

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

Vers.Nr. 123

11 bar

340 °C

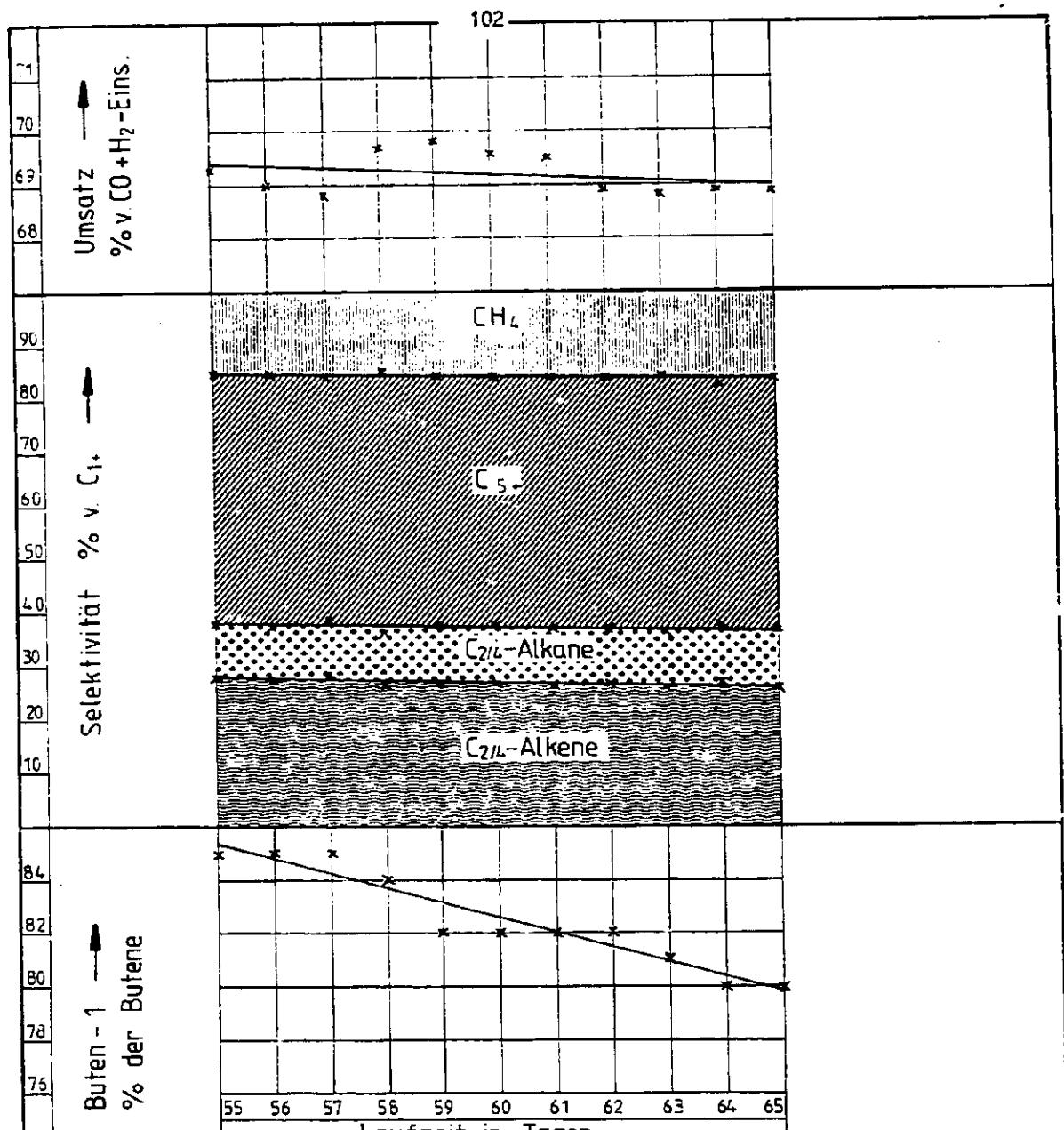
CO/H<sub>2</sub> = 0,6

Raumgeschwindigkeit 170 h<sup>-1</sup>

Abb. 5.27: Mn-Fe-Katalysatoren Standfestigkeit

Tab. 5.20: Mn/Fe-Katalysatoren, Standfestigkeit  
Kat. Nr. 190, Mn/Fe = 89/11, 1,6 % K<sub>2</sub>O

REAKTIONSBERINGEN				GASUMSATZ				OLEFIN - GEHALTE				C4 - FRAKTION				C2/H - ULLFINE							
KAT.	VERS.	DRUCK	TEMP.	CO/H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub>	% VOM EINSATZ	% DER FRAKTIONEN	% ALPHA-	% ISO-	% C4	% C2/H	% C2/A	% ANTEIL ANTEIL	C2/H	C3/H	C4/H	C4/H				
#	NR.	NR.	NR.	BAR	G/H <sub>2</sub>	C/H <sub>2</sub>	F-GAS	R-GAS	UHS.	CO	H <sub>2</sub>	CO+H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> /H	C <sub>3</sub> /H	C <sub>4</sub> /H	C <sub>4</sub> /H				
#	190	122,55	11	350	41	0,61	*	0,09	1,02	93,4	54,9	69,3	*	69,2	76,4	76,1	73,9	*	85,3	2,9			
#	190	122,56	11	350	42	0,61	*	0,09	1,03	93,1	54,5	69,0	*	69,3	76,3	76,2	75,9	*	84,9	2,9			
#	190	122,57	11	350	41	0,61	*	0,09	1,03	93,0	54,3	60,8	*	69,3	76,2	75,8	73,8	*	84,7	2,9			
#	190	122,58	11	350	44	0,61	*	0,09	0,98	93,3	55,9	69,7	*	68,7	75,8	75,3	73,3	*	84,3	2,9			
#	190	122,59	11	350	44	0,60	*	0,09	0,96	93,1	56,2	69,0	*	67,0	74,8	74,0	72,0	*	81,9	3,0			
#	190	122,60	11	350	44	0,60	*	0,09	0,96	93,1	56,2	69,0	*	67,0	74,5	73,9	71,9	*	81,9	3,0			
#	190	122,61	11	350	44	0,61	*	0,09	0,96	93,1	56,0	69,0	*	67,0	74,5	73,9	71,9	*	81,9	3,0			
#	190	122,61	11	350	44	0,60	*	0,09	0,97	93,0	55,8	69,5	*	66,6	74,2	73,5	71,5	*	81,9	3,0			
#	190	122,62	11	350	45	0,60	*	0,09	0,99	92,7	55,0	68,9	*	66,6	74,3	73,6	71,6	*	81,8	3,0			
#	190	122,63	12	350	44	0,60	*	0,09	1,00	92,9	54,6	68,0	*	66,0	74,1	73,4	71,3	*	81,2	3,0			
#	190	122,64	11	350	44	0,59	*	0,09	0,99	93,1	54,9	68,9	*	66,7	73,4	72,7	70,4	*	80,0	3,0			
#	190	122,65	11	350	44	0,59	*	0,09	0,97	92,9	55,1	68,9	*	65,0	74,3	73,7	71,2	*	80,2	2,8			
																			2,9				
REAKTIONSDURCHGANG				SELEKTIVITÄT				ZUSAMMENSETZUNG DES FT-PRODUKTES				C2/H				C2/H							
KAT.	VERS.	DRUCK	TEMP.	CO/H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub>	% VON	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>1</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</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>	GRAM		
#	NR.	NR.	NR.	BAR	G/H <sub>2</sub>	C/H <sub>2</sub>	F-GAS	CO/H <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>1</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</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>	GRAM		
#	150	122,55	11	350	41	0,61	*	28,1	15,4	12,5	14,6	10,9	46,6	4	17,1	8,4	4,0	10,8	3,5	0,1	2,6	45,5	28,0
#	190	122,56	11	350	42	0,61	*	27,0	15,4	12,4	14,4	10,8	47,1	*	17,1	8,3	3,9	10,7	3,5	0,1	2,6	45,5	27,3
#	190	122,57	11	350	41	0,61	*	28,3	15,8	12,6	14,7	11,0	45,8	*	17,5	6,5	4,0	10,9	3,6	0,1	2,7	44,8	37,9
#	190	122,58	11	350	44	0,61	*	26,3	14,9	11,8	13,7	10,3	49,3	*	16,5	7,9	4,2	10,4	3,7	0,1	2,6	48,2	35,7
#	190	122,59	11	350	44	0,60	*	26,9	15,9	12,3	14,3	10,8	46,7	*	17,6	8,0	4,2	10,4	3,7	0,1	2,6	45,6	36,4
#	190	122,60	11	350	44	0,60	*	26,8	16,1	12,2	14,3	10,7	47,7	*	17,0	7,9	4,2	10,3	3,7	0,1	2,6	45,6	36,2
#	190	122,61	11	350	44	0,60	*	26,3	16,0	12,1	14,1	10,5	47,2	*	17,8	7,8	4,2	10,2	3,7	0,1	2,6	46,1	35,4
#	190	122,62	11	350	45	0,60	*	26,5	16,1	12,0	14,2	10,7	46,9	*	17,9	7,0	4,2	10,2	3,7	0,1	2,6	45,8	35,4
#	190	122,63	12	350	44	0,60	*	25,9	16,1	11,8	14,5	10,6	47,5	*	17,8	7,6	4,2	10,0	3,7	0,1	2,6	46,4	36,6
#	190	122,63	11	350	44	0,59	*	27,7	17,3	12,4	14,9	11,3	44,1	*	19,2	7,0	4,5	10,6	4,0	1,9	3,1	42,9	36,2
#	190	122,64	11	350	44	0,59	*	26,1	16,2	11,6	14,2	10,0	47,1	*	19,0	7,3	4,2	10,2	3,7	0,1	2,6	46,0	34,9



Kat. Nr. 190 Mn/Fe = 89/11; 1,6 % K<sub>2</sub>O

Vers.Nr. 122

11 bar

350 °C

CO/H<sub>2</sub> = 0,60

Raumgeschwindigkeit 44 h<sup>-1</sup>

Abb. 5.28: Mn/Fe-Katalysatoren Standfestigkeit

### 5.2.12.2 Standfestigkeit bei kohlenoxidreichen Gasen

Beim Versuch Nr. 121 wurde der Katalysator Nr. 158 eingesetzt. Er enthielt Mn und Fe im Verhältnis 89/11, 2 %  $K_2O$  und 2 % Silber. Hierbei wurden die Bedingungen vom 17. bis zum 27. Fahrtag nicht geändert. Bei einem Druck von 11 bar, einer Temperatur von 340 °C und einer Raumgeschwindigkeit von  $90\text{ h}^{-1}$  wies das Frischgas ein  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis von 1,0 auf. Die erzielten Umsätze und Paletten können der Tab. 5.21 und der Abb. 5.29 entnommen werden. Der Umsatz stieg anfangs von 72 auf 78 % und fiel dann langsam auf 76 % ab. In der Produktpalette war während der Fahrperiode eine geringfügige Verkürzung der Kettenlänge zu beobachten. Der  $C_{5+}$ -Anteil ging von 50 auf 55 % zurück. Die  $C_{2/4}$ -Olefinselektivität stieg als Folge dieser Verkürzung um etwa 1 % an, obwohl die Olefingehalte dieser Fraktionen sich verminderten. Der Buten-1-Gehalt sank von 91 auf 88 %.

Beim Versuch Nr. 120 wurde der Katalysator Nr. 193 erprobt, der ein Mn/Fe-Verhältnis von 90/10 und einen Kaliumgehalt von 2 % aufwies. Konstante Bedingungen herrschten vom 26. bis zum 34. Fahrtag. Der Druck betrug 11 bar, die Temperatur 290 °C, die Raumgeschwindigkeit ca.  $140\text{ h}^{-1}$  und das  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis 1,26. Das Synthesegas war sehr kohlenoxidreich.

Die Ergebnisse zeigen die Tab. 5.22 und die Abb. 5.30. Während des Untersuchungszeitraumes steigt der Umsatz zunächst um 10 % an, um danach etwa 5 % abzufallen. Die Produktpalette wird wiederum etwas kurzkettiger. Auch die  $C_{2/4}$ -Olefinselektivität steigt an. Der Olefingehalt der Fraktion ist unverändert. Auch die Endständigkeit der Doppelbindungen in den Butenen nimmt um einige Prozent zu.

Die Versuche zeigen, daß trotz extremer Bedingungen die Standfestigkeit der Katalysatoren im Untersuchungszeitraum gut war.

Tab. 5.21: Mn/Fe-Katalysatoren, Standfestigkeit  
Kat. Nr. 158, Mn/Fe = 89/11, 2 % Ag, 2 % K<sub>2</sub>O

REAKTIONSBEDINGUNGEN				GASUMSATZ				OLEFIN - GEHALTE				C4 - FRAKTION										
KAT.	VERS.	DRUCK	KG	CO/H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub>	X VOM EINSATZ	C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> /4	ISO-	GEHALT	AN							
NR.	NR.	BAR	GRU.C	1/M	F-GAS	UWS	% CO	H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	ANTEIL	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>							
* 158	121.17	11	340	93	1.01	*	0.35	1.42	*	85.3	58.1	71.4	*	77.9	87.9	91.5						
* 158	121.13	11	340	90	1.01	*	0.31	1.43	*	86.8	59.1	72.8	*	77.5	87.4	90.9						
* 158	121.11	11	340	91	1.01	*	0.24	1.38	*	91.3	64.3	77.6	*	75.8	85.6	85.6						
* 158	121.2	11	340	94	1.01	*	0.23	1.38	*	91.6	64.8	78.0	*	75.5	85.6	85.6						
* 158	121.21	11	340	94	1.01	*	0.23	1.36	*	91.6	65.9	78.4	*	74.9	85.4	82.4						
* 158	121.22	11	340	95	1.01	*	0.22	1.38	*	92.1	65.1	78.5	*	74.3	85.0	84.8						
* 158	121.23	11	340	89	1.02	*	0.25	1.39	*	90.8	64.6	77.6	*	74.6	84.3	81.6						
* 158	121.24	11	340	89	1.02	*	0.26	1.42	*	89.7	61.6	75.6	*	74.9	84.0	83.8						
* 158	121.25	11	340	90	1.02	*	0.27	1.40	*	90.0	63.2	76.5	*	74.4	83.6	83.5						
* 158	121.26	11	340	89	1.02	*	0.26	1.42	*	90.2	63.1	76.6	*	73.9	83.2	83.4						
* 158	121.27	11	340	89	1.02	*	0.28	1.46	*	89.2	61.1	75.1	*	73.9	83.0	83.1						
* 158	121.27	11	340	89	1.02	*	0.28	1.46	*	89.2	61.1	75.1	*	73.9	83.0	83.1						
SELEKTIVITÄT				ZUSAMMENSETZUNG DES FT-PRODUKTES				C2/4-				C2/4-										
KAT.	VERS.	DRUCK	KG	CO/H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub>	X VON C1*	C <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> /E	N <sub>T</sub>	OLEF.								
NR.	NR.	NR.	GRU.C	1/M	F-GAS	UWS	OLEF.	CL	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</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>	G/NM2					
* 158	121.17	11	340	93	1.01	*	25.9	9.7	8.8	11.9	9.8	59.8	*	10.9	6.7	2.0	10.3	1.5	0.4	1.2	58.9	37.2
* 158	121.19	11	340	90	1.01	*	26.2	9.7	8.9	12.1	10.1	59.3	*	10.9	6.8	2.1	10.4	1.6	0.5	1.3	58.4	38.1
* 158	121.20	11	340	91	1.01	*	25.7	10.0	8.6	12.2	10.1	59.1	*	11.2	6.4	2.2	10.3	1.8	0.5	1.5	58.2	39.8
* 158	121.21	11	340	94	1.01	*	25.5	10.1	8.6	12.2	10.0	59.0	*	11.4	6.4	2.2	10.3	1.8	0.4	1.5	58.1	39.7
* 158	121.21	11	340	94	1.01	*	25.5	10.2	8.7	12.3	10.0	58.8	*	11.5	6.4	2.3	10.3	1.8	0.4	1.5	57.9	39.9
* 158	121.22	11	340	95	1.01	*	25.1	9.9	8.6	12.2	9.9	59.5	*	11.1	6.2	2.3	10.1	1.9	0.2	1.5	58.6	39.2
* 158	121.23	11	340	89	1.02	*	26.2	10.3	9.0	12.8	10.4	57.5	*	11.5	6.6	2.4	10.5	2.1	0.6	1.7	56.6	40.6
* 158	121.24	11	340	89	1.02	*	26.4	10.5	9.1	12.6	10.3	57.5	*	11.7	6.7	2.4	10.4	2.1	0.4	1.7	56.6	39.1
* 158	121.25	11	340	90	1.02	*	26.0	10.3	9.1	12.7	10.3	57.5	*	11.6	6.7	2.4	10.4	2.1	0.4	1.7	56.6	39.6
* 158	121.26	11	340	89	1.02	*	27.5	10.9	9.6	13.5	11.0	55.0	*	12.2	7.0	2.6	11.0	2.3	0.6	1.8	54.1	41.8
* 158	121.27	11	340	89	1.02	*	27.5	10.9	9.8	13.5	10.9	54.9	*	12.2	7.1	2.7	10.9	2.3	0.8	1.9	54.0	41.0

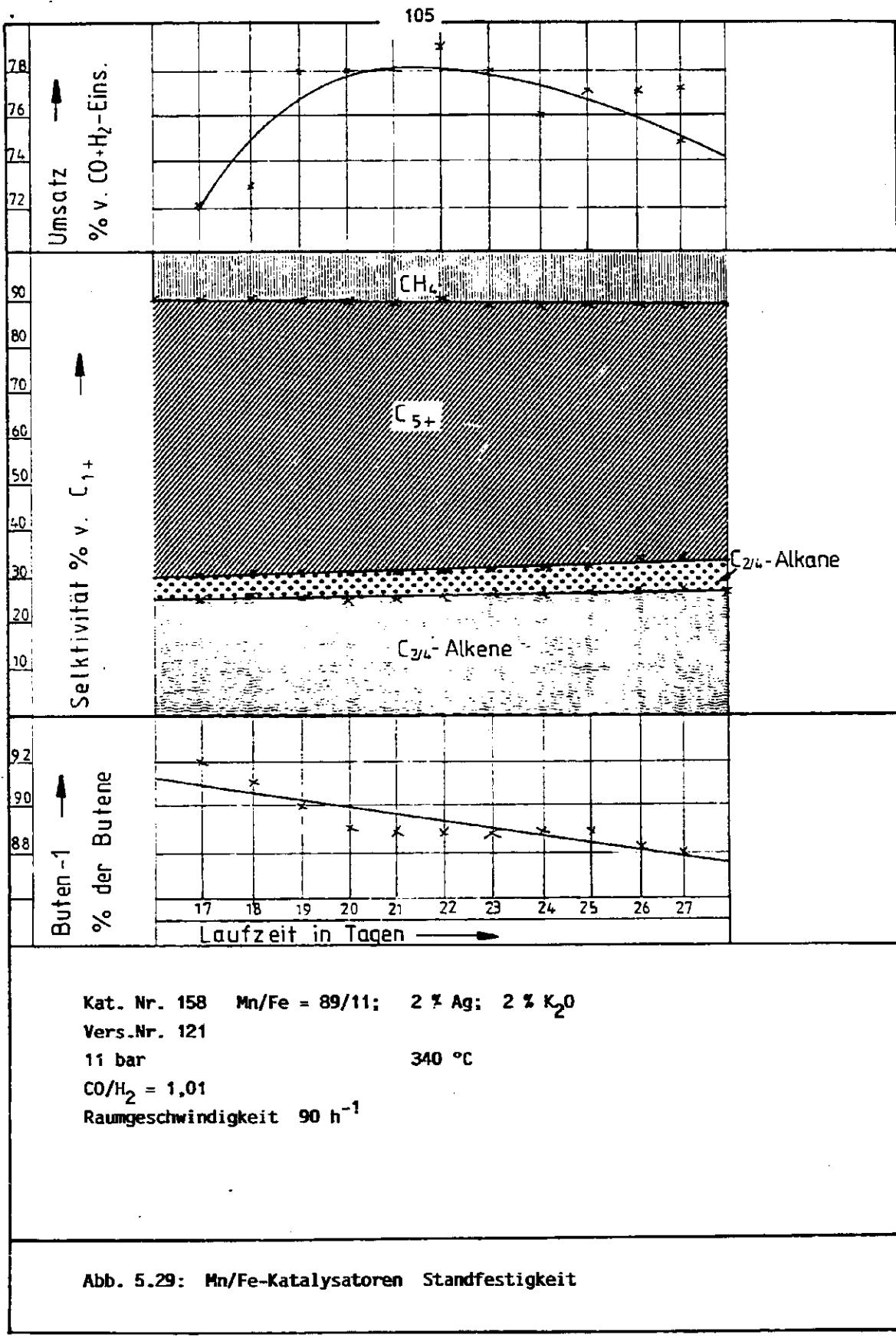
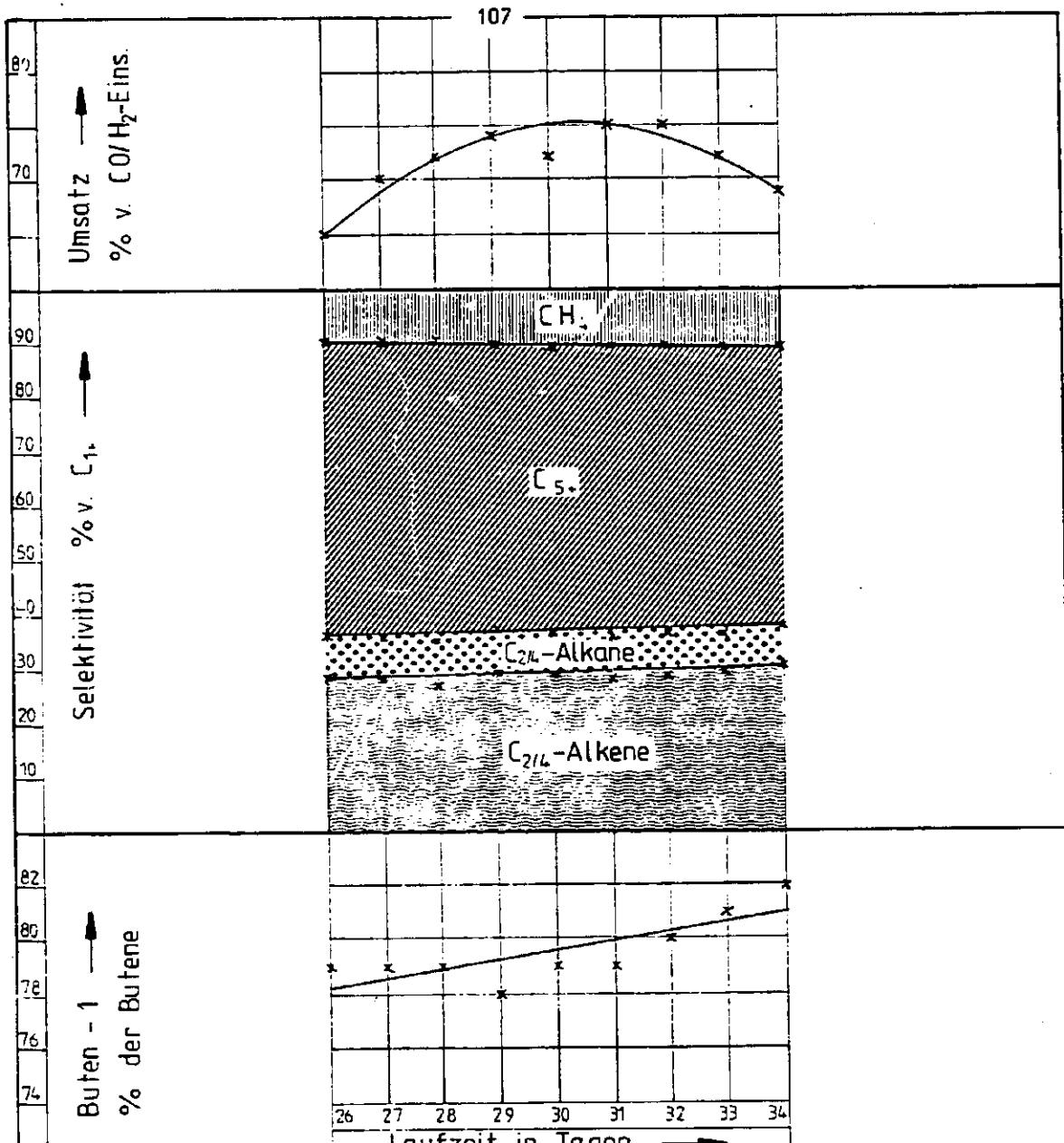


Abb. 5.29: Mn/Fe-Katalysatoren Standfestigkeit

Tab. 5.22: Mn/Fe-Katalysatoren, Standfestigkeit  
Kat. Nr. 193, Mn/Fe = 90/10, 2 % K<sub>2</sub>O

REAKTIONSBEDINGUNGEN				GASUMSATZ				CLEFIN - GEHALTE				C4 - FRÄKTICH				C2/4 - CLEFIN						
KAT.	NR.	VERG.	DRUCK TEMP.	RG	CO/H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub>	1	VOM EINSATZ	DER FRAKTIIONEN	ALPHA-	ISCI-	GEHALT	AN	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H	ANTEIL	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H	
*	193	120.26	11	290	123	1.26	*	3.78	1.57	71.9	55.9	64.7	*	56.5	87.0	88.9	79.3	1.1	19.9	45.7	34.4	
*	193	120.27	11	290	155	1.26	*	0.67	1.59	78.3	60.1	70.1	*	56.9	87.1	90.0	79.4	1.1	20.4	45.7	33.5	
*	193	120.28	11	290	150	1.26	*	0.63	1.61	80.1	61.2	71.6	*	56.1	87.0	88.9	79.1	1.1	20.2	46.1	33.7	
*	193	120.29	11	290	150	1.26	*	1.59	1.59	82.9	63.9	74.3	*	56.9	86.8	89.9	78.7	1.2	19.6	46.5	33.5	
*	193	120.30	11	290	154	1.26	*	1.58	1.58	82.9	63.9	74.3	*	56.9	86.8	89.9	78.7	1.1	20.2	46.0	33.0	
*	193	120.31	11	290	152	1.26	*	0.62	1.61	80.8	61.6	72.1	*	56.4	87.1	90.1	79.3	1.1	19.7	46.4	33.5	
*	193	120.32	11	290	128	1.26	*	1.56	1.57	83.3	64.1	74.6	*	55.3	87.2	90.0	79.0	1.1	20.1	46.2	33.7	
*	193	120.33	11	290	145	1.26	*	3.57	1.58	83.1	64.0	74.5	*	56.3	87.2	85.9	79.2	1.1	21.1	45.4	33.5	
*	193	120.34	11	290	132	1.26	*	2.62	1.59	80.3	61.4	71.6	*	59.4	87.8	80.5	80.9	1.1	21.7	44.9	33.4	
*	193	120.35	11	290	134	1.26	*	3.65	1.62	77.9	58.7	69.2	*	61.3	88.3	90.4	81.2	1.1	21.7	44.9	33.4	
REAKTIONSBEDINGUNGEN				SELEKTIVITÄT				ZUSAMMENSEZUCHUNG DES FT-PRODUKTES				C2/4-				C2/4-						
*	KAT.	VERG.	DRUCK TEMP.	RG	CO/H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub>	CO/H <sub>2</sub>	*	Y/C N	C 1+	*	1	N	P A S S E H T	O 2 E H T	*	CLEF.	*	CLEF.	*		
*	NR.	JAR.	GRD.	C	1/H	F-GAS	JLF.	C1	C2	C3	C4	CS+	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> +	G <sub>4</sub> H <sub>2</sub>			
*	193	120.26	11	290	123	1.26	28.6	10.0	10.1	15.0	11.0	53.9	*	11.2	5.5	4.6	12.8	2.0	9.7	1.1	53.0	36.9
*	193	120.27	11	290	155	1.26	28.5	10.0	10.2	14.9	10.7	54.1	*	11.2	5.7	4.6	12.8	2.0	9.4	1.1	53.2	39.7
*	193	120.28	11	290	157	1.26	28.0	9.8	10.1	14.8	10.5	54.8	*	11.0	5.5	4.6	12.6	2.0	9.2	1.1	53.9	39.9
*	193	120.29	11	290	154	1.26	29.4	10.1	10.5	15.7	11.1	52.6	*	11.3	5.6	5.0	13.4	2.1	9.7	1.1	51.7	43.4
*	193	120.30	11	290	152	1.26	29.3	10.3	10.5	15.5	11.0	52.7	*	11.5	5.8	4.8	13.2	2.1	9.7	1.1	51.8	42.1
*	193	120.31	11	290	128	1.26	28.5	10.2	10.2	15.2	10.7	53.7	*	11.4	5.5	4.6	13.0	2.0	9.5	1.1	52.8	42.4
*	193	120.32	11	290	145	1.26	28.5	10.4	10.3	15.3	10.5	53.1	*	11.7	5.7	4.7	13.1	2.6	9.6	1.1	52.1	42.9
*	193	120.33	11	290	132	1.26	29.5	10.4	10.5	15.2	10.9	52.9	*	11.7	6.1	4.5	13.1	1.5	9.1	1.1	52.0	42.1
*	193	120.34	11	290	134	1.26	31.0	10.8	11.0	15.8	11.4	51.0	*	12.1	6.6	4.4	13.6	1.9	10.1	1.1	50.1	42.7



Kat. Nr. 193 Mn/Fe = 90/10; 2 % K<sub>2</sub>O

Vers.-Nr. 120

11 bar

290 °C

CO/H<sub>2</sub> = 1,26

Raumgeschwindigkeit 140 h<sup>-1</sup>

Abb. 5.30: Mn/Fe-Katalysatoren Standfestigkeit

### 5.2.13 Maximale C<sub>2/4</sub>-Olefinselektivitäten

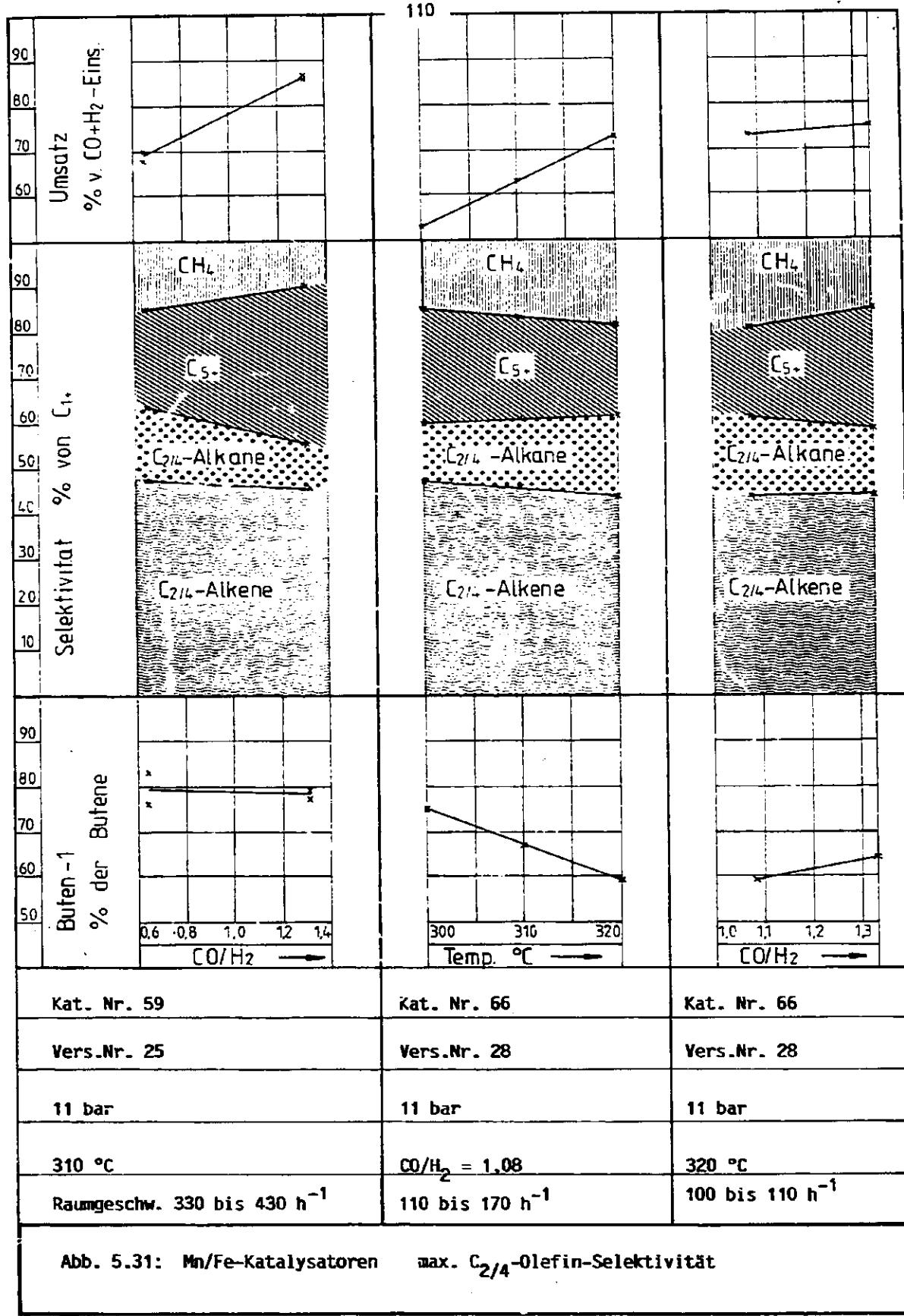
Die Versuchsläufe mit Mn/Fe-Katalysatoren haben gezeigt, daß die erreichte C<sub>2/4</sub>-Olefinselektivität von der Zusammensetzung des Katalysators und von der Wahl der Reaktionsbedingungen abhängig ist. Die besten Ergebnisse erreichen wir mit den sehr manganreichen Katalysatoren Nr. 59 und 66. Mit ihnen erzielte Ergebnisse sind in Tab. 5.23 zusammengefaßt und in Abb. 5.31 grafisch dargestellt.

Beim Versuch Nr. 25 ist bei konstantem Druck und konstanter Temperatur das CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis variiert. Eine Erhöhung des CO-Gehaltes steigert den Umsatz. Bei einem CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis von 1,3 werden 87 % Umsatz erreicht. Die höchste C<sub>2/4</sub>-Olefinselektivität - 40 % v. C<sub>1+</sub> - wird mit wasserstoffreichem Gas - CO/H<sub>2</sub> = 0,64 - erhalten. Die höchsten C<sub>2/4</sub>-Olefinausbeuten - 77 g/Nm<sup>3</sup> vom eingesetzten CO und H<sub>2</sub> - werden jedoch auf Grund des höheren Umsatzes mit CO-reichem Gas erreicht.

Beim Versuch Nr. 28 sind einmal die Ergebnisse bei unterschiedlichen Temperaturen und zum anderen bei unterschiedlichen CO/H<sub>2</sub>-Verhältnissen dargestellt. Die C<sub>2/4</sub>-Olefinselektivität fällt mit steigender Temperatur. Die höchste Selektivität mit 47 % vom C<sub>1+</sub> wird bei 300 °C und einem CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis von 1,08 erreicht, die höchste C<sub>2/4</sub>-Olefinausbeute jedoch mit 64 g pro Nm<sup>3</sup> eingesetztem CO und H<sub>2</sub> - auf Grund des höheren Umsatzes - bei 320 °C und einem CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis von 1,33.

Die mit diesen Katalysatoren mögliche maximale C<sub>2/4</sub>-Olefinselektivität dürfte bei etwa 50 % vom C<sub>1+</sub> liegen.

Tab. 5.23: Mn/Fe-Katalysatoren, max. C<sub>2</sub>/4-Olefin-Selektivität  
Kat. Nr. 59, Mn/Fe = 89/11; 0,4 % K<sub>2</sub>O; Kat. Nr. 66, Mn/Fe = 91/9



**6****Ergebnisse mit FT-Zeolith-Mischkatalysatoren**

Die Zeolithe wurden uns von der Firma Union Carbide Corporation (UCC) zur Verfügung gestellt. Die unterschiedlichen Zeolith-Typen sind durch Buchstaben gekennzeichnet.

Die ersten Mischkatalysatoren sind von uns, die späteren von UCC hergestellt worden. Bei der Eigenherstellung wurden die Zeolithe in der Metallsalzlösung suspendiert und die Metallhydroxide durch alkalische Fällung darauf niedergeschlagen. Fällung, Filtration, Wäsche, Formung und Trocknung erfolgten analog zu den bei den Mn/Fe-Katalysatoren beschriebenen Verfahren.

Die Katalysatoren wurden vor der Synthese im Reaktor durch Reduktion in die aktive Form überführt, wobei zunächst Kohlenstoff und danach Wasserstoff oder auch nur Wasserstoff, als Reduktionsmittel benutzt wurden. Getestet wurden Katalysatoren mit 15 unterschiedlichen Zeolithtypen. Nach ihrer syntheseaktiven Komponente lassen sich die Katalysatoren unterteilen in Eisen-, Mangan/Eisen- und Kobalt-Zeolith-Mischkatalysatoren. Die mit ihnen erhaltenen Ergebnisse wurden anschließend angegeben und diskutiert.

Alle Versuchsläufe wurden in Festbettreaktoren durchgeführt.

**6.1****Katalysatoren mit Eisen als syntheseaktiver Komponente**

In den untersuchten Katalysatoren war Eisen mit acht unterschiedlichen Zeolithtypen kombiniert worden. Die teilweise alkalierten Katalysatoren wurden zum Teil von uns, zum Teil von UCC hergestellt.

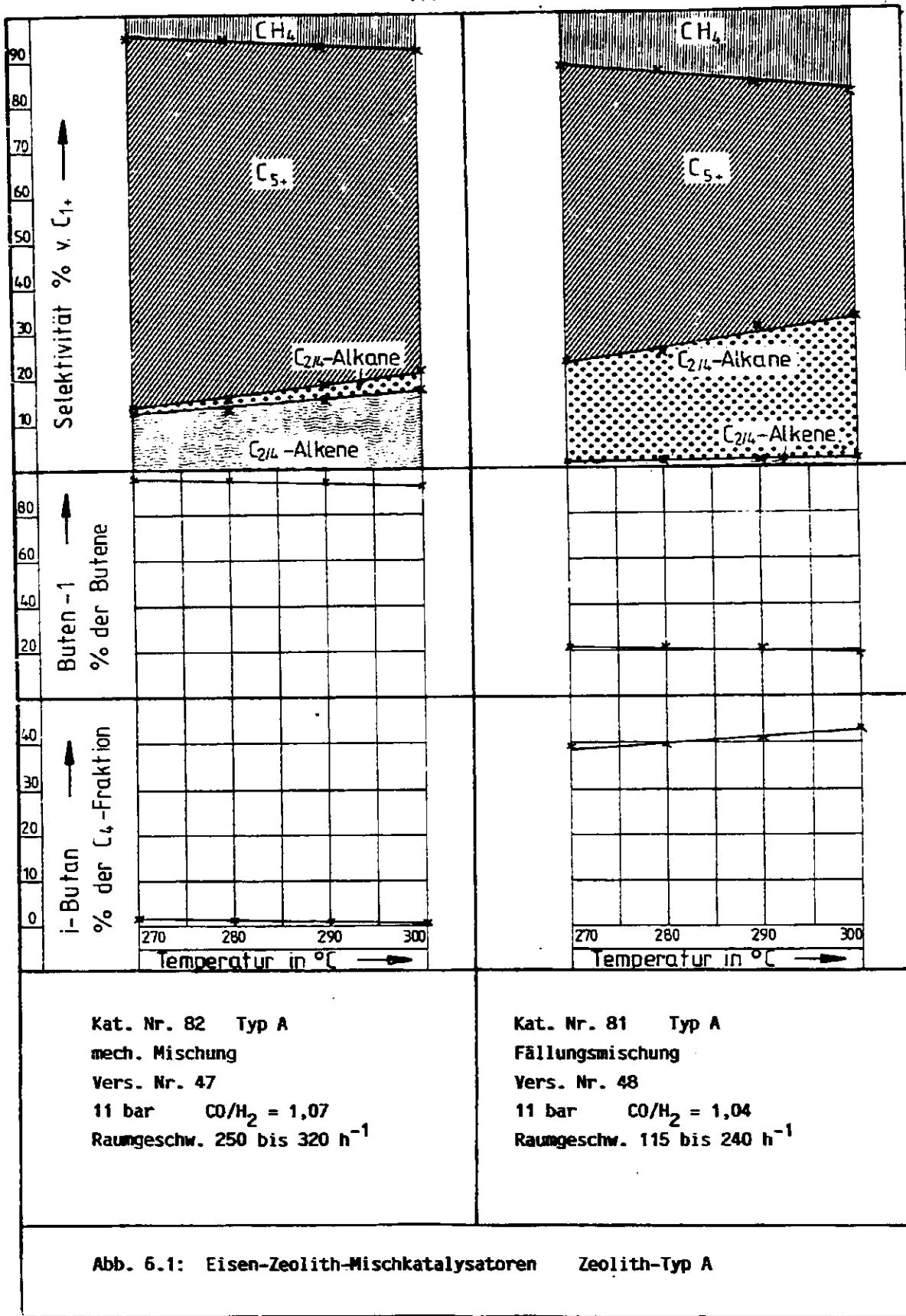
### 6.1.1 Eisen-Katalysatoren mit dem Zeolithtyp A

Die beiden Katalysatoren wurden in unserem Labor hergestellt. Beim Katalysator Nr. 82 ist das Eisenhydroxid erst nach der Fällung mit dem Zeolithen vermischt worden. Beim Katalysator Nr. 81 erfolgte die Hydroxidfällung - wie bei allen anderen Zeolithkatalysatoren der Eigenherstellung - in Gegenwart der Zeolithe.

Die Ergebnisse zeigt die Tab. 6.1 mit der gleichen Datenanordnung, wie sie bei den Mn/Fe-Katalysatoren in Kapitel 5.2.1.1 beschrieben wurde. Die wichtigsten Meßgrößen sind in der Abb. 6.1 graphisch dargestellt. Diese und die folgenden Abbildungen unterscheiden sich von denen für die Mn/Fe-Katalysatoren. Gemeinsam ist die Darstellung der Selektivität und des Buten-1-Anteils. In den Abbildungen für die Zeolith-Katalysatoren ist zusätzlich der Isobutananteil dargestellt, der sehr unterschiedlich sein kann. Dafür ist auf die graphische Darstellung des Umsatzes verzichtet worden.

Beim Versuch Nr. 47 kam der erst nach der Fällung gemischte Katalysator Nr. 82 zum Einsatz, beim Versuch Nr. 48 der direkt bei der Fällung gemischte Katalysator Nr. 81. Bei den Versuchen waren Druck und CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis etwa gleich. Die Temperatur wurde jeweils von 270 bis 300 °C erhöht. Die erhaltenen Ergebnisse sind recht unterschiedlich. Beim Versuch Nr. 47 ist gegenüber dem Versuch Nr. 48 die resultierende Produktpalette wesentlich langkettiger, methanärmer und olefinreicher. Die Doppelbindung in den Butenen ist endständiger, die Kettenverzweigung in der C<sub>4</sub>-Fraktion wesentlich geringer. Die beim Versuch Nr. 47 erhaltenen Paletten unterscheiden sich offensichtlich wenig von denen zeolithfreier Katalysatoren. Durch die gröbere Vermischung beider Phasen scheint hier der Zeolith kaum zur Wirkung gekommen zu sein. Ganz anders das Bild beim Versuch Nr. 48. Der Methangehalt ist erhöht, die Olefine sind weitgehend durch Hydrierung in Paraffinen überführt worden. Die C<sub>2</sub>-Fraktion enthält nur noch 1 %, die C<sub>3</sub>-Fraktion 6 % und die C<sub>4</sub>-Fraktion 9 - 10 % Olefine. Nur noch 20 % der Butene besitzen endständige Doppelbindungen. Der Isobutangehalt ist auf 40 % angewachsen.

Tab. 6.1: Eisen-Zeolith-Mischkatalysatoren



### 6.1.2 Eisen-Katalysatoren mit den Zeolithtypen B und D

Auch die Katalysatoren Nr. 83 (Typ B) und Nr. 85 (Typ D) entstammen unserer Eigenproduktion. Der Katalysator Nr. 83 wurde im Versuch Nr. 49 und der Katalysator Nr. 85 im Versuch Nr. 51 erprobt. Bei beiden Versuchen betrug der Druck 11 bar, das CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis im Frischgas 1,06. Beim Versuch Nr. 49 war die Raumgeschwindigkeit höher und der Umsatz niedriger. Untersucht wurde der Temperaturbereich von 270 bis 300 °C. Die Ergebnisse sind der Tab. 6.2 und der Abb. 6.2 zu entnehmen.

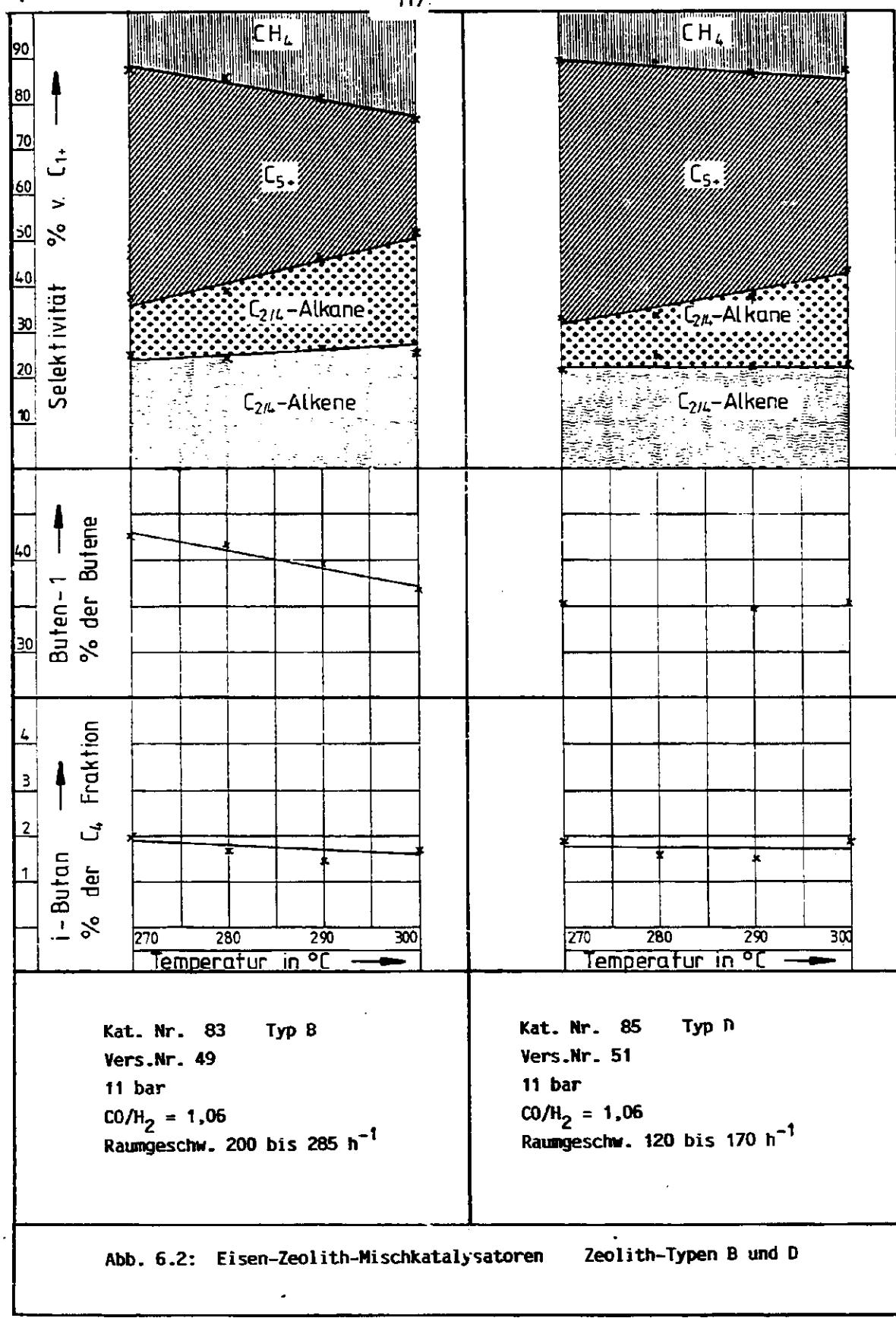
Mit dem Zeolithtyp B werden kurzkettigere Produktpaletten gebildet. Die Olefingehalte der C<sub>2</sub> bis C<sub>4</sub>-Fraktionen sind bei den Katalysatoren etwa gleich und wesentlich höher als beim Typ A (Vers. Nr. 48). Gegenüber zeolithfreien Katalysatoren ist die Endständigkeit der Olefindoppelbindungen wesentlich vermindert. Sie ist beim Typ B mit ca. 40 % Buten-1-Anteil etwas höher als beim Typ D mit 35 %.

Im Gegensatz zum Typ A ist bei diesen beiden Typen die Kettenverzweigung kaum erhöht. Sie liegt in beiden Fällen nur bei knapp 2 %.

Tab. 6.2: Eisen-Zeolith-Mischkatalysatoren  
Kat. Nr. 83, Zeolith-Typ B; Kat. Nr. 85, Zeolith-Typ D

REAKTIONSBEDINGUNGEN										SIELEKTIVITÄT										ZUSAMMENSETZUNG DES FI-PRODUKTS									
KAT.	VERS.	DRUCK	TEMP.	RG	CO/H <sub>2</sub>	C/C/H <sub>2</sub>	G	V	C	N	M	A	S	E	P	Q	Z	H	I	C	LEF.								
NR.	NR.	BAR	GRD.C	1/H	F-GAS	d-GAS	UAMS.	CG	H <sub>2</sub>	C0H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> /4	C <sub>3</sub> /4	C <sub>2</sub> /4	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>								
*	83	49.32	11	270	201	1.06	*	1.25	0.91	40.6	48.5	44.4	*	26.3	76.1	75.8	65.2	*	42.8	2.0	*	8.8	48.3	42.9					
*	83	49.33	11	280	284	1.06	*	1.20	0.98	45.7	50.8	48.1	*	21.5	74.2	73.9	62.1	*	41.8	1.7	*	7.9	50.1	42.0					
*	83	49.34	11	290	285	1.05	*	1.07	1.08	51.8	53.5	53.7	*	18.4	70.0	71.6	57.5	*	39.8	1.5	*	8.1	51.0	40.9					
*	83	49.35	11	300	247	1.05	*	1.80	1.25	70.5	60.4	65.6	*	11.9	61.7	63.3	40.7	*	36.5	1.7	*	6.6	53.2	40.2					
*	85	51.11	11	273	121	1.06	*	1.24	2.94	62.1	49.1	45.5	*	26.1	77.0	72.2	65.1	*	35.2	1.5	*	7.9	49.2	42.9					
*	85	51.12	11	280	168	1.06	*	1.15	1.04	50.9	53.4	52.1	*	24.2	75.2	72.1	62.6	*	37.8	1.4	*	8.7	49.8	41.5					
*	85	51.13	11	290	164	1.05	*	1.40	1.35	0.51	66.7	76.2	*	15.7	74.5	71.0	60.3	*	34.7	1.5	*	7.8	52.3	39.9					
*	85	51.14	11	300	162	1.05	*	1.32	1.36	77.6	69.9	60.5	*	13.0	68.2	66.0	53.4	*	35.2	1.5	*	6.2	54.3	39.4					

REAKTIONSBEDINGUNGEN										GASURSATZ										OLEFIN - GEHALTE									
KAT.	VERS.	DRUCK	TEMP.	RG	CO/H <sub>2</sub>	C/C/H <sub>2</sub>	G	V	C	N	M	A	S	E	P	Q	Z	H	I	C	GEHALT								
NR.	NR.	BAR	GRD.C	1/H	F-GAS	d-GAS	UAMS.	CG	H <sub>2</sub>	C0H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> /4	C <sub>3</sub> /4	C <sub>2</sub> /4	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>								
*	83	49.32	11	270	201	1.06	*	24.7	12.7	0.2	15.7	14.0	49.4	*	14.1	2.1	4.3	11.6	2.8	10.3	3.4	48.3	21.4						
*	83	49.33	11	200	284	1.06	*	24.2	14.5	0.9	16.4	13.8	46.4	*	16.1	1.9	7.3	11.8	4.3	9.5	3.6	45.3	22.6						
*	83	49.34	11	293	285	1.05	*	26.4	18.9	1.1	16.6	15.2	35.2	*	20.7	2.1	9.7	12.9	5.8	10.4	4.3	34.1	27.0						
*	83	49.35	11	303	247	1.05	*	25.2	23.5	14.0	21.8	16.0	24.7	*	25.6	1.6	12.6	12.8	6.3	9.7	5.0	23.7	20.9						
*	85	51.11	11	270	121	1.06	*	21.5	11.7	6.5	13.7	12.8	56.2	*	12.0	1.7	5.0	10.3	3.2	9.0	3.6	55.2	19.2						
*	85	51.12	11	280	168	1.06	*	21.2	10.1	7.6	14.1	12.2	55.4	*	11.9	1.8	6.0	10.3	3.4	8.6	3.4	54.4	21.7						
*	85	51.13	11	290	164	1.05	*	22.7	13.4	0.9	16.0	12.0	50.9	*	14.9	1.7	7.5	11.5	4.1	8.8	3.7	47.8	23.6						
*	85	51.14	11	300	162	1.05	*	23.1	18.4	11.1	18.4	13.8	30.4	*	20.2	1.6	9.9	12.0	5.9	8.7	4.7	37.2	35.4						



### 6.1.3 Eisen-Katalysator mit dem Zeolithtyp C

Der im Versuch Nr. 50 untersuchte Katalysator Nr. 84 wurde ebenfalls von uns hergestellt. Die Ergebnisse zeigen die Tab. 6.3 und die Abb. 6.3. Der Druck betrug 11 bar, die Raumgeschwindigkeit lag zwischen 180 und 230  $\text{h}^{-1}$ . Untersucht wurde zum einen bei einem  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis von 1.05 im Frischgas die resultierende Produktpalette bei Temperaturen zwischen 270 und 300 °C, zum anderen der Einfluß unterschiedlicher  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnisse bei 300 °C.

Mit steigender Temperatur wird die Palette erheblich kurzkettiger, der Olefingehalt - insbesondere der der  $\text{C}_2$ -Fraktion - vermindert sich. Trotz zunehmender  $\text{C}_{2/4}$ -Selektivität wächst zwischen 290 und 300 °C die  $\text{C}_{2/4}$ -Olefinselektivität nicht mehr an. Der Buten-1-Anteil fällt von 60 auf 50 %. Der Isobutangehalt ist mit 1 bis 2 % gering.

Mit ansteigendem CO-Gehalt im Frischgas wird erwartungsgemäß die Produktpalette langkettiger. Die  $\text{C}_{2/4}$ -Selektivität geht zurück, der Olefingehalt steigt. Die  $\text{C}_{2/4}$ -Olefinselektivität ist leicht rückläufig. Die Endständigkeit der Olefindoppelbindungen in den Butenen nimmt zu. Die Kettenverzweigung ist im untersuchten Bereich unabhängig von der Frischgaszusammensetzung und liegt zwischen 1 und 2 %.

Tab. 6.3: Eisen-Zeolith-Mischkatalysatoren