 157, Mn/Fe = 88/12, 2,2 % K₂O

REAKTIVBEDINGUNGEN		GASUMSATZ			OLEFIN - GEHALTE			C4 - FRAKTION			C2/4 - OLEFINE								
KAT.	VERS.	DRUCK	TEMP.	F-GAS	CO/H ₂	CO/H ₂	%	VON EINSATZ	DER FRAKTIONEN	ALPHA - ISO -	GEHALT	AN							
NR.	HR.	BAR	GRU-C	I/H	F-GAS	R-GAS	OMS.	CO	H ₂	CO/H ₂	C2	C3	C4	C2/4	ANTEIL	C2H4	C3H6	C4H8	
190	122.44	11	320	44	3.62	0.11	1.12	90.6	49.2	64.8	74.0	83.7	82.6	80.5	89.2	2.0	30.4	39.9	29.6
190	122.44	11	320	42	1.00	0.35	1.50	84.1	53.5	68.8	79.0	85.4	84.9	83.2	90.6	1.8	30.3	39.4	30.5
190	122.37	11	320	41	1.22	0.55	1.64	82.7	61.4	73.1	79.9	86.0	85.3	83.9	90.6	1.9	29.7	39.4	30.9
157	123.34	11	310	162	0.62	0.20	1.25	80.2	39.2	54.7	60.7	79.4	81.1	73.7	83.6	2.0	27.2	42.5	30.3
157	123.33	11	310	170	1.00	0.45	1.50	77.0	50.2	63.5	64.9	81.4	82.6	76.4	84.1	2.5	27.5	42.4	30.1
157	123.31	11	310	170	1.22	0.60	1.62	76.3	57.7	68.0	65.8	82.5	83.8	77.6	84.0	2.2	26.6	42.8	30.6

REAKTIVBEDINGUNGEN		S L E K T I V I T Ä T					ZUSAMMENSETZUNG DES FT-PRODUKTES														
KAT.	VERS.	DRUCK	TEMP.	F-GAS	CO/H ₂	OLEF.	C1	C2	C3	C4	C5+	I N M A S S E N P R O Z E N T									
NR.	HR.	BAR	GRU-C	I/H	F-GAS	R-GAS	OMS.	CH4	C2H4	C2H6	C3H8	C4H8	C4H10	C5+	C6/HM2						
190	122.44	11	320	44	0.62	26.4	11.2	10.7	12.6	9.5	56.1	12.5	7.8	2.8	10.3	2.1	7.6	1.7	55.1	33.9	
190	122.44	11	320	42	1.00	25.0	7.9	9.5	11.6	9.0	62.0	8.9	7.4	2.1	9.7	1.7	7.5	1.4	61.2	34.6	
190	122.37	11	320	41	1.22	23.3	6.7	8.7	10.7	8.4	65.5	7.6	6.8	1.8	9.0	1.5	7.1	1.3	64.8	34.3	
157	123.34	11	310	162	0.62	26.0	12.3	12.0	14.3	10.0	51.3	13.0	7.1	4.9	11.1	3.0	7.9	1.9	50.2	28.9	
157	123.33	11	310	170	1.00	26.1	10.4	11.1	13.6	9.5	55.4	11.7	7.0	4.1	10.8	2.6	7.7	1.7	54.4	32.9	
157	123.31	11	310	170	1.22	25.2	8.9	12.2	13.1	9.2	58.7	10.0	6.6	3.7	10.6	2.4	7.6	1.5	57.9	34.1	



In allen Fällen übertrifft der CO-Umsatz den H₂-Umsatz. Erwartungsgemäß ist der Unterschied beim wasserstoffreichsten Gas am größten. Mit ansteigendem CO/H₂-Verhältnis, d. h. mit zunehmendem CO-Gehalt im Frischgas, erhöht sich der Umsatz. Es werden langkettigere Verbindungen gebildet. Die C_{2/4}-Selektivität sinkt, so daß sich trotz steigender Olefingehalte in den Fraktionen auch die C_{2/4}-Olefinselektivität vermindert. Der Alpha-Anteil und der Iso-Anteil sind vom CO/H₂-Verhältnis nahezu unabhängig. Als Folge des höheren Gasumsatzes steigt trotz leicht sinkender C_{2/4}-Olefinselektivität die C_{2/4}-Olefinausbeute.

5.2.1.3 Die Raumgeschwindigkeit

Als Beispiele für den Einfluß der Raumgeschwindigkeit sind in der Tab. 5.3 und der Abb. 5.8 Ergebnisse der Versuche 36, 143 und 66 angeführt. Bei den Versuchen Nr. 36 und 66 wurde ein Festbettreaktor benutzt, beim Versuch Nr. 143 ein Flüssigphasereaktor. Die Katalysatoren wiesen Mn/Fe-Verhältnisse zwischen 91/9 und 64/35 auf. Auch Temperaturen und CO/H₂-Verhältnisse waren recht unterschiedlich. Trotz dieser sehr verschiedenen Bedingungen waren bei allen Versuchen die gleichen Tendenzen zu beobachten.

Erwartungsgemäß sinkt mit steigender Raumgeschwindigkeit und damit sich vermindender Verweilzeit der Umsatz. Bei den Selektivitäten ist die Raumgeschwindigkeit auf die C-Zahl-Verteilung praktisch ohne Einfluß. Die mittlere Kettenlänge bleibt konstant. Eine deutliche Zunahme ist jedoch beim Olefingehalt der Fraktionen zu beobachten. Als Folge dieser Zunahme erhöht sich die C_{2/4}-Olefinselektivität. Der Effekt ist am stärksten beim Versuch 36 mit dem wasserstoffreichsten und am schwächsten beim Versuch 66 mit dem wasserstoffärmsten Synthesegas. In allen Fällen ist der Einfluß auf die C₂-Fraktion am stärksten, so daß die C_{2/4}-Olefine äthylenreicher werden. Wie den Ergebnissen beim Buten zu entnehmen ist, werden die Doppelbindungen der Olefine endständiger. Auch hier ist der Einfluß beim Versuch 36 mit dem niedrigsten Buten-1-Gehalt am stärksten. Trotz steigender C_{2/4}-Olefinselektivität vermindert sich als Folge sinkender Gasumsätze die C_{2/4}-Olefinausbeute.

Tab. 5.3: Mn/Fe-Katalysatoren, Einfluß der Raumgeschwindigkeit
 Kat. Nr. 66, Mn/Fe = 91/9; Kat. Nr. 52, Mn/Fe = 64/36, Kat. Nr. 108, Mn/Fe = 74/26

KAT. NR.	REAKTIONSDRUCK	TEMP.	MG	CO/H2	CO/H2	R-GAS	F-GAS	U/S	U/S	CG	H2	CG+H2	CZ	C3	C4	C2/4	ALPHA-1SG	ANTEIL ANTEIL	C2H4	C3H6	C4H8	GEHALT	AN
66	36.34	11	300	115	0.66	3.17	1.08	68.1	53.5	67.2	5.3	61.1	61.7	49.8	35.6	1.0	4.9	47.4	47.7				
66	36.03	11	300	239	0.66	0.32	1.07	72.9	44.6	55.8	23.1	73.0	76.8	61.1	54.1	1.2	10.1	46.3	43.6				
66	36.75	11	300	383	0.66	0.46	0.99	56.9	37.8	45.4	29.7	76.6	78.8	64.4	51.5	1.2	12.7	46.2	41.1				
52	143.11	11	317	57	0.98	1.31	1.34	88.6	64.5	76.4	39.9	81.2	83.6	69.4	66.2	1.8	17.3	41.3	35.4				
52	143.10	11	317	164	1.00	0.38	1.35	85.9	63.1	74.5	46.2	84.0	85.9	73.3	72.7	1.6	18.5	46.2	35.0				
52	143.09	11	316	332	0.97	0.49	1.36	77.3	54.9	65.9	52.6	86.7	87.2	76.5	75.3	1.7	20.8	45.4	33.8				
108	66.32	11	270	225	1.27	0.30	1.64	93.5	72.6	84.3	60.1	88.5	90.1	80.9	85.0	1.1	21.3	44.4	34.3				
108	66.33	11	273	380	1.27	0.59	1.63	84.4	66.0	76.3	69.1	89.4	90.1	83.5	85.5	1.2	23.3	42.7	33.5				
108	66.34	11	270	1005	1.29	1.10	1.45	49.8	44.7	47.6	79.4	89.8	88.5	86.5	54.0	2.5	25.4	40.8	33.8				

KAT. NR.	REAKTIONSDRUCK	TEMP.	MG	CO/H2	CO/H2	R-GAS	F-GAS	U/S	U/S	CG	H2	CG+H2	CZ	C3	C4	C2/4	ALPHA-1SG	ANTEIL ANTEIL	C2H4	C3H6	C4H8	GEHALT	AN
66	36.74	11	300	115	0.66	26.4	21.8	13.9	27.5	18.6	25.1	23.8	1.2	12.5	12.0	8.0	12.0	5.5	24.2	25.2	33.7		
66	36.73	11	300	239	0.66	32.0	21.6	13.9	20.3	18.1	26.1	23.6	3.1	11.0	14.2	5.5	13.3	4.2	25.2	25.2	28.3		
66	36.75	11	300	383	0.66	33.0	22.6	14.1	19.5	17.2	26.2	24.8	4.0	10.2	14.6	4.7	13.0	3.6	25.2	25.2	28.3		
52	143.11	11	317	97	0.98	27.7	12.5	12.0	16.2	11.8	47.6	11.9	4.7	7.6	12.8	3.1	9.6	1.9	46.5	41.6			
52	143.10	11	317	164	1.00	20.4	11.5	11.6	15.6	11.5	49.8	12.9	5.2	6.5	12.8	2.6	9.7	1.6	48.0	41.7			
52	143.09	11	316	332	0.97	31.1	12.4	12.3	16.3	12.0	47.0	13.8	6.3	6.1	13.8	2.2	10.2	1.6	46.0	40.4			
108	66.32	11	270	225	1.27	26.5	8.1	9.5	13.5	10.2	58.6	9.1	5.6	4.0	11.6	1.6	9.1	1.0	57.4	45.5			
108	66.33	11	270	380	1.27	27.5	7.1	9.3	13.1	10.4	59.6	8.6	6.3	3.0	11.6	1.4	9.2	1.0	58.8	42.2			
108	66.34	11	270	1005	1.29	29.2	7.7	9.3	13.3	11.2	58.5	8.7	7.3	2.0	11.8	1.4	9.7	1.3	57.8	20.0			

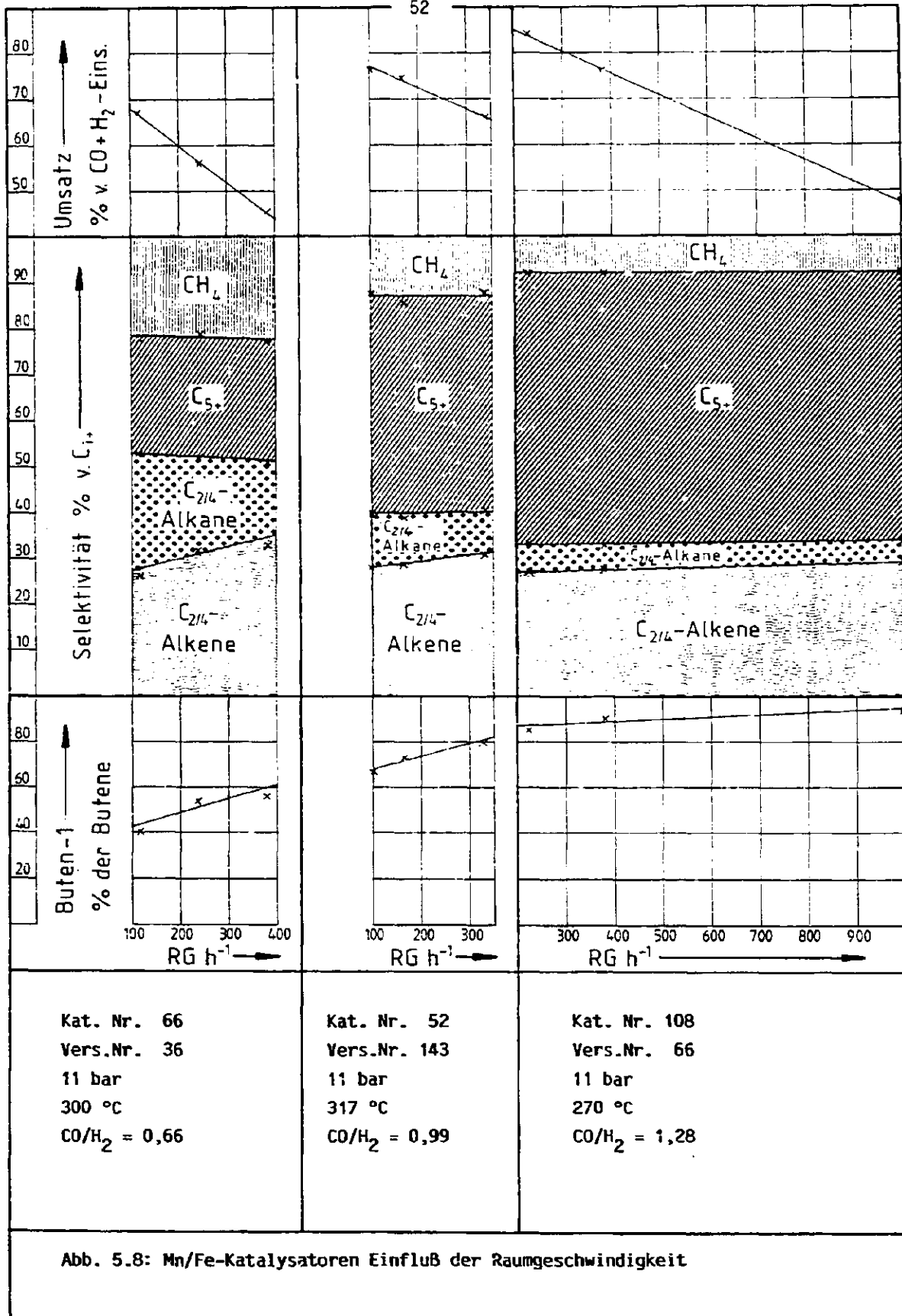


Abb. 5.8: Mn/Fe-Katalysatoren Einfluß der Raumgeschwindigkeit

5.2.1.4 Der Reaktionsdruck

Beim Versuchslauf 61, der im Festbettreaktor durchgeführt wurde, ist die Reaktion bei unterschiedlichen Drücken durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind in der Tab. 5.4 und der Abb. 5.9 dargestellt. Sie beziehen sich auf drei verschiedene CO/H_2 -Verhältnisse im Frischgas bei jeweils 11 und 21 bar. Die Raumgeschwindigkeiten wurden so gewählt, daß das Produkt aus Druck und Raumgeschwindigkeit und damit die Verweilzeit etwa konstant war.

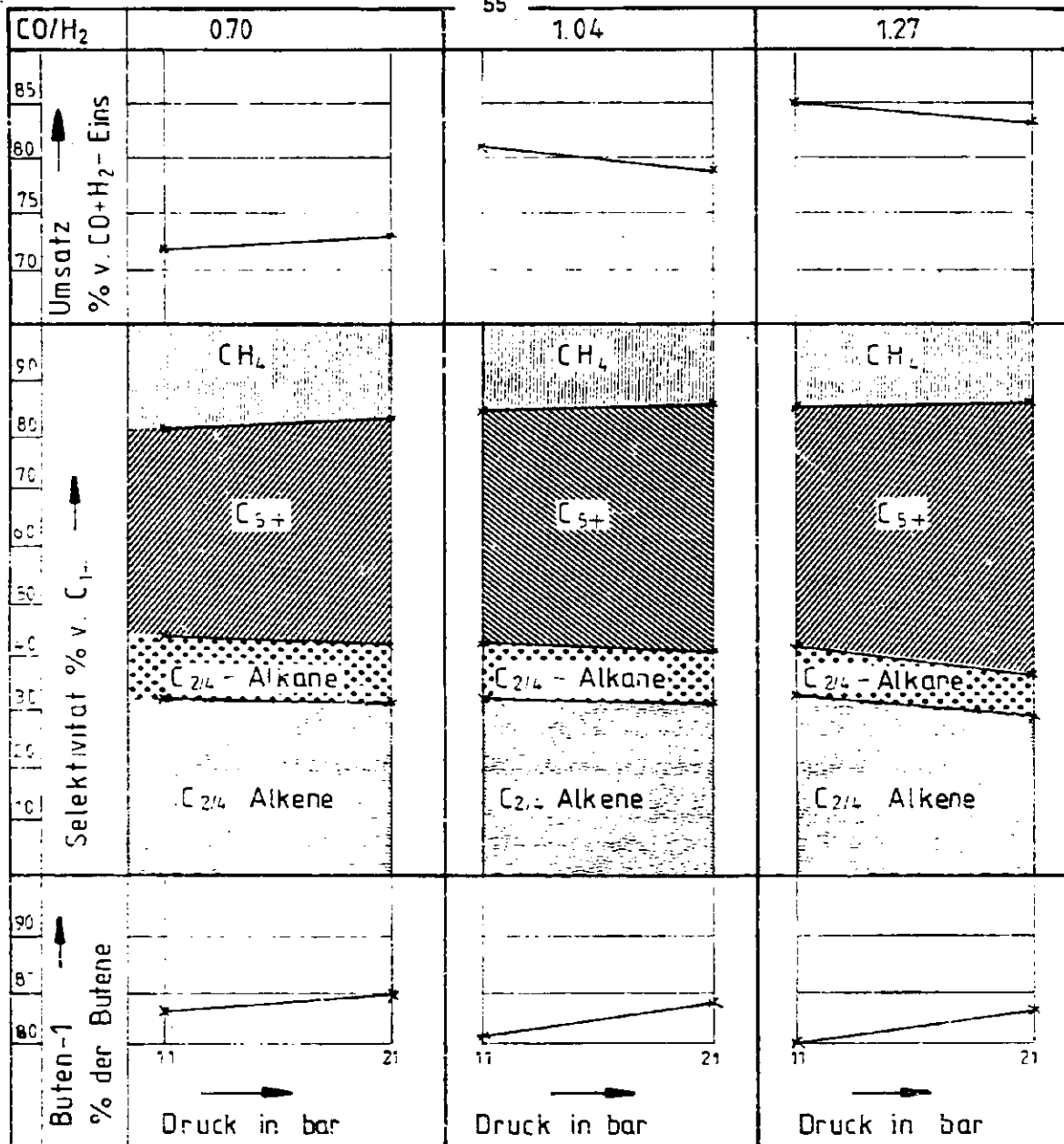
Bei konstanter Verweilzeit sind Umsätze praktisch vom Druck unabhängig. In einem Fall erfolgt ein leichter Anstieg, in zwei Fällen ein leichter Abfall jeweils um wenige Prozent. Mit zunehmendem Druck wächst die mittlere Kettenlänge - Anstieg der C_{5+} -Selektivität -, der Olefingehalt geht geringfügig zurück, die Endständigkeit der Olefindoppelbindungen erhöht sich, die $\text{C}_{2/4}$ -Olefinselektivität und die $\text{C}_{2/4}$ -Olefinausbeute sinken.

Tab. 5.4: Mn/Fe-Katalysatoren, Einfluß des Druckes

Kat. Nr. 99, Mn/Fe = 88/12, 1 % K₂O

KAT. NR.	VERS. DRUCK	TEMP. °C	RG	CO/H ₂	CO/H ₁	% R-GAS	UMS	CD	H ₂	CO+H ₂	GASUMSATZ	DER FRAKTIONEN	GEHALTE	C ₄ - FRAKTION	C _{2/4} - OLEFINE	GEHALT AN	
99	61.13	11	320	438	0.70	0.11	1.14	93.2	56.9	71.0	57.3	82.4	83.5	75.5	82.7	1.6	22.1
99	61.14	21	320	476	0.70	0.11	1.12	93.6	58.0	72.6	57.1	81.2	81.0	74.6	84.6	2.0	21.7
99	61.11	11	320	446	1.04	0.22	1.43	93.4	68.8	81.4	61.0	84.0	86.0	78.7	81.4	1.2	21.2
99	61.12	21	320	429	1.04	0.27	1.48	91.3	65.6	78.0	57.0	83.1	84.0	76.6	83.7	1.5	20.2
99	61.12	11	320	491	1.27	0.37	1.59	92.9	75.3	85.2	60.9	85.4	86.0	79.3	79.8	1.1	20.5
99	61.16	21	320	568	1.27	0.47	1.61	90.0	72.7	82.5	56.9	83.4	84.4	76.7	83.1	1.2	19.7

KAT. NR.	VERS. DRUCK	TEMP. °C	RG	CO/H ₂	CO/H ₁	% F-GAS	UMS	CD	H ₂	CO+H ₂	SELEKTIVITÄT	ZUSAMMENSETZUNG	DES FT-PRODUKTES	C _{2/4} - OLEF.	G _{7/10}	
99 <th>61.13</th> <th>11</th> <th>320 <th>438</th> <th>0.70</th> <th>0.11</th> <th>1.14</th> <th>93.2</th> <th>56.9</th> <th>71.0</th> <th>19.0</th> <th>7.1</th> <th>5.7</th> <th>14.2</th> <th>3.2</th> <th>10.9</th> </th>	61.13	11	320 <th>438</th> <th>0.70</th> <th>0.11</th> <th>1.14</th> <th>93.2</th> <th>56.9</th> <th>71.0</th> <th>19.0</th> <th>7.1</th> <th>5.7</th> <th>14.2</th> <th>3.2</th> <th>10.9</th>	438	0.70	0.11	1.14	93.2	56.9	71.0	19.0	7.1	5.7	14.2	3.2	10.9
99	61.14	21	320	476	0.70	0.11 <td>1.12</td> <td>93.6</td> <td>58.0</td> <td>72.6</td> <td>18.4</td> <td>6.6</td> <td>5.3</td> <td>13.3</td> <td>3.2</td> <td>10.7</td>	1.12	93.6	58.0	72.6	18.4	6.6	5.3	13.3	3.2	10.7
99	61.11	11	320	446	1.04	0.22	1.43	93.4	68.8	81.4	16.5	6.0	4.7	14.1	2.7	11.2
99	61.12	21	320	429	1.04	0.27	1.48	91.3	65.6	78.0	15.5	6.1	4.8	13.3	2.8	10.9
99	61.12	11	320	491	1.27	0.37	1.59	92.9	75.3	85.2	15.4	6.5	4.5	14.0	2.5	11.2
99	61.16	21	320	568	1.27	0.47	1.61	90.0	72.7	82.5	13.9	5.6	4.5	12.8	2.7	9.9



Kat. Nr. 99

Vers.Nr. 61

320 °C

konstante Verweilzeit

Abb. 5.9: Mn/Fe-Katalysatoren Einfluß des Druckes

5.2.2 Der Einfluß des Reaktortyps

Mit dem Katalysator Nr. 86 wurde die Synthese beim Versuchslauf 52 im Festbettreaktor und beim Versuchslauf 145 im Flüssigphasereaktor durchgeführt. Bei beiden Versuchen waren Druck und CO/H_2 -Verhältnis gleich. Im Festbettreaktor war die Raumgeschwindigkeit höher. Die Tab. 5.5 und die Abb. 5.10 zeigen die Ergebnisse, die im Temperaturbereich von 270 bis 390 °C erhalten wurden.

Trotz höherer Raumgeschwindigkeit übertrifft der Umsatz im Festbettreaktor den im Flüssigphasereaktor. Dabei ist jedoch zu beachten, daß der Festbettreaktor eine wesentlich höhere Katalysatorkonzentration aufweist. Vermutlich als Folge der isothermeren Reaktionsführung wird im Flüssigphasereaktor ein größerer C_{5+} -Anteil gebildet. Während sich der $\text{C}_{2/4}$ -Olefinanteil im Festbettreaktor mit der Temperatur vermindert, bleibt er im Flüssigphasereaktor konstant. Im Flüssigphasereaktor weisen die Butene einen höheren Alpha-Olefingehalt auf. Die Doppelbindungsisomerisierung ist reduziert. Die $\text{C}_{2/4}$ -Olefinausbeute durchläuft im Festbett ein Maximum bei etwa 290 °C, während sie im Flüssigphasereaktor bis 320 °C ansteigt. Aufgrund des höheren Gesamtumsatzes wird im Festbettreaktor eine höhere $\text{C}_{2/4}$ -Olefinausbeute als im Flüssigphasereaktor erreicht.

Tab. 5.5: Mn/Fe-Katalysatoren, Einfluß des Reaktortyps

Kat. Nr. 86, Mn/Fe = 83/17; V. Nr. 52 im Festbettreaktor; V. Nr. 145 im Flüssigphasenreaktor

KAT. NR.	VERS. DRUCK BAR	TEMP. GRD.C	RG	CO/H ₂	CO ₂	GASUMSATZ			GASUMSATZ			GLEFLIN - GEHALT			FRAKTIONEN			ALPHA - JSC -			C ₂ /4 - CLEFINE						
						1/H	F-GAS	U _M	U _M	R-GAS	U _M	U _M	U _M	U _M	U _M	U _M	U _M	U _M	U _M	U _M	U _M	U _M	U _M	U _M	U _M	U _M	U _M
86	52.01	11	270	153	1.03	1.36	71.6	55.1	63.5	68.9	88.4	88.0	82.8	83.9	1.4	23.2	42.7	34.2	0.5	20.3	44.3	35.5	0.5	19.7	46.6	33.7	
86	52.03	11	280	236	1.02	1.55	79.2	60.9	70.2	59.0	81.4	89.1	80.1	77.8	0.5	19.7	46.6	33.7	0.5	20.3	44.3	35.5	0.5	19.7	46.6	33.7	
86	52.04	11	290	236	1.08	1.40	1.45	63.6	75.4	47.0	88.8	87.7	73.9	68.2	0.5	19.7	46.6	33.7	0.5	20.3	44.3	35.5	0.5	19.7	46.6	33.7	
86	52.05	11	300	235	1.09	1.38	86.7	68.1	77.7	31.1	75.4	75.2	62.5	58.4	1.3	15.8	50.1	33.2	1.3	15.7	51.1	33.2	1.3	15.7	51.1	33.2	
86	52.06	11	310	230	1.09	1.39	80.5	68.4	78.8	26.1	70.2	74.9	56.6	51.8	2.4	16.0	52.2	31.8	2.4	16.0	52.2	31.8	2.4	16.0	52.2	31.8	
86	52.10	11	320	204	1.09	1.26	1.33	90.6	72.4	81.8	73.2	65.4	70.5	51.4	1.0	22.6	63.2	34.2	1.0	20.7	46.4	34.9	1.0	20.7	46.4	34.9	
86	145.01	11	271	155	1.00	1.78	1.33	53.8	40.6	47.2	67.3	89.2	89.5	82.2	50.6	1.0	22.6	63.2	34.2	1.0	20.7	46.4	34.9	1.0	20.7	46.4	34.9
86	145.02	11	280	151	0.99	1.63	1.34	67.5	45.3	58.3	61.4	88.7	89.6	81.5	81.1	1.0	22.6	63.2	34.2	1.0	20.7	46.4	34.9	1.0	20.7	46.4	34.9
86	145.03	11	290	146	0.99	1.54	1.35	74.8	54.5	64.6	49.7	86.4	86.3	71.0	75.6	1.0	22.6	63.2	34.2	1.0	20.7	46.4	34.9	1.0	20.7	46.4	34.9
86	145.04	11	302	146	0.99	1.45	1.33	61.5	59.8	70.5	30.4	79.2	83.0	66.5	62.8	1.1	13.0	50.7	36.3	1.1	13.0	50.7	36.3	1.1	12.9	50.7	36.3
86	145.08	11	309	125	1.00	1.44	1.45	60.4	55.5	67.9	27.6	76.9	81.3	63.5	60.9	1.3	12.9	50.7	36.3	1.3	12.9	50.7	36.3	1.3	12.9	50.7	36.3
86	145.09	11	318	118	1.00	1.42	1.44	83.0	58.5	70.8	21.2	72.8	78.0	57.1	56.0	1.4	12.3	53.1	34.7	1.4	12.3	53.1	34.7	1.4	12.3	53.1	34.7

KAT. NR.	VERS. DRUCK BAR	TEMP. GRD.C	RG	CO/H ₂	CO ₂	SELEKTIVITÄT			ZUSAMMENSETZUNG DES FI-PRODUNTES			IN KASERNPROJEKT			C ₂ /4 - CLEFINE											
						GLEF.	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅₊	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅₊	G ₁	G ₂	G ₃	G ₄						
86	52.01	11	270	153	1.03	28.8	0.8	9.7	13.9	11.2	56.5	9.9	6.5	3.2	12.1	1.7	9.7	1.4	55.7	36.6	1.4	55.7	36.6	1.4	55.7	36.6
86	52.03	11	280	236	1.02	33.8	10.1	11.6	17.1	13.5	47.7	11.3	6.7	5.0	14.7	2.2	11.8	1.5	46.9	47.3	1.5	46.9	47.3	1.5	46.9	47.3
86	52.04	11	290	236	1.08	31.3	12.2	13.1	17.2	12.0	45.5	13.6	6.0	7.2	14.7	2.7	10.3	1.5	44.5	46.4	1.5	44.5	46.4	1.5	44.5	46.4
86	52.05	11	300	235	1.09	27.8	18.3	14.1	18.4	12.0	37.2	20.2	4.2	10.0	13.6	4.5	9.1	2.5	36.0	41.4	2.5	36.0	41.4	2.5	36.0	41.4
86	52.06	11	310	230	1.09	26.4	22.2	15.7	19.3	11.7	31.1	24.3	4.0	11.9	12.9	5.7	8.4	2.9	29.9	39.3	2.9	29.9	39.3	2.9	29.9	39.3
86	52.10	11	320	204	1.09	25.0	26.2	17.2	19.9	11.3	25.4	28.4	3.8	13.5	12.4	6.9	7.5	3.3	24.3	37.9	3.3	24.3	37.9	3.3	24.3	37.9
86	145.01	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	1.1	58.9	26.2	1.1	58.9	26.2
86	145.02	11	280	151	0.99	27.8	7.6	9.4	13.9	10.8	58.3	8.6	5.7	3.4	12.1	1.6	9.6	1.1	57.5	31.6	1.1	57.5	31.6	1.1	57.5	31.6
86	145.03	11	290	146	0.99	27.2	8.7	9.7	14.7	11.0	55.9	9.8	4.7	5.1	12.5	2.1	9.5	1.3	55.1	35.1	1.3	55.1	35.1	1.3	55.1	35.1
86	145.04	11	302	146	0.99	25.6	11.9	10.9	16.3	11.3	49.6	13.2	3.2	7.7	12.6	3.5	9.1	1.9	48.5	48.5	1.9	48.5	48.5	1.9	48.5	48.5
86	145.08	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	27.3	2.4	37.9	27.3	2.4	37.9	27.3
86	145.09	11	318	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	2.8	25.0	38.4	2.8	25.0	38.4

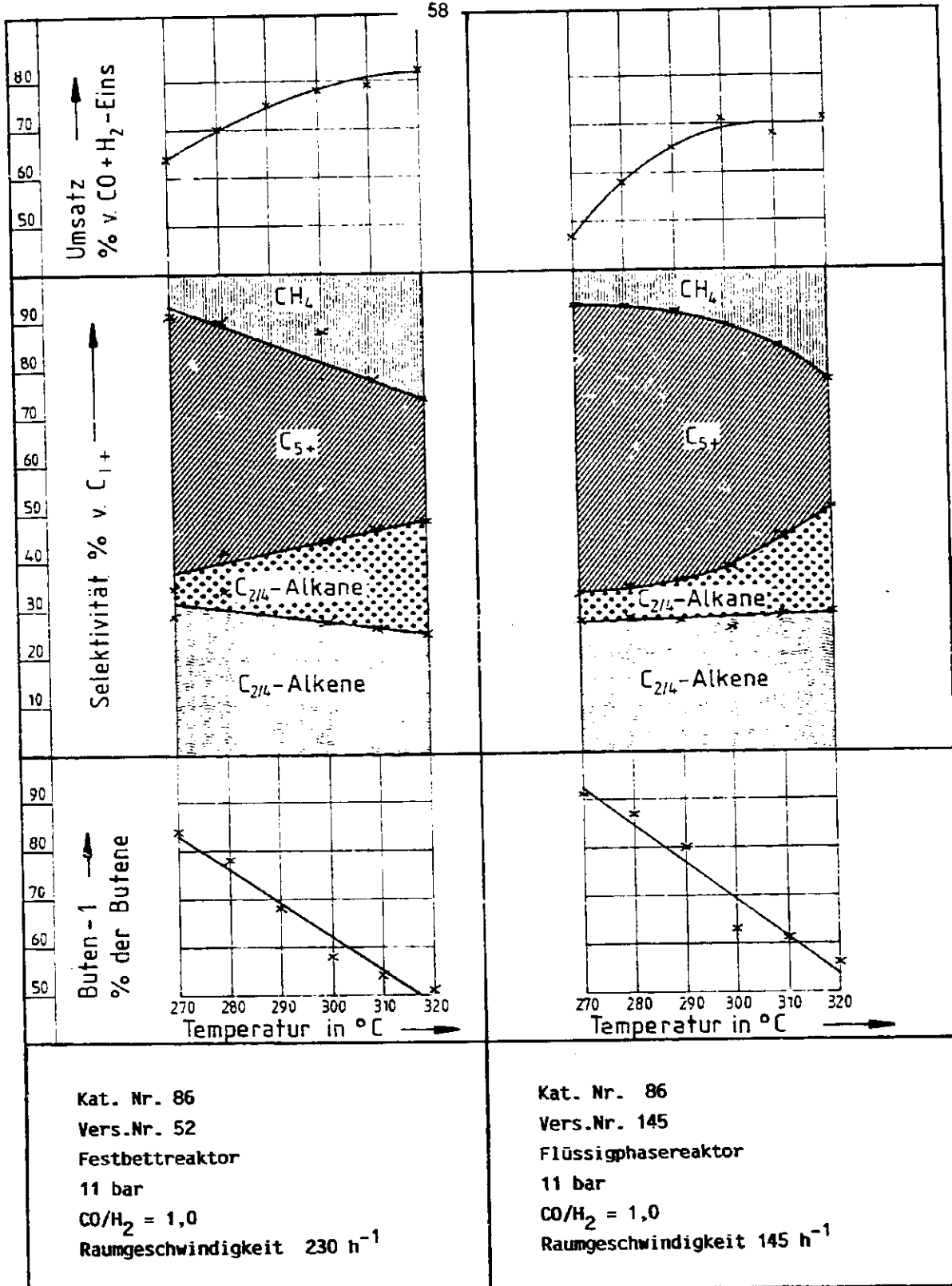


Abb. 5.10: Mn/Fe-Katalysatoren Einfluß des Reaktortyps

5.2.3 Der Einfluß der Aktivierungsbedingungen

Der Katalysator wurde im Reaktor durch Reduktion in die aktive Form überführt. Im Normalfall ist bei 285 °C zunächst Kohlenoxid und danach Wasserstoff mit nur geringem Überdruck durch den Reaktor geleitet worden. In Sonderfällen erfolgte die Aktivierung bei höherer Temperatur nur mit Wasserstoff, um den Einfluß der Aktivierungsart auf Umsatz und Palette zu beobachten. Die Tab. 5.6 und die Abb. 5.11 zeigen den Vergleich für den Festbettreaktor und die Tab. 5.7 sowie die Abb. 5.12 für den Flüssigphasereaktor. Bei all diesen Versuchen wurde der gleiche Fällungskatalysator Nr. 86 benutzt und das CO/H₂-Verhältnis im Synthesegas lag bei etwa 1,0. Die Temperatur wurde zwischen 270 und 320 °C variiert. Im Festbettreaktor wurde der Katalysator beim Versuchslauf 52 mit CO und H₂ bei 285 °C, beim Versuchslauf 55 nur mit H₂ bei 360 °C, aktiviert. Die Raumgeschwindigkeiten waren etwa gleich. Bei dem nur mit H₂ aktivierten Katalysator ist der Umsatz zunächst geringer, bei höheren Temperaturen verschwindet der Unterschied. Die C-Zahl-Verteilung im Produkt ist sehr ähnlich. Trotz zunehmender C_{2/4}-Selektivität geht beim Versuch 52 die C_{2/4}-Olefinselektivität leicht zurück, während sie beim Versuch 55 konstant bleibt. Mit steigender Temperatur geht insbesondere der Äthylengehalt der C₂-Fraktion zurück, wobei der Äthylengehalt beim Versuch 55 niedriger als beim Versuch 52 ist. Die Doppelbindungsisomerisierung ist beim Versuch 52 geringer als beim Versuch 55. Bis 290 °C werden beim Versuch 52, danach beim Versuch 55 höhere C_{2/4}-Olefinausbeuten erzielt.

Im Flüssigphasereaktor wurde der Katalysator beim Versuch 145 mit CO und H₂ bei 285 °C, beim Versuch 146 nur mit Wasserstoff jedoch bei 325 °C aktiviert. Auch im Flüssigphasereaktor ist der nur mit Wasserstoff aktivierte Katalysator zunächst weniger aktiv. Bei höheren Temperaturen findet eine Angleichung statt. Zu beachten ist dabei, daß bei Versuch 146 die Raumgeschwindigkeit höher ist. Die Selektivitäten sind sehr ähnlich. Bei Versuch 145 sind oberhalb von 300 °C die Produktpaletten kurzkettiger. Die Olefingehalte der C₂ bis C₄-Fraktionen unterschieden sich bei beiden Versuchen kaum. Ebenso war der Alpha-Olefin-Gehalt der Butene etwa gleich. Trotz etwa gleich großer C_{2/4}-Alken-Selektivität war auf Grund des höheren Umsatzes die C_{2/4}-Olefinausbeute beim Versuch 145 etwas höher.