



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 300 538 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 C 2/84

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 07 C / 344 090 7
(31) 7-409,544

(22) 18.09.90
(32) 19.09.89

(44) 17.06.92
(33) US

(71) siehe (73)
(72) Chafin, Richard B.; Warren, Barbara K., US
(73) Union Carbide Chemicals and Plastics Co., Danbury, US
(74) Wuesthoff & Wuesthoff, Patentanwälte, Schweigerstraße 2, W - 8000 München 90, DE

(54) Oxidatives Kupplungsverfahren mit einem höheren Verhältnis von Ethen zu Ethan

(57) Die oxydative Kupplung von niederem Alkan zu höheren Kohlenwasserstoffen wird unter Verwendung eines Katalysators durchgeführt, der eine Barium- und/oder Strontiumkomponente in Anwesenheit einer Dampfphasenhalogenkomponente enthält. Molverhältnisse Hochäthen zu Äthan können im Verlauf einer längeren Betriebsperiode im Produkt erhalten werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur oxydativen Kupplung von Alkan, das Methan enthält, zu schweren Kohlenwasserstoffen, die Äthan und Äthen enthalten, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die Zuführung des Alkans, des reaktionsfreudigen sauerstoffhaltigen Materials und des halogenhaltigen Dampfphasenzusatzes zu einer Reaktionszone umfaßt, die eine katalytisch effektive Menge eines oxydativen Kupplungskatalysators enthält, wobei dieser oxydative Kupplungskatalysator mindestens aus einer katalytisch aktiven Barium- und/oder Strontiumverbindung und aus einem Metalloxidverbrennungspromotor besteht; **dadurch gekennzeichnet**, daß in der Reaktionszone Bedingungen für die oxydative Kupplung aufrechterhalten werden, um mindestens einen Teil des Methans zu Äthen und Äthan umzuwandeln, und daß aus der Reaktionszone ein abfließendes Medium abgeleitet wird, das in der Reaktionszone produziertes Äthen und Äthan enthält, wobei der Metalloxid- und halogenhaltige Dampfphasenzusatz in Mengen zugegeben werden, die ausreichend sind, im abfließenden Medium ein Molverhältnis von Äthen zu Äthan von mindestens ca. 2,5 zu gewährleisten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Metalloxidverbrennungspromotor unter Oxydationsbedingungen mindestens ca. 5% Methan zu Kohlenoxiden umwandelt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Metalloxidverbrennungspromotor aus mindestens einem Metalloxid der Gruppe IVA oder der Gruppe IIIB besteht.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Metalloxidverbrennungspromotor aus mindestens einem Oxid wie Titanoxid, Zirkoniumoxid, Aluminiumoxid und Galliumoxid besteht.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Metalloxidverbrennungspromotor aus mindestens einem Oxid wie Titanoxid, Zirkoniumoxid, Aluminiumoxid und Galliumoxid besteht.
6. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens eine Barium- und/oder Strontiumverbindung aus mindestens einem Oxid, Peroxid, Hydroxid, Karbonat, Chlorid, Bromid und Jodid besteht.
7. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine ausreichende Barium- und Strontiumverbindung anwesend ist, um eine Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen zu gewährleisten, bezogen auf Alkan, das mindestens zu 15 Mol-% unter Standardbedingungen zugeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Barium- und/oder Strontiumverbindung 1–20 Ma.-% des Katalysators umfaßt.
9. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator ein Trägerkatalysator ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Träger einen Metalloxidverbrennungspromotor enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Träger mindestens ein Oxid wie Titandioxid, Zirkoniumoxid, Aluminiumoxid und Galliumoxid enthält.
12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Träger eine spezifische Oberfläche von mindestens 0,2 m²/g aufweist.
13. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Metalloxidverbrennungspromotor Alpha-Aluminiumoxid enthält, das eine Oberflächenazidität von mindestens ca. 2,5 Mikromol der sauren Stellen pro Quadratmeter Oberfläche aufweist.
14. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der halogenhaltige Dampfphasenzusatz mindestens eine solche Substanz wie Halogenwasserstoff, organisches Halogenid aus 1–3 Kohlenstoffatomen und Halogen enthält, wobei das Halogenid oder Halogen aus mindestens einem solchen Element wie Chlor, Brom und Jod besteht.
15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß der halogenhaltige Dampfphasenzusatz in einer Menge von ca. 10–1 000 ppmv, bezogen auf den Eintrag in die Reaktorzone, zugegeben wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß der halogenhaltige Dampfphasenzusatz in einer Menge zugesetzt wird, die ausreichend ist, im abfließenden Medium ein Molverhältnis von Äthen zu Äthan von mindestens ca. 3 zu gewährleisten.

17. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Masseverhältnis der Barium- und/oder Strontiumverbindung zum Metalloxidverbrennungspromotor zwischen ca. 0,05:10 bis 20:1 liegt.
18. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das reaktionsfreudige sauerstoffhaltige Material aus Sauerstoff besteht.
19. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Bedingungen der oxydativen Kupplung eine Temperatur zwischen ca. 600 und 800°C, einen Druck zwischen ca. 1 und 50 absoluten Atmosphären, eine Raumgeschwindigkeit des Gases pro Stunde zwischen ca. 500 und 15 000 reziproke Stunden und ein Molverhältnis des Alkans zum aktiven Sauerstoffatom des reaktionsfreudigen sauerstoffhaltigen Materials von ca. 1:1 bis 20:1 umfassen.
20. Verfahren zur oxydativen Kupplung von Alkan, das Methan enthält, zu schwereren Kohlenwasserstoffen, die Äthan und Äthen enthalten, **dadurch gekennzeichnet**, daß es die Zuführung des Alkans, des reaktionsfreudigen sauerstoffhaltigen Materials und des halogenhaltigen Dampfphasenzusatzes zu einer Reaktionszone umfaßt, die eine katalytisch effektive Menge eines oxydativen Kupplungskatalysators enthält, wobei dieser oxydative Kupplungskatalysator mindestens eine katalytisch aktive Barium- und/oder Strontiumverbindung und mindestens ein Metalloxid enthält, das aus der Gruppe ausgewählt wurde, die aus Titandioxid, Zirkoniumdioxid und Galliumdioxid besteht, wobei die Barium- und/oder Strontiumverbindung in einer Menge zugegeben wird, die ausreichend ist, die Verbrennung auf Kohlenoxide zu reduzieren; **dadurch gekennzeichnet**, daß in der Reaktionszone Bedingungen für die oxydative Kupplung aufrechterhalten werden, um mindestens einen Teil des Methans zu Äthen und Äthan umzuwandeln; **dadurch gekennzeichnet**, daß aus der Reaktionszone ein abfließendes Medium abgeleitet wird, das in der Reaktionszone produziertes Äthen und Äthan enthält, wobei der Metalloxid- und der halogenhaltige Dampfphasenzusatz in Mengen zugegeben werden, die ausreichend sind, im abfließenden Medium ein Molverhältnis von Äthen zu Äthan von mindestens ca. 2,5 zu gewährleisten.
21. Verfahren nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator ein Trägerkatalysator ist und das reaktionsfreudige sauerstoffhaltige Material aus Sauerstoff besteht.
22. Verfahren nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Träger das genannte Metalloxid enthält.
23. Verfahren nach Anspruch 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Masseverhältnis der Barium- und/oder Strontiumverbindung zum Metalloxid zwischen ca. 0,05:10 bis 20:1 liegt.
24. Verfahren nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet**, daß der halogenhaltige Dampfphasenzusatz mindestens eine solche Substanz wie Halogenwasserstoff, organisches Halogenid aus 1-3 Kohlenstoffatomen und Halogen enthält, wobei das Halogenid oder Halogen aus mindestens einem solchen Element wie Chlor, Brom und Jod besteht.
25. Verfahren nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet**, daß der halogenhaltige Dampfphasenzusatz in einer Menge von ca. 10-1 000 ppm, bezogen auf den Eintrag in die Reaktionszone, zugegeben wird.
26. Verfahren nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet**, daß der halogenhaltige Dampfphasenzusatz in einer Menge zugegeben wird, die ausreichend ist, im abfließenden Medium ein Verhältnis von Äthen zu Äthan von mindestens ca. 3 zu gewährleisten.
27. Verfahren nach Anspruch 26, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Bedingungen der oxydativen Kupplung eine Temperatur zwischen ca. 600 und 800°C und eine Raumgeschwindigkeit des Gases pro Stunde zwischen ca. 500 und 15 000 reziproke Stunden umfassen.
28. Verfahren nach Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Molverhältnis des Alkans zum Sauerstoffatom ca. 1:1 bis 20:1 beträgt.
29. Verfahren nach Anspruch 28, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine ausreichende Barium- und Strontiumverbindung anwesend ist, um eine Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen zu gewährleisten, bezogen auf Alkan im Eintrag von mindestens ca. 15 Ma.-% unter Standardbezugsbedingungen.
30. Verfahren nach Anspruch 29, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Träger Titandioxid enthält.

Diese Erfindung wurde auf der Grundlage des Vertrags Nr. DE-AC22-87 PC79817, erhalten vom Energieministerium, mit Unterstützung der Regierung der Vereinigten Staaten, gemacht. Die Regierung besitzt gewisse Rechte an dieser Erfindung. Diese Erfindung betrifft Verfahren für die oxydative Kupplung von Methan zu Kohlenwasserstoffen mit einer höheren relativen Molekülmasse, wobei hohe Verhältnisse von Äthen zu Äthan auftreten.

Ausgangssituation der Erfindung

Gesucht wurden Verfahren zur Umwandlung von Alkanen mit einer geringeren Molekülmasse wie z. B. Methan zu Kohlenwasserstoffen mit einer höheren Molekülmasse, die einen großen Wert aufweisen. Einer der Vorschläge für die Umwandlung von Alkanen mit einer geringeren Molekülmasse befaßt sich mit der oxydativen Kupplung. So offenbaren z. B. G. E. Keller und M. M. Bhasin im „Journal of Catalysis“ (Bd. 3, S. 9–19; 1982), daß Methan umgewandelt werden kann, beispielsweise zu Äthen. Diese von Keller und Mitarb. stammende Veröffentlichung gab den Anstoß zu wichtigen Patentoffenbarungen und Beiträgen in der offenen Literatur, die von zahlreichen Forschern verfaßt wurden und sich mit Verfahren für die oxydative Kupplung von niederen Alkanen und den dafür benötigten Katalysatoren befaßten.

Um zu erreichen, daß ein Verfahren der oxydativen Kupplung kommerziell attraktiv wird, muß dieses Verfahren imstande sein, eine gute Umwandlungsgeschwindigkeit der niederen Alkane und gleichzeitig eine hohe Selektivität gegenüber den gesuchten Kohlenwasserstoffen mit einer höheren Molekülmasse zu gewährleisten. Da die Umwandlung und Selektivität durch Katalysatoren positiv beeinflusst werden können, wurden von den Forschern vor allem katalytische Verfahren für die oxydative Kupplung untersucht.

Die beiden allgemeinen Verfahren der oxydativen Kupplung sind die aufeinanderfolgenden oder pulsierten Verfahren und die Verfahren, bei denen gewisse Substanzen gemeinsam zugeführt werden (Cofeed-Verfahren). Die aufeinanderfolgenden Verfahren werden dadurch charakterisiert, daß ein wechselnder Zyklus eines sauerstoffhaltigen Gases und eines alkanhaltigen Gases für den Kontakt mit einem Katalysator hergestellt wird. Diese Verfahren gewährleisten meist eine hohe Selektivität gegenüber höheren Kohlenwasserstoffen, ihre Nachteile bestehen jedoch in Betriebschwierigkeiten bei den einzelnen Zyklen der katalytischen Umgebung und in der Tendenz der Verfahren, weniger wünschenswerte Produkte mit einer hohen Molekülmasse zu liefern und zu kohlenstoffhaltigen Abscheidungen auf dem Katalysator zu führen, der aus diesem Grund regeneriert werden muß. Deshalb sind, vom Standpunkt des Betriebs aus betrachtet, Cofeed-Verfahren wünschenswerter, d. h. Verfahren, bei denen sauerstoffhaltiges Material und Alkan der den Katalysator enthaltenden Reaktionszone gleichzeitig zugeführt werden.

Um die Cofeed-Verfahren kommerziell attraktiv zu gestalten, insbesondere für die Massenherstellung von solchen nützlichen Chemikalien wie Äthen und Äthan (C_2 -Verbindungen), müssen nicht nur die Alkanumwandlung und die Selektivität gegenüber höheren Kohlenwasserstoffen im Gegensatz zu den Verbrennungsprodukten wie z. B. Kohlenoxid und Kohlenmonoxid hoch sein, sondern der Katalysator muß auch bei hoher Leistung eine relativ lange Lebensdauer aufweisen. Außerdem wird wegen des Werts von Äthen nach Verfahren gesucht, bei denen die produzierten C_2 -Verbindungen reich an Äthen sind.

Zahlreiche Katalysatoren wurden für die Verfahren der oxydativen Kupplung vorgeschlagen. Sie umfaßten Katalysatoren, die Alkalien und/oder Erdalkalimetalle enthalten. Es wurde vorgeschlagen, die Alkalien und Erdalkalimetalle in Gestalt von Oxiden, Karbonaten und Halogeniden zu verwenden. Andere Komponenten wie z. B. Rhenium, Wolfram, Kupfer, Wismut, Blei, Zinn, Eisen, Nickel, Zink, Indium, Vanadium, Palladium, Platin, Iridium, Uran, Osmium, Rhodium, Zirkonium, Titan, Lanthan, Aluminium, Chrom, Kobalt, Beryllium, Germanium, Antimon, Gallium, Mangan, Yttrium, Zr, Praseodym (und andere seltene Erdoxide), Skandium, Molybdän, Nihonium, Thorium, Kadmium und Bor wurden neben anderen Komponenten ebenfalls zur Verwendung in den Katalysatoren der oxydativen Kupplung vorgeschlagen. Siehe z. B. die US-Patente Nr. 4.450.310; 4.443.646; 4.499.324; 4.443.645; 4.443.648; 4.172.810; 4.205.194; 4.239.658; 4.523.050; 4.443.647; 4.499.323; 4.443.644; 4.444.984; 4.695.668; 4.704.487; 4.777.313; 4.780.449; die internationale Patentveröffentlichung WO 86/07351, die veröffentlichten europäischen Patentanmeldungen Nr. 189079 (1986); 206042 (1986); 206044 (1986) und 177327 (1985), das australische Patent Nr. 52925 (1986), Moriyama und Mitarbeiter: „Oxidative Dimerization of Methane Over Promoted MgO , Important Factors“ (Die oxydative Dimerisation von Methan über aktiviertem MgO , wichtige Faktoren), Chem. Soc. Japan, Chem. Lett. S. 1165 (1986); Emesh und Mitarbeiter: „Oxidative Coupling of Methane over the Oxides of Groups IIIA, IVA and VA Metals“ (Die oxydative Kupplung von Methan über den Oxiden der Metalle der Gruppen IIIA, IVA und VA), J. Phys. Chem., Bd. 90, S. 4785 (1986). Einige Forscher haben vorgeschlagen, Alkalien oder Erdalkalimetalle in der Gestalt von Halogeniden (z. B. von Chloriden, Bromiden oder Jodiden) in den Katalysatoren für die oxydative Kupplung zu verwenden. In dem australischen Patent Nr. 52925 wird die Verwendung von trägergestütztem Kalziumchlorid, Bariumbromid, Kaliumjodid, Lithiumchlorid, Zäsiumchlorid und anderen Substanzen als Katalysatoren bei der oxydativen Kupplung von Methan zu Äthan und Äthen beschrieben. Es handelt sich dabei um Trägerkatalysatoren. Auf Seite 5 der Patentanmeldung heißt es: „Die Chlorid-, Bromid- und Jodidkatalysatoren werden vorzugsweise auf einem Träger verwendet, der aus Bimsstein, Kieselsäuregel, Kieselgur, präzipitierter Silikamasse und/oder aus Oxiden der Erdalkalielemente und/oder aus Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Zinkoxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid und/oder aus Siliziumkarbid besteht. Von den Oxiden der Erdalkalielemente, die als Träger Verwendung finden, werden Magnesiumoxid und Kalziumoxid bevorzugt.“

Die Patentinhaber offenbaren, daß der Reaktionszone Halogenwasserstoff zugeführt wird. Bei keinem einzigen der angeführten Beispiele wird ein Zusatz von Halogenwasserstoff verwendet. Die Patentinhaber geben auch nicht an, wie lange der Katalysator bei der Ermittlung der Umwandlungswerte dem Strom ausgesetzt war. Metallhalogenidkatalysatoren werden mit Beginn des Verfahrens oft zersetzt. Dadurch wird ein anfänglich instabiler Betrieb erzeugt, bei dem eine außerordentlich hohe Selektivität gegenüber C_2 -Verbindungen und sehr hohe Umwandlungsverhältnisse Äthen–Äthan auftreten. Wir haben festgestellt, daß diese außergewöhnlich hohe Selektivität und die hohen Umwandlungsverhältnisse häufig flüchtiger Natur sind. Siehe auch die entsprechende deutsche Patentanmeldung Nr. 3.503.664. Die Beispiele beinhalten auch Illustrationen der Verwendung von $CaCl_2$ auf Bimsstein, $CaCl_2-MgCl_2$ auf Bimsstein, $BaBr$ auf Bimsstein, CaI_2 auf Bimsstein, $BaBr_2$ auf Kalziumoxid, $CaBr_2$ auf Magnesium, $BaBr_2$ auf Siliziumkarbid, KBr auf Titandioxid und $BaBr_2$ auf Zinkoxid.

Die Entaktivierung der Katalysatoren für die oxydative Kupplung tritt nach Ansicht von Fujimoto und Mitarbeitern wegen des Verlusts an Komponenten infolge der Verdampfung der Halogenidverbindungen bei den hohen Temperaturen der oxydativen Kupplung ein. Siehe dazu „Oxidative Coupling of Methane with Alkaline Earth Halide Catalysts Supported on Alkaline Earth Oxide“ von Fujimoto und Mitarbeitern (Die oxydative Kupplung von Methan mit auf Erdalkalioxid gestützten Erdalkalihalogenuidkatalysatoren), Chem. Soc. Japan, Chem. Lett., S. 2157 (1987). Die als Beispiele angeführten Katalysatoren umfassen $MgCl_2$ auf Titan, MgF_2 auf Magnesium, $MgCl_2$ auf Magnesium, $CaCl_2$ auf Magnesium, $MgCl_2$ auf Kalziumoxid, CaF_2 auf Kalziumoxid, $CaBr_2$ auf Kalziumoxid, $MgCl_2$ auf Siliziumdioxid, $MgBr_2$ auf Magnesium, $CaBr$ auf Magnesium, $MgBr_2$ auf

Kalziumoxid und CaCl_2 auf Kalziumoxid. Die Autoren schlußfolgern: „Trägerloses MgO zeigt bei der oxydativen Kupplung schlechte Eigenschaften, während CaO bei der Reaktion äußerst reaktionsfreudig ist. Beide sind für die Reaktion ähnlich aktiv und selektiv, wenn sie mit Magnesium- oder Kalziumchlorid getränkt werden. MgCl_2 auf anderen Trägern wie z. B. TiO_2 oder SiO_2 weist jedoch bedeutend schlechtere katalytische Funktionen auf, als dies bei CaO oder MgO als Träger der Fall ist.“ In der Europäischen Patentanmeldung 210383 (1986) wird die Zugabe von Gasphasenmaterial beschrieben, das eine Halogenkomponente wie Chlor, Methylchlorid und Methylchlorid enthält. Es wird berichtet, daß in Anwesenheit der Halogenkomponente eine höhere Selektivität auftritt. Die Katalysatoren umfassen solche, die einzeln oder in Kombination Alkali- und Erdalkalimetall, Alkalimetall mit Lanthanidoxid, Zinkoxid, Titanoxid oder Zirkoniumoxid und andere Substanzen enthalten. In den Beispielen auf Seite 28 wird $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}$ (mit und ohne Halogenidzusatz) mit $\text{Li}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ (mit und ohne Halogenidzusatz) verglichen. In beiden Fällen wurde das Verhältnis von Äthen zu Äthan durch die Zugabe von Halogenid vergrößert (in einem größeren Maße bei dem $\text{Li}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ -Katalysator), jedoch nur der $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}$ -Katalysator scheint bei Anwesenheit von Halogenid seine Aktivität verstärkt zu haben.

Im US-Patent Nr. 4.654.460 wird beschrieben, daß halogenhaltiges Material entweder dem Katalysator oder über ein Speisegas einem oxydativen Kupplungsprozeß zugeführt wird. Der Katalysator enthält ein oder mehrere Alkalimetall- und Erdalkalimetallkomponenten. Obwohl keine Arbeitsbeispiele angeführt werden, die die Wirkung von Halogenidzugaben illustrieren könnten, wird behauptet, daß die Methanumwandlung mit Halogeniden verstärkt und die Selektivität gegenüber höheren Kohlenwasserstoffen, vor allem gegenüber Äthen, verbessert wird. Siehe auch Burch und Mitarbeiter: „Role of Chlorine in Improving Selectivity in the Oxidative Coupling of Methane to Ethylene“ (Die Rolle von Chlor zur Verbesserung der Selektivität bei der oxydativen Kupplung von Methan zu Äthen), Appl. Catal., Bd. 46, S. 69 (1989) und „The Importance of Heterogeneous and Homogeneous Reactions in Oxidative Coupling of Methane Over Chloride Promoted Oxide Catalysts“ (Die Bedeutung von heterogenen und homogenen Reaktionen bei der oxydativen Kupplung von Methan über einem Oxidkatalysator mit Chlorid als Promotor), Catal. Lett. Bd. 2, S. 249 (1989), in denen mechanistische Möglichkeiten für die Wirkung von Halogenid bei der oxydativen Kupplung von Methan vorgeschlagen werden; siehe weiterhin Minatschew und Mitarbeiter: „Oxidative Conditions of Methane – a New Pathway to the Synthesis of Ethane, Ethylene, and Other Hydrocarbons“ (Die oxydative Kondensierung von Methan – ein neuer Weg für die Synthese von Äthan, Äthen und anderen Kohlenwasserstoffen), Russ. Chem. Rev., Bd. 57, S. 221 (1988).

Bariumhaltige Katalysatoren wurden für die oxydative Kupplung z. B. von Yamagata und Mitarbeiter in „Oxidative Coupling of Methane over BaO mixed with CaO and MgO “ (Die oxydative Kupplung von Methan über mit CaO und MgO gemischten BaO) vorgeschlagen, Chem. Soc. Japan, Chem. Lett., 81 (1987). Die Katalysatoren umfassen BaO/MgO , $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, BaO/CaO , BaO/ZrO_2 und BaO/TiO_2 . Die Autoren schlußfolgern, daß die BaO/MgO - und BaO/CaO -Katalysatoren weitaus effektiver sind als BaO auf anderen Trägern wie z. B. Titan, Zirkonium, Aluminium, Siliziumdioxid und Eisenoxid. Sie behaupteten, daß aus Röntgen-Dichteanalysen hervorgeht, daß einige gemischte Verbindungen gebildet werden, wahrscheinlich handelt es sich dabei um die gemischten Oxide oder die gemischten Karbonate zusammen mit dem BaCO_3 . Aike und Mitarbeiter stellen in „Oxidative Dimerization of Methane over BaCO_3 , SrCO_3 and these Catalysts Promoted with Alkali“ (Die oxydative Dimerisation von Methan über BaCO_3 , SrCO_3 und diejenigen Katalysatoren, bei denen Alkali als Promotor auftritt), J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1210 (1986) (die als Beispiele angeführten Katalysatoren umfassen BaCO_3 , BaO , SrCO_3 , TiO_2 , ZrO_2 fest, daß TiO_2 und ZrO_2 keine guten Katalysatoren sind. Siehe weiterhin die Internationale Patentanmeldung WO 86/7351 ($\text{BaO}/\text{La}_2\text{O}_3$, BaO/MgO); die US-Patente Nr. 4.172.810 ($\text{Ba}-\text{Cr}-\text{Pt}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$, aufeinanderfolgender Prozeß), 4.704.487, 4.704.488 und 4.709.108 ($\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Zirkonium-, Titankomponenten); Nagamoto und Mitarbeiter: „Methane Oxidation over Perovskite-Type Oxide Containing Alkaline Earth Metal“ (Die Methanoxydation über perowskitähnlichem Oxid, das Erdalkalimetall enthält), Chem. Soc. Japan, Chem. Lett., 237 (1988), (SrZrO_3 , BaTiO_3); Otsuka und Mitarbeiter: „Peroxide Anions as Possible Active Species in Oxidative Coupling of Methane“ (Peroxidanionen als mögliche aktive Spezies bei der oxydativen Kupplung von Methan), Chem. Soc. Japan, Chem. Lett., 77 (1987), (Strontiumperoxid- und Bariumperoxidmechanismen); Roos und Mitarbeiter: „Selective Oxidation of Methane to Ethane and Ethylene Over Various Oxide Catalysts“ (Die selektive Oxydation von Methan zu Äthan und Äthen über verschiedenen Oxidkatalysatoren), Catal. Today, Bd. 1, S. 133 (1987), ($\text{Ca}/\text{Al}_2\text{O}_3$); Iwamatsu und Mitarbeiter: „Importance of the Specific Surface Area in Oxidative Dimerization of Methane over Promoted MgO “ (Die Bedeutung der spezifischen Oberfläche bei der oxydativen Dimerisation von Methan über aktiviertem MgO), J. Chem. Soc., Chem. Comm., Bd. 19 (1987), (Sr/MgO , Ca/MgO , Ba/MgO); Moriyama und Mitarbeiter: „Oxidative Dimerization of Methane over Promoted MgO . Important Factors“ (Die oxydative Dimerisation von Methan über aktiviertem MgO . Wichtige Faktoren), Chem. Soc. Japan, Chem. Lett., 1165 (1986), (Ba/MgO , Sr/MgO , Ca/MgO); Roos und Mitarbeiter: „The Oxidative Coupling of Methane: Catalyst Requirements and Process Conditions“ (Die oxydative Kupplung von Methan: Anforderungen an die Katalysatoren und Prozeßbedingungen), Studies in Surface Science & Catalysis; Methane Conversion Symp., Auckland, New Zealand, April 1987, 373 (Ba/MgO) und das US-Patent Nr. 4.780.449 ($\text{BaO}/\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{SrO}/\text{La}_2\text{O}_3$).

In der Europäischen Patentanmeldung Nr. 206.042 (1986) werden einige Katalysatoren für die Methankupplung beschrieben, darunter „eine Zusammensetzung, die im wesentlichen besteht aus: 1. mindestens einem Metall der Gruppe IIA; 2. Titan; 3. Sauerstoff und – wahlweise – 4. mindestens aus einem Material, das aus der Gruppe, die aus Halogenionen besteht, ausgewählt wurde ... wobei dieses mindestens vorhandene Metall der Gruppe IIA in einer Menge anwesend sein muß, die größer ist als jede Menge der anwesenden elektrisch neutralen Verbindungen dieses einen mindestens vorhandenen Metalls der Gruppe IIA, des genannten Titans und Sauerstoffs“ (S. 4).

Mitsuhashi und Mitarbeiter berichten in „Formation of C_3 Hydrocarbons from Methane Catalyzed by Na^+ Doped ZrO_2 “ (Die Bildung von C_3 -Kohlenwasserstoffen aus Methan, das durch mit Na^+ gedopten ZrO_2 katalysiert wurde), Chem. Soc. Japan, Chem. Lett., 585 (1989), daß mit Natrium gedopte Zirkoniumdioxidkatalysatoren bei der oxydativen Kupplung von Methan bei 600°C Propen und Propan lieferten, und sie stellten fest, daß es sich bei den produzierten C_2 -Kohlenwasserstoffen meist um Äthan handelte.

Fujimoto und Mitarbeiter vergleichen in „Selective Oxidative Coupling of Methane over Supported Alkaline Earth Metal Halide Catalysts“ (Die selektive oxydative Kupplung von Methan über trägergestützte Erdalkalimetallhalogenidkatalysatoren), Appl. Cat., Bd. 50, S. 223 (1989) die Leistung von MgCl_2 auf MgO - sowie von TiO_2 auf SiO_2 -Trägern. Die TiO_2 - und SiO_2 -Katalysatoren wiesen relativ geringe Kupplungsleistungen auf.

Zusammenfassung der Erfindung

Diese Erfindung betrifft Verfahren für die oxydative Kupplung von Methan, um schwerere Kohlenwasserstoffe, einschließlich Äthen und Äthan, zu produzieren, wobei diese Verfahren nicht nur über eine gute Leistung verfügen, d. h. Alkanumwandlung und Selektivität gegenüber höheren Kohlenwasserstoffen, sondern auch imstande sind, im Verlaufe längerer Betriebszeiten Hochäthen zu Äthanmolverhältnissen zu liefern.

Bei einem Aspekt dieser Erfindung bestehen die Katalysatoren für die oxydative Kupplung aus mindestens einer Barium- oder Strontiumverbindung (Komponente der basischen Gruppe II A), die in bezug auf die oxydative Kupplung von Methan zur Produktion von höheren Kohlenwasserstoffen in inniger Assoziation mit Metalloxid (Metalloxidverbrennungspromotorkomponente) katalytisch aktiv ist, wodurch die Oxydation von Methan unter den Bedingungen der oxydativen Kupplung zu Kohlenoxiden (Kohlendioxid und Kohlenmonoxid) gefördert wird. Das Metalloxid wird vorzugsweise aus den Metalloxiden der Gruppe IV A (besonders Titan und Zirkonium) und der Gruppe III B (vor allem Aluminium und vorzugsweise Gallium) ausgewählt, die die Bildung von Kohlenoxiden fördern. Das Metalloxid wird bei 700°C und einer Raumgeschwindigkeit von ca. 1000 reziproken Stunden häufig mindestens 5, vorzugsweise mindestens 10, besser 10–50% Methan in einem Speisestrom von 10 Vol.-% Methan und 5 Vol.-% Sauerstoff umwandeln und Stickstoff („Oxydationsbedingungen“) zu Kohlenoxiden austarieren. Folglich wäre hochreines Aluminiumoxid mit einer geringen spezifischen Oberfläche, das sich unter den Oxydationsbedingungen recht träge verhält, als die Metalloxidverbrennungspromotorkomponente nicht geeignet.

Bei einem anderen Aspekt der Erfindung umfassen die Katalysatoren für die oxydative Kupplung von Methan mindestens eine Barium- oder Strontiumverbindung, die in bezug auf die oxydative Kupplung von Methan katalytisch aktiv ist, um somit höhere Kohlenwasserstoffe in inniger Assoziation mit mindestens einem Metalloxid zu produzieren, das aus der aus TiO_2 , ZrO_2 und Ga_2O_3 bestehenden Gruppe ausgewählt wurde.

Bei dem Verfahren der oxydativen Kupplung werden bei dieser Erfindung Methan und reaktionsfreudiges sauerstoffhaltiges Material einer Reaktionszone zugeführt, die eine katalytisch effektive Menge eines oxydativen Kupplungskatalysators in Anwesenheit eines halogenhaltigen Dampfphasenzusatzes in einer Menge enthält, die in Kombination mit dem Katalysator ausreichend ist, ein Äthen-Äthanverhältnis von mindestens ca. 2,5 zu liefern; in der Reaktionszone werden die Bedingungen der oxydativen Kupplung aufrechterhalten, um wenigstens einen Teil des Methans zu Äthen und Äthan umzuwandeln und es wird ein ausfließendes Medium, das in der Reaktionszone produziertes Äthen und Äthan enthält, abgeleitet.

Die bei dieser Erfindung verwendeten Katalysatoren scheinen imstande zu sein, ein höheres Äthen-Äthan-Verhältnis zu liefern, wenn der Betrieb entsprechend den Verfahren dieser Erfindung gestaltet wird. Es ist höher als das Verhältnis, das von ähnlichen Katalysatoren erhalten wird, die jedoch unter sonst ähnlichen Bedingungen keinen Metalloxidverbrennungspromotor enthalten. Mehr noch, die Verfahren dieser Erfindung sind oft in der Lage, die Anwesenheit von größeren Mengen an Halogenkomponenten auszuhalten, ohne daß dabei eine übermäßige Katalysatorentaktivierung auftritt. Das ist aber bei sonst ähnlichen Verfahren der Fall, die einen Katalysator verwenden, der keinen Metalloxidverbrennungspromotor enthält.

Detaillierte Erfindungsbeschreibung

Entsprechend dieser Erfindung wird Methan zu Äthen und Äthan umgewandelt. Das Methan kann mit niederem Alkan, z. B. mit solchem, das mindestens aus Äthan und Propan besteht, anwesend sein. Methan stellt wegen seiner Häufigkeit und der Absicht, es zu höheren Kohlenwasserstoffen umzuwandeln, die im Eintrag am meisten bevorzugte Komponente dar. Die Umwandlungsprodukte bilden höhere Kohlenwasserstoffe, die vor allem aus Alkanen und Alkenen bestehen. Wegen ihrer umfassenden Verwendung in handelsüblichen Chemikalien werden meist Produktgemische, die gegenüber Äthen eine hohe Selektivität aufweisen, bevorzugt und von den Verfahren dieser Erfindung geliefert. Die Reaktion erfolgt in Anwesenheit eines reaktionsfreudigen sauerstoffhaltigen Materials (Oxydationsmaterials), das zu den hier verfolgten Zwecken aus atomarem Sauerstoff oder aus einer Verbindung bzw. einem chemischen Komplex besteht, bei dem für die oxydative Kupplung ein Sauerstoffatom zur Verfügung steht.

Das Kohlenwasserstoff-Umwandlungsverfahren stellt ein Cofeed- oder Simultanverfahren dar, bei dem sowohl das Oxydationsmaterial als auch der methanhaltige Eintrag gleichzeitig der Reaktionszone zugeführt werden.

Bei einem Cofeed-Verfahren können das Oxydationsmaterial und das Methan durch einen Strom oder durch mehrere separate Ströme oder – das ist am häufigsten der Fall – in einem vorgemischten Strom eingeführt werden. Im allgemeinen beträgt das Molverhältnis des Gesamtalkans zum aktiven Sauerstoffatom des Oxydationsmaterials (ein aktives Sauerstoffatom ist ein Atom, das für die Oxydation zur Verfügung steht) mindestens ca. 1:2, besser 1:2 bis 50:1, vorzugsweise 1:1 bis 20:1. Das Gesamtalkan umfaßt meist mindestens ca. 2 Vol.-%, z. B. bis zu etwa 95, besser 5–90 Vol.-% des Gesamtgases, das der Reaktionszone zugeführt wird. Häufig werden die Speiseströme durch essentiell träge Gase wie Helium, Stickstoff, Argon, Dampf und Kohlendioxid verdünnt. Im Falle einer solchen Verdünnung entfallen auf das Verdünnungsmittel gewöhnlich ca. 5–95 Vol.-% des Speisestroms. Als Oxydationsmaterial ist jedes sauerstoffhaltige Material geeignet, das unter den Bedingungen der Reaktionszone ein aktives Sauerstoffatom für die oxydative Kupplung abgibt. Ohne sich an eine bestimmte Theorie binden zu lassen, besteht die Ansicht, daß das Sauerstoffatom als ein reaktionsfreudiges Atom einer gasförmigen Zone und/oder auf der Oberfläche eines Katalysators, z. B. in reagierter, absorbierter oder adsorbierter Form, bereitgestellt werden kann. Geeignete Oxydationsmaterialien sind normalerweise gasförmig wie z. B. molekularer Sauerstoff (z. B. als Sauerstoff, angereicherte Luft oder als Luft), Ozon und Gase, die Sauerstoff beispielsweise als N_2O abgeben. Materialien, die unter den Umgebungsbedingungen flüssig oder fest sind, können ebenfalls verwendet werden, vorausgesetzt, sie lassen sich leicht in die Reaktionszone einführen.

Die Reaktion findet bei erhöhten Temperaturen statt. Im allgemeinen muß eine Mindesttemperatur erreicht werden, ehe eine nennenswerte Kohlenwasserstoffproduktion eintritt. Ist die Temperatur zu hoch, dann wird eine zu große Kohlenwasserstoffmenge bei Oxydations- oder Degradationsreaktionen verbraucht. Häufig liegt die Temperatur im Bereich von ca. 500 bis 1000°C, z. B. bei etwa 600–800°C. Die Reaktionspartner werden vor ihrer Einführung in die Reaktionszone gewöhnlich vorgewärmt, z. B. auf eine Größe im Bereich von ca. 200°C, vorzugsweise auf etwa 100°C der Temperatur in der Reaktionszone.

Der Druck in der Reaktionszone kann stark variieren: von weniger als Atmosphärendruck bis zu 100 absoluten Atmosphären, oder er befindet sich am häufigsten im Bereich von ca. 1 bis 100, besser 1–50 absoluten Atmosphären. Die Reaktionen laufen im allgemeinen schnell ab und die Reaktionspartner können deshalb eine relativ kurze Zeit, z.B. weniger als ca. 30 s, häufig weniger als etwa 10 s, in der Reaktionszone unter Reaktionsbedingungen verweilen. Oft beträgt die Verweildauer ca. 0,001–5 s, besser 0,1–3 s. Die Raumgeschwindigkeit des Gases in Stunden, bezogen auf das Gesamtgas, das dem Volumen der Reaktionszone zugeführt wird, beträgt häufig 50–50 000, vorzugsweise 500–15 000 reziproke Stunden. Da die Reaktionen der Alkanumwandlung auch ohne Anwesenheit eines Katalysators ablaufen, kann das Gesamtvolumen des Gefäßes, in dem die Reaktion stattfindet, wesentlich größer sein als das Volumen der, einen Katalysator enthaltenden, Reaktionszone. Ungeachtet dieser Tatsache wird das Volumen der Reaktionszone häufig als das Volumen des mit Katalysator gefüllten Gefäßes berechnet.

Die Reaktion kann in einem beliebigen Reaktor durchgeführt werden, der die Reaktionstemperaturen gewährleistet. Die Reaktion kann in einem Einzelreaktor oder in einer Reihe von aufeinanderfolgenden und/oder parallelen Reaktoren durchgeführt werden. Das Katalysatorbett kann aus jedem geeigneten Typ bestehen, einschließlich – jedoch nicht auf diese Typen beschränkt – aus einem Fest-, Fließ-, Steig-, Fall-, Siede- und Bewegtbett.

Die Katalysatorgröße und -gestalt können, abhängig vom Reaktortyp, unterschiedlich sein. Bei Fließ-, Siede- und Steigbettleaktoren weist der Katalysator Hauptabmessungen meist zwischen 30 und 300 Mikron auf. Bei Fließbettleaktoren kann der Katalysator jede geeignete Gestalt, einschließlich Kugel-, Pellet-, Zylinder-, monolithische Form usw., aufweisen, und die Größe und Gestalt können davon beeinflusst werden, ob es beim Passieren des Bettes zu einem Druckabfall kommen kann. Häufig beträgt der Katalysator in seinen Hauptabmessungen mindestens ca. 0,2 cm, besser etwa 0,5–2 cm. Monolithische Katalysatoren, die aus einem Träger bestehen können, auf dem sich die katalytisch aktive Komponente befindet, oder die homogen sein können, können kalibriert werden, damit sie in das Reaktorvolumen passen.

Die Katalysatoren dieser Erfindung enthalten eine katalytisch wirksame Menge einer Komponente der basischen Gruppe IIA, um die oxydative Kupplung zu bewirken. Der Katalysator enthält weiterhin eine ausreichende Menge des Metalloxydverbrennungspromotors, um im Zusammenhang mit der Dampfphasenhalogenkomponente zu ermöglichen, daß ein Äthen-Äthan-Verhältnis von wenigstens ca. 2,5:1, vorzugsweise mindestens etwa 3:1, besser ca. 3:1 bis 30:1 und in einigen Fällen auch von 5:1 bis 20:1 erreicht wird. Die relative Menge des Metalloxydverbrennungspromotors in bezug auf die Komponente der basischen Gruppe IIA sollte ausreichend sein, damit bei den Einträgen der Dampfphasenhalogenkomponente pro Zeiteinheit zur Erlangung des gewünschten Äthen-Äthan-Verhältnisses die Katalysatorleistung (d.h. Methanumwandlung und Selektivität gegenüber Äthan und Äthen) nicht zu stark negativ beeinflusst wird. Wenn zu wenig Metalloxydverbrennungspromotor anwesend ist, dann kann der Fall eintreten, daß nicht nur keine Hochäthen- zu Äthanverhältnisse erreicht werden, sondern sich auch die Katalysatorleistung verringert. Mit zu viel Metalloxydverbrennungspromotor ist eine niedrige Selektivität gegenüber Äthan und Äthen zu verzeichnen und selbst mit höheren Dosierungen der Dampfphasenhalogenkomponente wird keine befriedigende Katalysatorleistung erzielt. Die Mengen der Komponente der basischen Gruppe IIA und des Metalloxydverbrennungspromotors können jedoch sehr unterschiedlich sein und werden je nach der Beschaffenheit der Komponenten variieren. Im allgemeinen wird das Masseverhältnis der Komponente der basischen Gruppe IIA zum Metalloxydverbrennungspromotor zwischen 0,05:10 bis 20:1, besser 1:1 bis 10:1, liegen. In vielen Fällen kann der Metalloxydverbrennungspromotor ohne weiteres in Formen erhalten werden, die sich als Träger eignen, und der Katalysator sollte deshalb in Form eines Trägerkatalysators Verwendung finden, bei dem der Träger vollständig oder teilweise aus dem Metalloxydverbrennungspromotor besteht. Die Komponente der basischen Gruppe IIA ist häufig in einer Menge von ca. 0,1 bis 30, vorzugsweise von etwa 0,1 bis 20 Ma.-%, bezogen auf die Gesamtkatalysatormasse, anwesend.

Bei einem bevorzugten Aspekt dieser Erfindung sind die Anteile an der Komponente der basischen Gruppe IIA und am Metalloxydverbrennungspromotor ausreichend, damit unter den nachstehend definierten Standardbezugsbedingungen die Ausbeute an C₂-Verbindungen, bezogen auf das Reaktionszone zugeführte Methan, mindestens ca. 15 Mol-% beträgt. In einigen Fällen beträgt die Ausbeute an C₂-Verbindungen unter diesen Bedingungen mindestens ca. 20 Mol-%.

Standardbezugsbedingungen

Katalysator:	zermahlen auf die Siebnummer 30–90 (Us-Siebreihen), etwa 1–10 g
Reaktionszone:	Quarzrohr (an der Katalysatorzone) 7 mm Innendurchmesser, die Speiseströme werden unmittelbar vor der Reaktionszone gemischt
Temperatur:	750°C
Druck:	11 Pound pro Quadratzoll Bezugsmaß (176 kPa absolut)
Raumgeschwindigkeit des Gases pro Stunde:	800–1 200 h ⁻¹
Eintrag	
Methan:	10 Mol-%
Sauerstoff:	5 Mol-%
Stickstoff:	Abgleich
Äthylchlorid:	zur Maximierung der Ausbeute (dynamisches Gleichgewicht)
Bestimmungszeit:	nach ca. 50–100 Betriebsstunden, wenn eine Stabilisierung eingetreten ist.

Die Komponente der basischen Gruppe IIA und der Metalloxydverbrennungspromotor befinden sich in inniger Assoziation. Ohne sich an eine bestimmte Theorie binden zu wollen, wird angenommen, daß die Komponente der basischen Gruppe IIA in ausreichendem Kontakt mit dem Metalloxydverbrennungspromotor stehen muß, damit die Verbrennungsaktivität des Metalloxydverbrennungspromotors ausreichend abgeschwächt ist, so daß die gegenüber der oxydativen Kupplung gewünschten selektiven Wirkungen auftreten können. Wegen der großen Vielzahl von geeigneten Komponenten der basischen Gruppe IIA und der Metalloxydverbrennungspromotoren, die verwendet werden können, wird es nicht für erforderlich gehalten,

zwischen den Komponenten bestimmte chemische Verbindungen zu bilden. Die Komponente der basischen Gruppe IIA kann die Aktivität von katalytischen Stellen auf dem Metalloxidverbrennungspromotor entaktivieren oder dämpfen.

Die exakten Spezies der Komponente der basischen Gruppe IIA, die katalytisch wirksam sind, und der genaue Mechanismus, mit dessen Hilfe der Katalysator die katalytische Funktion erfüllt, sind unbekannt. Sehr viele Barium- und Strontiumverbindungen scheinen jedoch verwendungsfähig zu sein. Beispiele für Verbindungen der basischen Gruppe IIA sind: Bariumoxid, Strontiumoxid, Bariumperoxid, Strontiumperoxid, Bariumsuperoxid, Strontiumsuperoxid, Bariumhydroxid, Strontiumhydroxid, Bariumkarbonat, Strontiumkarbonat, Bariumhalogenid (BaX_2), Strontiumhalogenid, Bariumoxyhalogenid (Ba(OX)_2), Strontiumoxyhalogenid, Bariumhalit ($\text{Ba(XO}_2)_2$), Strontiumhalit, Bariumhalat ($\text{Ba(XO}_3)_2$), Strontiumhalat, Bariumperhalat ($\text{Ba(XO}_4)_2$), Strontiumperhalat, wobei X einen oder mehrere Teile von Chlor, Brom und Jod und Mischungen aus diesen darstellt. Die bevorzugten Bariumverbindungen sind Bariumoxid, Bariumdihalogenid, Bariumkarbonat und Bariumhydroxid; die bevorzugten Strontiumverbindungen sind Strontiumoxid, Strontiumdihalogenid, Strontiumkarbonat und Strontiumhydroxid. Obwohl auch andere Erdalkalimetalle wie z. B. Magnesiumoxide und -salze und Kalziumoxide und -salze als Katalysatoren für die oxydative Kupplung vorgeschlagen wurden, scheinen sie aber weder über die Leistung noch die Lebensdauer zu verfügen, die sich bei den Katalysatoren erreichen lassen, die Barium- oder Strontiumverbindungen enthalten. Die Metalloxidverbrennungspromotoren schließen in sich Oxide und Verbindungen ein, die sich unter den Bedingungen der oxydativen Kupplung zu Oxiden verwandeln können. Beispiele für Metalloxide sind: Siliziumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Hafniumdioxid, Aluminiumoxid (besonders mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 0,2, wesentlich größer als ca. $0,3 \text{ m}^2/\text{g}$), Aluminosilikate (einschließlich Molekularsiebe) und Galliumoxid. Bei vielen dieser Metalloxide können Formen existieren, die nicht die gewünschte Verbrennungsaktivität aufweisen.

Häufig haben die Metalloxidverbrennungspromotoren eine größere spezifische Oberfläche, z. B. mindestens ca. 0,5 oder mehr, besser 0,5–100 oder mehr m^2/g als mit Hilfe von Stickstoff (unter $50 \text{ m}^2/\text{g}$) und Krypton (über $50 \text{ m}^2/\text{g}$) durch die BET-Methode ermittelt wurde; J. Am. Chem. Soc., Bd. 60, S. 309 (1938). Die auf den Katalysator aufgebrachte Metalloxidkomponente kann während des Prozesses der oxydativen Kupplung ihre Form (und ihre spezifische Oberfläche) verändern. So kann z. B. Rutilititandioxid aus Anatasitandioxid gebildet werden. Solche Metalloxide wie Gamma-Aluminiumoxid werden mitunter wegen ihrer starken verbrennungsfördernden Eigenschaften weniger bevorzugt als andere Aluminiumoxidformen. Die Metalloxide der Gruppe IA und der Gruppe IIA werden hier nicht als Metalloxidverbrennungspromotoren behandelt. Der Metalloxidverbrennungspromotor weist vorzugsweise eine Azidität von mindestens ca. 0,5 oder mindestens 0,6, z. B. 0,7–5 und mitunter 0,7–2 Mikromole der sauren Stellen pro Quadratmeter spezifischer Oberfläche auf. Die Oberflächenazidität wird bestimmt bei 100°C durch eine irreversible Ammoniakchemisorption einer bei 200°C in Helium vorbehandelten Probe. Wenn der Metalloxidverbrennungspromotor ein Alpha-Aluminiumoxid enthält, dann sollte dieses vorzugsweise eine Azidität von mindestens 1,25, z. B. von mindestens etwa 1,5 Mikromole der sauren Stellen pro Quadratmeter spezifischer Oberfläche aufweisen.

Die Katalysatoren, die die Komponente der basischen Gruppe IIA enthalten, werden bevorzugt durch einen Träger gestützt. Der Träger kann aus dem Metalloxidverbrennungspromotor, vor allem aus Titandioxid oder Zirkoniumdioxid und/oder aus Galliumdioxid, bestehen. Der Träger kann homogen oder heterogen beschaffen sein, d. h. mit dem Metalloxidverbrennungspromotor nur einen äußeren Überzug bilden, und die Träger können auch andere Stoffe als Metalloxide enthalten, so z. B. Metallkarbonate oder andere Salze, Aluminiumoxid, Erdalkalioxide oder -karbonate und Metalloxide oder -karbonate der Gruppe IIIA, einschließlich Lanthanoidreihen. Wenn er in einem Träger verwendet wird, dann umfaßt der Metalloxidverbrennungspromotor mindestens ca. 20 Ma.-%, besser 50–essentiell 100, am häufigsten 70–essentiell 100 Ma.-% des Trägers.

Der Träger sollte porös sein und eine spezifische Oberfläche (mit Hilfe von Stickstoff nach der B.E.T.-Methode bestimmt, J. Am. Chem. Soc., Bd. 60, S. 309 (1938)) von mindestens ca. 0,1, vorzugsweise mindestens ca. 0,2, besser 0,2–60 oder bis 100 oder mehr Quadratmeter pro Gramm aufweisen.

Die Katalysatoren können eine oder mehrere Alkali- und andere Erdalkalikomponenten enthalten. Sind diese Komponenten vorhanden, dann stehen sie im allgemeinen in einem Molverhältnis von mindestens 0,01:1, besser ca. 0,1:1 bis 10:1 und typisch auch 0,1:1 bis 1:1 zur Komponente der basischen Gruppe IIA. Diese Komponenten umfassen die Oxide und/oder Salze von einem oder mehreren der nachfolgenden Elemente: Natrium, Lithium, Kalium, Rubidium, Zäsi-um, Beryllium, Magnesium und Kalzium. Diese Verbindungen können sich in derselben Form wie die Komponente der basischen Gruppe IIA befinden, sie können z. B. die Form von Oxiden, Hydroxiden oder Salzen oder eine andere Form aufweisen. Silber und/oder Silberverbindungen können ebenfalls in einer Menge anwesend sein, die zur Erhöhung der Katalysatorleistung ausreichend ist – z. B. 0,01 bis 30 Ma.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators.

Die bei den Verfahren dieser Erfindung verwendeten Katalysatoren können auch andere Zusätze wie z. B. Komponenten der Gruppe IIIA (einschließlich Lanthanoidreihen) wie Lanthanoxid, Komponenten der Gruppe VA, der Gruppe IVA und Mangan enthalten. Diese anderen Zusätze können in einer Menge von ca. 0,0001 bis 10 oder mehr Ma.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, anwesend sein.

Die Katalysatoren können mindestens eines der Elemente Kobalt, Nickel und Rhodium in einer Menge bis zu ca. 2 Ma.-% enthalten, bezogen auf das Gewicht des Katalysators, dessen Menge ausreichend ist, eine erhöhte oxydative Kupplungsaktivität zu gewährleisten. Selbst dann, wenn nur eine relativ geringe Menge von Kobalt, Nickel und/oder Rhodium im Katalysator anwesend ist, sind die Prozesse imstande, eine wesentlich erhöhte Alkanumwandlung bei niedrigeren Reaktionstemperaturen zu gewährleisten. Außerdem wird bei den bevorzugten Aspekten der Erfindung das Kobalt und/oder Nickel und/oder Rhodium in einer Menge bereitgestellt, die ausreichend ist, das Molverhältnis Äthan zu Äthan im abfließenden Medium der Reaktorzone im Vergleich zu einem ähnlichen Katalysator zu erhöhen, der unter den gleichen Bedingungen die genannte Komponente nicht enthält. Die Gesamtmenge an Kobalt- und/oder Nickel- und/oder Rhodiumverbindung beträgt häufig mindestens 0,01, z. B. etwa 0,01–1 oder z. B. ca. 0,2–0,8 Ma.-% (berechnet als das Metall), bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators. Das Kobalt, Nickel oder Rhodium kann zuerst auf den Katalysator in elementarer oder gebundener Form (z. B. als Nitrat, Oxid, Hydroxid, Karbonat, Chlorid usw.) gegeben werden. Ohne sich an eine bestimmte Theorie binden zu wollen, besteht die Ansicht, daß das Metall zumindest teilweise in einer chemisch kombinierten Form (z. B. in einer oder mehreren Formen von Oxid, Karbonat und Halogenid, vor allem als Chlorid, Bromid oder Jodid) während des Verfahrens aufrechterhalten werden sollte. Siehe

US-Patentanmeldung Nr. (D-16274), die am selben Tag wie die vorliegende Anmeldung eingereicht wurde und auf die hiermit verwiesen wird.

Trägerkatalysatoren können mittels jedes geeigneten Verfahrens vorbereitet werden. Die bisher vorgeschlagenen Verfahren umfassen das Beschichten des katalytischen Trägers mit einem Schlamm oder einer Paste aus den Ingredienzien oder das Imprägnieren des Trägers unter Verwendung einer Lösung oder Suspension oder eines Ingredienzienkomplexes (die Imprägnierung kann bei allen Komponenten gleichzeitig oder nacheinander erfolgen). Die Imprägnierung kann durch ein beginnendes Befeuchtungsverfahren oder durch Eintauchen in die Mutterlauge oder durch Verdampfen eines Solvens aus einer Lösung oder Suspension, die den Träger enthalten, vorgenommen werden. Die Katalysatoren können getrocknet und, wahlweise, gebrannt werden.

Die Dampfphasenhalogenkomponente wird während des Verfahrens der Reaktionszone zugeführt. Sie kann diskontinuierlich oder kontinuierlich zugesetzt werden. Die Halogenkomponente kann in fester, flüssiger oder dampfförmiger Form zugegeben werden. Die Halogenkomponente kann aus Halogen, z.B. aus Chlor, Brom oder Jod, oder aus einer halogenhaltigen Verbindung bestehen. Die halogenhaltigen Verbindungen (chlor-, brom- und jodhaltige Verbindungen) können organisch oder anorganisch sein wie z.B. Halogenwasserstoff, Kohlenstofftetrahalid, Methylenhalogenid, Methylhalogenid, Methyltrihalogenid, Äthylhalogenid, Äthyltrihalogenid, Äthyltetrahalogenid, Vinylhalogenid, Sulfonylchlorid, Phosphonylchlorid usw. Die organischen Halogenide besitzen häufig 1–3 Halogenatome und 1–3 Kohlenstoffatome. Die Menge an Halogenkomponente, die dem Prozeß zugesetzt werden kann, ist variabel; die zugesetzte Menge sollte jedoch ausreichend sein, um die gewünschte Ausbeute an höheren Kohlenwasserstoffen und das gesuchte Verhältnis Äthen zu Äthan zu erhalten. Mit entweder zu wenig oder zu viel Halogenkomponentenzusatz wird die katalytische Leistung beeinträchtigt werden. Wenn zu wenig oder zu viel Halogenkomponente zugesetzt wurde, dann läßt sich recht häufig durch eine Veränderung der Zugabegeschwindigkeit der Halogenkomponente eine gute Leistung erzielen.

Es wurde festgestellt, daß bei der Erstverwendung von halogenidsalzhaltigen Katalysatoren eine Abscheidung der halogenhaltigen Komponente auftritt. Das wird gewöhnlich vom Erhalt von Verhältnissen Hochäthen zu Äthan begleitet, diese Verhältnisse weisen jedoch sogar bei Verfahren, die entsprechend dieser Erfindung durchgeführt werden, eine sinkende Tendenz auf. Mit Hilfe der Verfahren dieser Erfindung kann die Verringerung des Verhältnisses Äthen zu Äthan auf ein Minimum reduziert werden.

Die Menge der Halogenkomponente, die einem bestimmten Katalysatorsystem zugesetzt werden soll, wird unter anderem von der Komponente der basischen Gruppe IIA und vom Metalloxidverbrennungspromotor abhängen. Weiterhin kann sich die optimale Menge mit der Verwendung des Katalysators verändern.

Der Typ des zuzusetzenden Halogens wird ebenfalls die Leistung des Reaktionssystems beeinflussen. Im allgemeinen wird ein Verfahren, bei dem eine Bromidverbindung als Halogen Verwendung findet, ein höheres Verhältnis von Äthen zu Äthan hervorbringen als ein ähnliches Verfahren mit einer Chlorverbindung als Halogen. Innerhalb dieser Richtwerte liegt die Menge der kontinuierlich als Dampfphase zuzugebenden Halogenkomponente häufig im Bereich von 5 bis 5000, besser 10–1000 Teilen pro Million mal Volumen, bezogen auf das Volumen des Eintrages in die Reaktionszone.

Eine verdampfte Metallkomponente kann diskontinuierlich oder kontinuierlich in die Reaktionszone in einer Menge eingeführt werden, die ausreichend ist, die Geschwindigkeit der Dampfphasen-Alkanumwandlungsreaktion zu verringern. Eine Verstärkung der Selektivität gegenüber höheren Kohlenwasserstoffen kann durch die Verwendung des verdampften Metallkomponentenadditivs erreicht werden und die von den Katalysatoren gewährte Selektivität wird dabei noch besser realisiert werden. Siehe die US-Patentanmeldung Nr. (D-16270), die am selben Tag wie die vorliegende Anmeldung eingereicht wurde und auf die hiermit verwiesen wird.

In der Praxis kann die Menge der zuzusetzenden verdampften Metallkomponente durch die Überwachung der Selektivität gegenüber höheren Kohlenwasserstoffen ermittelt und die einzuführende Menge geregelt werden. Die Menge der einzuführenden verdampften Metallkomponente kann sehr unterschiedlich sein und wird in einem gewissen Maße von der Beschaffenheit der verdampften Metallkomponente abhängen. Häufig beträgt die Menge der zugeführten verdampften Metallkomponente mindestens ca. 0,001 Pikogramm, besser jedoch etwa 0,005 Pikogramm bis 10000 oder mehr Milligramm pro Kubikmeter Alkan im Eintrag (ermittelt unter Standardtemperatur und -druck /STD/).

Es ist nicht wesentlich – und das trifft tatsächlich auch auf die meisten Beispiele nicht zu –, daß die verdampfte Metallkomponente einen Siedepunkt unterhalb der Reaktionstemperatur aufweist. Die meisten geeigneten verdampften Metallkomponenten besitzen Siedepunkte, die unter Reaktionsbedingungen weit über der Reaktionstemperatur liegen. Die verdampfte Metallkomponente sollte jedoch unter Reaktionsbedingungen einen Dampfdruck aufweisen, der ausreichend ist, die gesuchte Menge an verdampfter Metallkomponente bereitzustellen, um die bei der Dampfphase der Alkanumwandlung gesuchte Reduktion zu erreichen. Dementsprechend sind die verdampften Metallkomponenten vorzugsweise geschmolzen oder stehen bei der Reaktionstemperatur kurz vor dem Schmelzen (z.B. innerhalb von 100°C). Die Schmelzpunkte einiger verdampfter Metallkomponenten sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Verdampfte Komponente	Ungefährer Schmelzpunkt (°C)
Bariumchlorid	963
Strontiumchlorid	875
Bariumbromid	847
Natriumchlorid	801
Kalziumchlorid	782
Kaliumchlorid	770
Natriumbromid	758
Bariumjodid	740
Kaliumbromid	730

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verdampfte Komponente	Ungefährer Schmelzpunkt (°C)
Rubidiumchlorid	718
Kaliumjodid	686
Natriumjodid	653
Zäsiumchlorid	645
Strontiumbromid	643
Zäsiumjodid	612
Lithiumchlorid	605
Bariumhydroxid	408
Kaliumhydroxid	405
Natriumhydroxid	318
Zäsiumhydroxid	272

Die bevorzugten verdampften Metallkomponenten sind Salze der Gruppen IA und IIA. Solche Salze wie Nitrate, Chromate usw. können bei Reaktionstemperaturen explosive Eigenschaften aufweisen. Solche Salze und andere, die sich negativ zersetzen oder oxydieren können, werden im allgemeinen vermieden. Die verdampfte Metallkomponente kann jedoch in Form eines Oxids, Hydroxids, Peroxids, Superoxids oder Salzes zugesetzt und unter den Reaktionsbedingungen zu einer anderen Verbindung umgewandelt werden. Im allgemeinen sind Halogenide, vor allem Chloride, Bromide und Jodide, die bevorzugten Salze. Die verdampfte Metallkomponente kann mit Hilfe aller dafür geeigneten Mittel in die Reaktionszone eingeführt werden. Am besten ist es, wenn die verdampfte Metallkomponente beim Passieren der Reaktionszone relativ gleichmäßig verteilt wird. Die Einführung kann z. B. so erfolgen, daß ein Strom von verdampfter Metallkomponente der Reaktionszone oder dem Speisestrom in Form von Dampf zugesetzt wird. Da die meisten verdampften Metallkomponenten unter den Reaktionsbedingungen keine Gase darstellen, müssen die verdampften Metallkomponenten mittels Sublimation oder des Effekts von partiellem Druck über die Metallkomponente in flüssigem Zustand in die Dampfphase eintreten. Daher ist es oft wünschenswert, bei einer erhöhten Temperatur (z. B. 400–1000°C, besser 500–850°C) das gesamte Speisegas oder einen Teil davon über die Metallkomponente zu leiten, damit die gewünschte Metallkomponentenmenge verdampft wird. Da bei diesen erhöhten Temperaturen Oxydationsreaktionen auftreten können, wird die verdampfte Metallkomponente häufig entweder mit einem alkanhaltigen Strom, dem Sauerstoff essentiell fehlt, oder mit einem sauerstoffhaltigen Strom, dem Alkan essentiell fehlt, in Kontakt gebracht. Der Strom kann dem Restteil der Speisegase (bei einem kontinuierlichen Verfahren) beigemischt werden. Sollte die verdampfte Metallkomponente in der Reaktionszone erstarren oder koaleszieren bzw. adsorbiert oder absorbiert werden, dann kann ein Aufbau der verdampften Metallkomponente eintreten. In vielen Fällen ist der Aufbau nicht allzu schädlich, wenn er jedoch die Leistung der Reaktion negativ beeinflußt, dann kann es angezeigt sein, die Einführung der verdampften Metallkomponente vorübergehend zu unterbrechen.

Die folgenden Beispiele dienen zur Illustration der Erfindung und sind nicht auf diese beschränkt. Alle Teile und Prozente von festen Substanzen sind, wenn nicht anderweitig vermerkt oder das nicht klar aus dem Kontext hervorgeht, in Gewicht und die von Flüssigkeiten und Gasen in Volumen angegeben.

Die Katalysatoren werden durch eines der beiden allgemeinen Verfahren, Verfahren A oder B, hergestellt. Die entsprechende Siebnummer des Trägers wurde durch Sieben und/oder Zermahlen und Sieben der Träger vor der Anwendung der Verfahren A und B erhalten. Beim Verfahren A werden die Trägerkatalysatoren durch die Anwendung der beginnenden Feuchtigkeits Technik vorbereitet. Bei diesem Verfahren werden die Komponentenmengen, die die gewünschten Füllstoffe liefern sollen, in der Menge entionisierten destillierten Wassers aufgelöst, die notwendig ist, damit gerade die Poren des Trägers gefüllt werden. Die Lösung wird anschließend den Trägerpartikeln zugesetzt. In einigen Fällen, wenn die Dopanten nicht leicht lösbar sind, werden dem Träger Komponentensuspensionen zugefügt. Das daraus resultierende Material wird in einem Vakuumofen bei 130°C in einem Vakuum von 16 bis 84 kPa im Verlauf von 1 bis 50 Stunden (vorzugsweise 16–20 h) getrocknet. Einige der getrockneten Katalysatoren werden entweder ohne weitere Behandlung getestet oder zuerst bei atmosphärischem Druck (gewöhnlich bei 800–850°C) an der Luft gebrannt. Füllstoffe aus metallischen oder anorganischen Verbindungen werden als Ma.-% ausgedrückt, bezogen auf 100 Ma.-% des Katalysators.

Bei dem Verfahren B werden die Trägerkatalysatoren folgendermaßen vorbereitet: die entsprechende Komponentenmenge wird in Wasser gegeben, das zusammen mit dem Träger umgerührt wird; dabei wird in einem Glasgefäß auf einer Heizplatte 2–3 Stunden lang erwärmt (oder so lange, bis fast kein Wasser mehr vorhanden ist), um das Material im und auf dem Träger zu verteilen. Sind die Dopanten schwer lösbar, dann werden sie zuerst fein zermahlen. Es wird entionisiertes destilliertes Wasser (50 Milliliter wenn nicht anders festgelegt) verwendet. Das daraus resultierende Material wird in einem Vakuumofen bei 130°C in einem Vakuum von 16 bis 84 kPa im Verlaufe von 1 bis 50 Stunden (vorzugsweise 16–20 h) getrocknet. Einige der getrockneten Katalysatoren werden anschließend bei atmosphärischem Druck (gewöhnlich bei 850°C) an der Luft gebrannt. Füllstoffe aus metallischen oder anorganischen Verbindungen werden als Ma.-%, bezogen auf 100 Ma.-% des Katalysators, ausgedrückt. Zur Einschätzung der Katalysatoren wird ein Reaktorsystem verwendet, das aus zwei parallelen Reaktoren besteht, denen eine Vielzahl von Gasen zugeführt werden kann. Das Reaktorsystem besteht aus einem Gaszuführungssystem, zwei röhrenförmigen Mikroreaktoren (einem System zur Dampfzuführung zu einem dieser Mikroreaktoren), zwei Lindberg-Röhrenöfen, zwei Flüssigkeitssammelsystemen, einem eingegliederten Gasanalysator mit einem Strömungswähler und einem separaten Flüssigkeitsanalysator.

Zwei Lindberg-Röhrenöfen „Mini-Mite“ (TM), Modell 55035 (800W, 115V, 1100°C max. Betriebstemperatur) werden zum Erhitzen der röhrenförmigen Mikroreaktoren verwendet. Die gesamte zylinderförmige Heizkammer besteht aus zwei Hälften, wodurch eine Ofenkonstruktion mit zweigeteiltem Scharnier entsteht. Jede Hälfte stellt eine Verbundeinheit von Moldatherm (TM), Lindbergs Hochtemperatur-Keramikfaserisolierung, und ein schräg wendelförmiges legiertes Heizelement dar. Es werden Quarzreaktoren verwendet. Sie umfassen den Reaktor A, den Reaktor C und den Reaktor D. Die Reaktoren werden vertikal betrieben.

Der Reaktor A ist in Form einer Quarzrohrleitung mit einem Innendurchmesser von 1,5 cm (1,7 cm Außendurchmesser) konstruiert und besitzt Thermoelement-Quarztauchrohre von 0,3 cm Innendurchmesser (0,5 cm Außendurchmesser), die längs des Reaktorzentrums verlaufen. Das Thermoelement-Tauchrohr im Reaktor A verläuft durch das Katalysatorbett (in den Vorwärmbereich), was es gestattet, die Temperatur des Vorwärmgeräts, des Katalysatorbetts und des Postkatalysatorbereichs zu überwachen. Der Reaktor A ist 56,5 cm lang, das Thermoelement-Tauchrohr reicht 33,75 cm in den Reaktor. Der Boden des erhitzten Reaktorbereiches ist 12,75 cm über dem Reaktorboden angeordnet. Der Kopf des erhitzten Bereiches befindet sich 46,75 cm über dem Reaktorboden. Das Postkatalysatorvolumen ist mit Quarzsplittern der Siebnummer 20/40 oder 14/30 (US-Siebreihen) angefüllt, um die Postkatalysator-Hochtemperaturverweilzeit der Produkte zu verringern und den Katalysator an seinem Platz zu halten. Das Bodenende des Reaktors ist rechtwinklig zum Reaktor mit einer Quarzrohrleitung von 1,0 cm Innendurchmesser (1,2 cm Außendurchmesser) verbunden.

Der Mittelpunkt des Katalysatorbetts liegt 18,5 cm über dem Ofenboden oder 31,25 cm über dem Reaktorboden. Wenn das Reaktorzentrum bei typischen Gasfließgeschwindigkeiten auf 802 °C erhitzt ist, dann weist der Boden des erhitzten Reaktorteils eine Temperatur von ca. 645 °C auf.

Der Reaktor C ist in Form einer Quarzrohrleitung mit einem Innendurchmesser von 0,9 cm (1,1 cm Außendurchmesser) konstruiert. Der Reaktor C ist 56,5 cm lang. Der Boden des erhitzten Reaktorbereiches ist 12,75 cm über dem Reaktorboden angeordnet. Der Kopf des erhitzten Bereiches befindet sich 46,75 cm über dem Reaktorboden. Das Postkatalysatorvolumen ist mit Quarzsplittern der Siebnummer 20/40 oder 14/30 (US-Siebreihen) angefüllt, um die Postkatalysator-Hochtemperaturverweilzeit der Produkte zu verringern und den Katalysator an seinem Platz zu halten. Das Bodenende des Reaktors ist rechtwinklig zum Reaktor mit einer Quarzrohrleitung von 1,0 cm Innendurchmesser (1,2 cm Außendurchmesser) verbunden. Die Reaktorenden sind aus Quarz-O-Ring-Gelenken (1,5 cm Innendurchmesser am Einlaß und 0,9 cm am Auslaß) gefertigt, was es ermöglicht, den Reaktor problemlos in das System einzupassen.

Der Mittelpunkt des Katalysatorbetts befindet sich 18,5 cm über dem Ofenboden oder 31,25 cm über dem Reaktorboden. Der Reaktor C besitzt dasselbe Temperaturprofil wie der Reaktor A.

Der Reaktor D ist 30,5 cm hoch und in Form einer Quarzrohrleitung mit einem Innendurchmesser von 0,9 cm (1,1 cm Außendurchmesser) konstruiert. Das ist an 26 cm einer Quarzrohrleitung von 3 mm Innendurchmesser (5 mm Außendurchmesser) angeschlossen. Der Reaktor C ist 56,5 cm lang. Der Boden des erhitzten Reaktorbereiches ist 12,75 cm über dem Reaktorboden angeordnet. Der Kopf des erhitzten Bereiches befindet sich 43,75 cm über dem Reaktorboden. Das Postkatalysatorvolumen des breiteren Reaktorteils ist mit Quarzsplittern, Quarzwolle, Siebnummer 20/40 oder 14/30 oder entweder mit Quarzsplittern oder mit Quarzwolle angefüllt, um die Postkatalysator-Hochtemperaturverweilzeit der Produkte zu verringern und den Katalysator an seinem Platz zu halten. Das Bodenende des Reaktors ist rechtwinklig zum Reaktor mit einer Quarzrohrleitung von 1,0 cm Innendurchmesser (1,2 cm Außendurchmesser) verbunden.

Der Mittelpunkt des Katalysatorbetts befindet sich 18,5 cm über dem Ofenboden oder 31,25 cm über dem Reaktorboden. Der Reaktor D besitzt dasselbe Temperaturprofil wie der Reaktor A.

Das Katalysatorbett wird im Reaktor D von Quarzsplittern mit einer Siebnummer im Bereich von 14 bis 40 (US-Siebreihen) unterhalb und oberhalb des Katalysatorbetts das von den Quarzsplittern durch Quarzwolle getrennt ist, gebildet. Die Länge des Katalysatorbetts längs des Reaktors ist unterschiedlich und hängt vom Gewicht des verwendeten Katalysators, der Dichte des Katalysators und dem Typ des verwendeten Reaktors ab. Die meisten Katalysatoren liegen im Bereich der Siebnummern 30–100 (US-Siebreihen), viele davon weisen die Siebnummern 30–60 und viele auch die Siebnummern 60–100 auf.

Bei den allgemeinen Betriebsverfahren werden die Reaktoren oberhalb und unterhalb des Katalysatorbetts mit gewaschenen Quarzsplittern gefüllt. Diejenigen Teile des Reaktors D mit einer Rohrleitung von 0,3 cm Innendurchmesser werden nicht mit Quarz gefüllt. Quarzwolle wird verwendet, um die Quarzsplitter vom Katalysatorbett zu trennen und die Quarzsplitter im Reaktor festzuhalten. Unverdünnte Katalysatoren mit unterschiedlicher Siebnummergröße werden mit Ausnahme der Fälle verwendet, bei denen der Katalysator nur als ein feines Pulver zur Verfügung steht. In diesen Fällen wird er mit Quarzsplittern mit einer Siebnummer von 14 bis 40 verdünnt.

Die beschickten Reaktoren werden unter Stickstoff bis auf ca. 176 kPa absolut (11 Pound pro Quadratzoll Bezugsmaß) unter Druck gesetzt und anschließend beim Erhitzen mit Stickstoff ausgewaschen. Die während der Reaktionen in das Reaktorsystem eintretenden und dieses verlassenden Gasgemische werden intervallmäßig gaschromatographisch analysiert. Der Reaktordruck wird während der Reaktion auf ca. 176 kPa aufrechtgehalten, und Stickstoff dient als Verdünnungsgas. Das Einsatzgut enthält bei den meisten Versuchen $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ in einem Molverhältnis von etwa 2/1/17. Nach den Versuchen wird der Reaktionsfluß unterbrochen und der Reaktor beim Abkühlen mit Stickstoff ausgewaschen. In den sich anschließenden Tabellen werden die folgenden definierten Termini verwendet:

Temperatur (Temp.)	– Temperatur des Katalysatorbetts (C).
Time (Zeit)	– die Zeit, die seit Beginn des Reaktionsflusses vergangen ist (min).
CH_4C	– Mol-% des zur Reaktion gebrachten Methans.
Sel.	– in % ausgedrückte Selektivität gegenüber Äthan + Äthen, bezogen auf das zur Reaktion gebrachte Methan.
Yield (Ausbeute)	– Mol-% des zu C_2 -Verbindungen umgewandelten Methans, berechnet als $(\text{CH}_4\text{-Umwandlung}) \times (\text{C}_2\text{-Selektivität}) : 100$.
=/–	– Molverhältnis von Äthen zu Äthan im Produktstrom.
CO_2/CO	– Molverhältnis von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid im Produktstrom.
GHSV	– Raumgeschwindigkeit des Gases in Stunden (reziproke Stunden), (Standardtemperatur und -druck).
CH_4 in	– Mol-% des in den Speisestrom eingeführten Methans.
O_2 in	– Mol-% des in den Speisestrom eingeführten Sauerstoffs.
ECI	– Zuführungsgeschwindigkeit von Äthylchlorid in Teilen pro Million multipliziert mit dem Volumen, bezogen auf das Gesamteinsatzgut.
EBr	– Zuführungsgeschwindigkeit von Äthylbromid in Teilen pro Millionen multipliziert mit dem Volumen, bezogen auf das Gesamteinsatzgut.

Beispiel 1

Bariumkarbonat mit einem Ma.-% von 5 (3,5 Ma.-% Barium) auf einem Titandioxidkatalysator wird entsprechend dem vorstehend beschriebenen allgemeinen Verfahren B vorbereitet, wozu 0,3g Bariumkarbonat (von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook New Hampshire, Fabrikationsnummer S96252B, 99,997 Ma.-%) und 0,9g Titandioxid (von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S96579, 99,995 Ma.-%) ausschließlich 40ml Wasser verwendet werden. Der Katalysator wird bei 850°C 4 Stunden lang gebrannt. Die Partikelgröße des Katalysators weist Siebnummern zwischen 60 und 100 auf (US-Siebreihen). Die Tabelle II gibt die Leistung des Katalysators an, bei dem die beschriebenen Ausrüstungen und Verfahren angewendet werden. Der Reaktor D wird mit 5g Katalysator verwendet. Wie ersichtlich ist, übt die Menge der Halogenkomponente eine nachweisbare Wirkung auf den Katalysator aus.

Tabelle II

Temp. °C	CH ₄ C %	Sel. %	Yield %	=/-	CO ₂ /CO	CH ₄ in Mol-%	O ₂ in Mol-%	Time Min.	GHSV hr ⁻¹	ECI ppmv
750	22,0	8,5	1,9	0,7	0,9	10,4	5,1	30	2743	6
750	21,0	9,2	1,9	0,8	0,8	10,4	5,1	120	2743	6
750	17,4	13,2	2,3	0,7	0,7	10,2	4,9	4845	2743	6
750	15,9	14,1	2,2	0,7	0,7	10,0	5,2	7050	2743	6
750	30,3	40,6	12,4	4,9	0,3	10,2	5,2	8850	2743	500
750	31,1	49,2	15,3	5,4	0,3	10,2	5,2	8985	2743	500
750	30,9	59,4	18,1	5,6	0,3	10,3	5,0	9570	2743	500
750	31,4	59,2	18,4	5,9	0,3	10,2	5,2	9630	2743	500
750	30,9	60,1	18,4	5,8	0,3	10,2	5,2	9720	2743	500
750	31,1	63,2	19,1	5,6	0,3	10,2	4,9	11430	2743	500
750	38,8	54,5	20,5	8,4	0,3	10,2	4,9	11520	1714	500
750	38,9	53,9	20,4	8,5	0,3	10,2	4,9	11610	1714	500
750	37,9	53,7	20,1	8,4	0,3	10,2	5,1	12915	1714	500
750	34,3	54,6	18,5	5,9	0,5	10,2	4,9	13005	1714	250
750	34,3	53,9	18,2	5,8	0,5	10,2	4,9	13095	1714	250
750	33,4	53,3	17,7	5,7	0,5	10,3	5,3	13815	1714	250
750	33,9	52,6	17,7	5,8	0,5	10,3	5,2	13950	1714	250
750	34,3	52,3	17,7	5,8	0,5	10,3	5,2	14040	1714	250
750	34,9	52,0	17,8	5,8	0,5	10,3	5,2	14220	1714	250
750	34,9	52,0	17,8	5,8	0,5	10,3	5,2	14310	1714	250
750	30,9	61,6	18,7	5,7	0,3	10,2	5,1	14385	2743	500
750	30,5	61,9	18,6	5,6	0,3	10,2	5,1	14460	2743	500
750	23,9	65,5	15,5	4,0	0,3	16,1	5,4	14535	2743	500
750	23,9	65,5	15,5	4,0	0,3	16,1	5,4	14625	2743	500
750	24,8	66,0	16,0	3,9	0,3	16,0	5,1	16020	2743	500
750	23,3	65,9	15,3	3,9	0,3	16,3	5,2	18225	2743	500
750	30,3	58,2	17,3	5,9	0,3	16,2	5,1	18360	1714	500
750	30,4	58,7	17,4	5,9	0,4	16,2	5,1	18450	1714	500
750	44,9	48,8	21,8	11,3	0,3	7,3	5,1	18540	1714	500
750	44,1	49,5	21,9	11,3	0,3	7,3	5,1	18610	1714	500
750	34,2	59,1	20,5	7,3	0,3	7,3	5,1	18690	2743	500
750	34,6	58,2	20,5	7,4	0,3	7,3	5,1	18780	2743	500
750	37,7	58,1	21,7	8,0	0,3	6,2	5,1	18855	2743	500
750	38,0	58,2	21,9	8,0	0,3	6,2	5,1	18945	2743	500
750	37,2	60,8	22,2	7,5	0,3	6,4	5,1	19485	2743	500
750	36,9	60,9	22,1	7,4	0,3	6,4	5,1	19665	2743	500
750	37,4	59,0	21,9	7,9	0,3	6,4	4,9	19800	2743	500
750	38,2	58,5	22,0	8,1	0,3	6,4	4,9	19890	2743	500
750	38,9	58,5	22,2	8,2	0,3	6,4	4,9	19980	2743	500
750	38,1	58,9	22,1	8,1	0,3	6,4	5,1	20070	2743	500
770	48,0	47,8	23,1	11,1	0,3	6,4	5,1	20160	2743	500
730	30,3	63,3	18,8	5,8	0,2	6,4	5,1	20210	2743	500
750	39,0	58,2	22,2	8,2	0,3	6,4	5,1	20295	2743	500
750	38,6	58,7	22,2	8,1	0,3	6,4	5,1	20385	2743	500
750	38,8	58,4	22,3	8,2	0,3	6,3	4,8	20565	2743	500
750	37,8	58,5	22,0	8,1	0,3	6,4	5,1	21105	2743	500
750	47,1	47,4	22,6	12,8	0,3	6,2	5,0	21240	1714	500
750	47,5	47,2	22,5	12,8	0,3	6,2	5,0	21330	1714	500

Erläuterungen – siehe Seite 10.

Beispiel 2

Bariumchlorid mit einem Ma.-% von 5 (Barium mit einem Ma.-% von 3,5) auf einem Galliumoxidkatalysator wird entsprechend dem vorstehend beschriebenen allgemeinen Verfahren A vorbereitet, wozu 0,27 g Bariumchlorid (von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S94730, 99,999 Ma.-%) und 5 g Galliumoxid (von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S70392, 99,999 Ma.-%, BET-Oberfläche 4,22 m²/g) verwendet werden. Die Partikelgröße des Katalysators weist Siebnummern zwischen 30 und 60 auf (US-Siebreihen). Die Tabelle III gibt die Leistung des Katalysators an, bei dem die oben beschriebenen Ausrüstungen und Verfahren verwendet wurden. Der Reaktor D wird mit 0,5 g Katalysator verwendet.

Tabelle III

Temp. °C	CH ₄ C %	Sel. %	Yield %	=/-	CO ₂ /CO	CH ₄ in Mol-%	O ₂ in Mol-%	Time Min.	GHSV hr ⁻¹	ECl ppmv
750	40,2	46,5	18,5	11,5	58,9	9,9	5,1	70	900	50
750	41,7	48,4	19,9	8,5	216,8	9,9	5,1	145	900	50
750	42,6	49,0	20,5	7,3	183,5	9,9	5,1	275	900	50
750	38,5	44,8	17,4	4,9	42,6	10,0	5,1	995	900	50
750	40,9	48,5	19,5	4,5	9,3	10,1	5,3	1125	1500	50
800	37,1	39,2	14,4	4,2	46,7	10,1	5,3	1205	2100	50

Erläuterungen – siehe Seite 10.

Beispiel 3

Bariumchlorid mit einem Ma.-% von 5 (Barium mit einem Ma.-% von 3,5) auf einem Titandioxidkatalysator wird entsprechend dem vorstehend beschriebenen allgemeinen Verfahren A vorbereitet, wozu 0,27 g Bariumchlorid (von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S94730, 99,999 Ma.-%) und 5,0 g Titandioxid (von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S96579, 99,995 Ma.-%, BET-Oberfläche 0,82 m²/g) verwendet werden. Die Partikelgröße des Katalysators weist Siebnummern zwischen 30 und 60 auf (US-Siebreihen). Die Tabelle IV gibt die Leistung des Katalysators an, bei dem die oben beschriebenen Ausrüstungen und Verfahren angewendet wurden. Der Reaktor D wurde mit 0,5 g Katalysator verwendet. Wie ersichtlich ist, verringert sich das Verhältnis Äthan zu Äthen schnell nach dem Anfangsbetrieb des Bariumchloridkatalysators, das Verhältnis wird jedoch nach Beginn des Flusses von Äthylchlorid wiederhergestellt.

Tabelle IV

Temp. °C	CH ₄ C %	Sel. %	Yield %	=/-	CO ₂ /CO	CH ₄ in Mol-%	O ₂ in Mol-%	Time Min.	GHSV hr ⁻¹	ECl ppmv
750	38,2	47,9	18,1	11,0	0,4	9,8	5,2	30	878	0
750	38,1	46,2	17,4	10,6	0,4	9,8	5,2	140	878	0
750	37,0	44,9	16,5	9,7	0,5	9,8	5,2	230	878	0
750	36,4	42,8	15,5	8,8	0,6	9,8	5,2	320	878	0
750	35,5	41,0	14,5	8,0	0,7	9,8	5,2	410	878	0
750	36,0	38,4	13,6	6,5	0,8	9,8	4,7	590	878	0
750	36,7	35,9	12,7	5,5	0,9	9,8	4,7	770	878	0
750	34,8	32,8	11,3	4,9	1,0	9,8	4,7	950	878	0
750	33,2	31,3	10,4	4,5	1,1	9,7	4,6	1085	878	0
750	33,7	30,2	10,1	4,4	1,1	9,7	4,6	1175	878	0
750	33,1	29,5	9,8	4,2	1,1	9,7	4,6	1265	878	0
750	33,2	28,7	9,5	4,0	1,2	9,7	4,6	1355	878	0
750	33,0	28,2	9,3	3,9	1,2	9,7	4,6	1400	878	0
750	39,1	41,7	16,3	10,3	0,5	10,1	4,6	1535	978	500
750	39,0	42,2	16,5	10,5	0,5	10,1	4,6	1670	878	500
750	39,0	42,4	16,6	10,5	0,5	10,1	4,6	1850	878	500
750	39,7	42,5	16,8	10,5	0,5	10,4	4,9	2030	878	500
750	39,2	42,3	16,6	10,5	0,5	10,4	4,9	2210	878	500
750	38,9	42,5	16,6	10,5	0,5	10,4	4,9	2390	878	500
750	38,4	42,7	16,5	10,4	0,5	10,1	5,1	2525	878	500

Erläuterungen – siehe Seite 10.

Beispiel 4

Bariumkarbonat mit einem Ma.-% von 6 (Barium mit einem Ma.-% von 3,5) auf einem Zirkoniumdioxidkatalysator wird entsprechend dem vorstehend beschriebenen Verfahren B vorbereitet, wozu 0,301 g Bariumkarbonat (von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S96252B, 99,997 Ma.-%) und 6,0 g Zirkoniumdioxid (von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S96307, 99,9975 Ma.-%, BET-Oberfläche 0,95 m²/g) verwendet werden. Der Katalysator wird bei 850°C im Verlauf von 2 Stunden gebrannt. Die Partikelgröße des Katalysators weist Siebnummern zwischen 60 und 100 auf (US-Siebreihen). Der Reaktor D wird mit 5 g Katalysator, verdünnt mit 2 cm³ Quarzsplitt,

der Partikelgröße der Siebnummern zwischen 14 und 30 (US-Siebreihen) verwendet. Die Tabelle V enthält eine Einschätzung des Katalysators, bei dem die oben beschriebenen Ausrüstungen und Verfahren angewendet wurden. Es wurde eine hohe Raumgeschwindigkeit (5053 h^{-1}) angewendet. Es wird ein höheres Verhältnis von Äthen zu Äthan erreicht, wenn der Äthylchloridgehalt von 10 auf 200 ppmv erhöht wird.

Tabelle V

Temp. °C	CH ₄ C %	Sel. %	Yield %	=/-	CO ₂ /CO	CH ₄ in Mol-%	O ₂ in Mol-%	Time Min.	GHSV hr ⁻¹	ECI ppmv
750	37,1	24,7	9,1	1,3	5,4	9,3	4,6	45	5 053	10
750	36,9	26,1	9,6	1,3	4,8	9,3	4,6	185	5 053	10
750	37,3	27,4	10,1	1,4	4,5	9,5	4,8	365	5 053	10
750	37,2	28,8	10,6	1,4	4,4	9,6	4,8	590	5 053	10
750	37,3	29,7	10,9	1,4	4,4	9,6	4,8	770	5 053	10
750	37,2	30,2	11,1	1,4	4,3	9,6	4,8	950	5 053	10
750	37,0	30,2	11,1	1,4	4,2	9,6	4,8	1 085	5 053	10
750	37,1	30,6	11,2	1,4	4,1	9,6	4,8	1 445	5 053	10
750	36,2	30,6	11,0	1,4	3,9	9,7	4,8	1 805	5 053	10
750	36,0	30,0	10,7	1,4	3,7	9,7	4,7	2 210	5 053	10
750	35,6	29,0	10,3	1,4	3,5	9,5	4,6	2 525	5 053	10
750	34,5	28,6	9,9	1,4	3,2	9,5	4,6	2 885	5 053	10
750	34,9	27,8	9,6	1,4	3,0	9,7	4,7	3 245	5 053	10
750	34,5	26,6	9,2	1,4	2,8	9,7	5,0	3 650	5 053	10
750	34,7	26,0	8,9	1,4	2,7	9,7	4,7	3 965	5 053	10
750	34,7	25,2	8,6	1,4	2,6	9,7	4,7	4 325	5 053	10
750	34,2	24,6	8,3	1,4	2,5	9,8	4,9	4 685	5 053	10
750	34,0	23,9	8,1	1,4	2,4	9,8	5,0	5 090	5 053	10
750	30,3	34,7	10,5	2,2	1,1	9,6	5,1	6 530	5 053	200
750	29,8	36,0	10,8	2,5	0,6	9,5	5,0	6 845	5 053	200
750	28,1	42,8	12,0	2,7	0,4	9,5	5,0	7 205	5 053	200
750	27,7	42,9	11,9	2,8	0,3	9,5	4,8	7 565	5 053	200
750	27,8	42,9	11,9	2,8	0,3	9,4	4,8	7 970	5 053	200

Erläuterungen – siehe Seite 10.

Beispiel 5

Bariumchlorid mit einem Ma.-% von 5 (Barium mit einem Ma.-% von 3,5) auf einem Zirkoniumdioxidkatalysator wird entsprechend dem vorstehend beschriebenen Verfahren A vorbereitet, wozu 0,6 g Bariumchlorid (von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S94730, 99,999 Ma.-%) und 10,0 g Zirkoniumdioxid (von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S96307, 99,9975 Ma.-%, BET-Oberfläche $0,95 \text{ m}^2/\text{g}$) verwendet werden. Die Partikelgröße des Katalysators weist Siebnummern zwischen 60 und 100 auf (US-Siebreihen). Der Katalysator wird in bezug auf die oxydative Kupplung eingeschätzt und dabei werden die oben beschriebenen Ausrüstungen und Verfahren verwendet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle VI enthalten. Der Reaktor D wird mit 5,0 g Katalysator verwendet. Durch eine erneute Zugabe von Äthylchlorid wird eine Verbesserung des Verhältnisses Äthen zu Äthan erreicht.

Tabelle VI

Temp. °C	CH ₄ C %	Sel. %	Yield %	=/-	CO ₂ /CO	CH ₄ in Mol-%	O ₂ in Mol-%	Time Min.	GHSV hr ⁻¹	ECI ppmv
750	42,6	34,0	14,2	4,3	1,7	10,3	5,3	35	1 200	0
750	40,8	35,9	14,7	2,8	2,4	10,3	5,3	245	2 000	50
750	39,9	35,4	14,3	2,9	2,2	10,3	5,3	425	2 000	50
750	38,5	34,8	13,8	3,0	1,8	10,3	5,1	6 725	2 000	50
775	41,8	40,7	17,3	3,0	2,4	10,3	5,1	6 875	3 200	50
775	41,7	41,0	17,4	2,9	2,5	10,3	5,1	6 915	3 200	50
775	44,0	45,1	19,9	3,4	2,6	10,3	5,1	6 995	3 200	50
800	44,9	44,5	20,0	3,5	2,7	10,3	5,1	7 040	3 200	50
800	46,0	44,7	20,1	3,5	2,8	10,3	5,1	7 085	3 200	0
800	46,6	44,1	20,0	3,5	2,7	10,3	5,1	7 130	3 200	0
800	43,5	41,9	18,3	3,1	3,3	9,9	5,1	7 310	3 200	0
800	37,1	32,0	12,0	1,7	5,3	9,9	5,2	7 670	3 200	0
800	37,6	30,5	11,5	1,7	5,0	9,9	4,8	8 255	3 200	0
800	41,3	35,4	14,7	2,7	2,7	10,2	5,1	8 435	3 200	50
800	40,8	35,4	14,5	2,7	2,5	10,2	5,1	8 525	3 200	50
800	38,3	34,2	13,4	2,7	2,4	10,2	5,2	9 470	3 200	50

Erläuterungen – siehe Seite 10.

Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)

Bariumchlorid (von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S94730, 99,999 Ma.-%, Siebnummer 100–140, US-Siebreihen) wird nach Erhitzen an der Luft bei 130°C und atmosphärischem Druck im Verlaufe von 18 Stunden als Katalysator eingeschätzt. Der Reaktor D wird mit 1,0g Katalysator verwendet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle VII enthalten. Der Katalysator ist relativ schwach. Sogar bei Zugabe von Äthylchlorid wird ein niedriges Verhältnis von Äthen zu Äthan erhalten.

Tabelle VII

Temp. °C	CH ₄ C %	Sel. %	Yield %	=/–	CO ₂ /CO	CH ₄ in Mol-%	O ₂ in Mol-%	Time Min.	GHSV hr ⁻¹	ECI ppmv
750	1,7	49,3	0,8	0,2	0,4	9,8	5,3	95	5 143	0
750	1,5	49,0	0,8	0,2	0,4	9,8	5,3	230	5 143	0
750	0,7	47,8	0,4	0,2	0,6	10,2	5,1	950	5 143	0
750	1,5	45,8	0,7	0,3	0,3	10,0	4,9	1 070	5 143	20
750	1,9	45,7	0,9	0,3	0,3	10,0	4,9	1 145	5 143	20
800	5,1	49,2	2,5	0,6	0,2	10,0	4,9	1 230	5 143	20
800	5,6	49,4	2,7	0,6	0,2	10,0	4,9	1 305	5 143	20
800	4,3	50,0	2,2	0,6	0,2	9,9	5,2	1 390	5 143	0
800	4,5	50,8	2,3	0,6	0,3	9,9	5,2	1 460	5 143	0
800	4,5	57,4	2,6	0,6	0,4	10,0	5,1	2 390	5 143	0
800	3,8	51,3	2,0	1,0	0,1	10,5	5,0	2 525	5 143	200
800	4,5	52,8	2,4	1,0	0,1	10,5	5,0	2 615	5 143	200

Erläuterungen – siehe Seite 10.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

Hydratisiertes Kalziumchlorid mit einem Ma.-% von 5 (Kalziumchlorid mit einem Ma.-% von 2,95, Kalzium mit einem Ma.-% von 1) auf einem Titandioxidkatalysator wird entsprechend dem vorstehend beschriebenen allgemeinen Verfahren A vorbereitet, wozu 0,3g hydratisiertes Kalziumchlorid (Hydratationswasser – 6, von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S95049, 99,999 Ma.-%) und 5,0g Titandioxid (von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S96579, 99,995 Ma.-%, BET-Oberfläche 0,82m²/g) verwendet werden. Die Partikelgröße des Katalysators weist Siebnummern zwischen 30 und 60 auf (US-Siebreihen). Der Katalysator (5,0g) wird in dem oben beschriebenen Reaktor D eingeschätzt und die Ergebnisse sind in der Tabelle VIII zusammengefaßt.

Tabelle VIII

Temp. °C	CH ₄ C %	Sel. %	Yield %	=/–	CO ₂ /CO	CH ₄ in Mol-%	O ₂ in Mol-%	Time Min.	GHSV hr ⁻¹	ECI ppmv
700	20,7	35,0	7,2	23,7	0,2	10,1	5,3	30	1 171	0
700	22,9	21,5	4,9	5,7	0,4	10,1	5,3	110	1 171	0
700	11,6	3,4	0,4	0,4	0,6	10,1	5,0	3 900	1 171	0
700	21,4	17,0	3,7	3,7	0,4	10,7	5,3	4 040	1 171	500
700	21,6	18,0	3,9	3,8	0,4	10,7	5,3	4 125	1 171	500
700	20,5	20,5	4,3	3,9	0,4	10,7	5,3	5 340	1 171	500

Erläuterungen – siehe Seite 10.

Beispiel 8

Hydratisiertes Strontiumchlorid mit einem Ma.-% von 6 (Strontiumchlorid mit einem Ma.-% von 3,9, Strontium mit einem Ma.-% von 2) auf einem Titandioxidkatalysator wird entsprechend dem vorstehend beschriebenen allgemeinen Verfahren A vorbereitet, wozu 0,339g hydratisiertes Strontiumchlorid (Hydratationswasser – 6, von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S94313C, 99,9965 Ma.-%) und 5,00g Titandioxid (von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S96579, 99,995 Ma.-%, BET-Oberfläche 0,82m²/g) verwendet werden. Die Partikelgröße des Katalysators weist Siebnummern zwischen 30 und 60 auf (US-Siebreihen); es werden 5g im Reaktor D mit den oben beschriebenen Ausrüstungen und Verfahren verwendet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle IX enthalten. Nach der Zugabe von 500ppmv Äthylchlorid zum eintretenden Gas wird ein bedeutender Anstieg des Verhältnisses Äthen zu Äthan erhalten.

Tabelle IX

Temp. °C	CH ₄ C %	Sel. %	Yield %	=/-	CO ₂ /CO	CH ₄ in Mol-%	O ₂ in Mol-%	Time Min.	GHSV hr ⁻¹	ECI ppmv
750	38,4	32,7	12,4	22,6	0,2	10,1	5,3	60	878	0
750	36,4	27,8	9,9	17,9	0,4	10,1	5,3	145	878	0
750	26,2	7,2	1,9	1,2	0,9	10,1	5,0	3945	878	0
750	33,8	20,6	7,1	7,5	0,6	10,7	5,3	4080	878	500
750	34,2	21,7	7,5	7,6	0,6	10,7	5,3	4170	878	500
750	32,9	23,2	7,9	7,3	0,6	10,7	5,3	5385	878	500

Erläuterungen – siehe Seite 10.

Beispiel 9

Bariumkarbonat mit einem Ma.-% von 5 (Barium mit einem Ma.-% von 3,5) auf einem Alpha-Aluminiumoxidkatalysator wird entsprechend dem vorstehend beschriebenen allgemeinen Verfahren B vorbereitet, wozu 0,75 g Bariumkarbonat (von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S96252B, 99,997 Ma.-%) und 15 g Alpha-Aluminiumoxid (von der Norton Company, Akron, Ohio, Probennummer 8883118, Typ SA 5451, BET-Oberfläche 0,27 m²/g) verwendet werden. Die Partikelgröße des Katalysators weist Siebnummern zwischen 60 und 100 auf (US-Siebreihen). Die Tabelle X gibt die Leistung des Katalysators an, bei dem die oben beschriebenen Ausrüstungen und Verfahren verwendet wurden. Der Reaktor D wird mit 5,0 g Katalysator verwendet. Die Zugabe von 200 ppmv Äthylchlorid im Verlaufe von 16975 Minuten führte zu einem kaum aufrechtzuhaltenden Anstieg des Verhältnisses von Äthen zu Äthan.

Tabelle X

Temp. °C	CH ₄ C %	Sel. %	Yield %	=/-	CO ₂ /CO	CH ₄ in Mol-%	O ₂ in Mol-%	Time Min.	GHSV hr ⁻¹	ECI ppmv
750	38,4	33,1	12,8	2,0	7,3	9,9	4,9	60	783	0
750	37,7	31,4	11,9	1,8	7,8	9,9	4,9	140	783	0
750	36,7	31,1	11,5	1,8	7,5	9,9	4,9	240	1043	0
750	36,4	29,9	11,0	1,7	7,8	9,9	4,9	330	1043	0
750	34,9	25,0	8,8	1,6	8,6	10,0	4,9	3975	1043	0
750	34,1	27,2	9,3	1,4	8,6	10,0	4,9	4110	2087	0
750	34,3	26,8	9,2	1,4	8,5	10,0	4,9	4200	2087	0
750	35,8	30,0	10,9	1,8	8,0	10,0	5,0	4290	2087	30
750	38,0	33,9	13,0	2,1	7,4	10,0	5,0	4380	2087	30
750	39,9	48,3	19,3	2,2	2,9	9,8	4,8	5820	2087	30
760	43,3	46,8	20,2	2,6	3,1	9,8	4,8	5895	2087	30
760	42,8	47,1	20,2	2,5	3,0	9,8	4,8	6000	2087	30
760	42,4	47,5	20,2	2,5	3,0	9,8	4,8	6090	2087	30
760	42,3	48,1	20,3	2,5	2,9	9,8	5,0	6225	2087	30
760	41,7	48,7	20,3	2,4	2,9	9,8	5,0	6315	2087	30
760	41,3	49,5	20,4	2,4	2,8	9,9	5,1	6495	2087	30
760	40,6	50,2	20,4	2,4	2,8	9,9	5,1	6675	2087	30
760	39,6	51,7	20,5	2,3	2,7	9,9	5,1	6855	2087	30
775	45,2	49,5	22,2	3,2	2,8	9,9	4,9	6975	2087	30
775	45,3	49,6	22,3	3,2	2,8	9,9	4,9	7005	2087	30
775	45,3	49,7	22,4	3,3	2,7	9,9	4,9	7050	2087	30
780	46,8	49,6	23,1	3,8	2,8	9,9	4,9	7095	2087	30
780	46,8	50,0	23,3	3,9	2,6	9,9	4,9	7175	2087	30
785	48,2	50,0	24,0	4,8	2,5	9,9	4,9	7235	2087	30
785	47,8	50,2	24,0	4,9	2,5	9,9	4,9	7265	2087	30
790	48,9	50,4	24,6	5,8	2,3	9,9	4,9	7300	2087	30
790	49,0	50,5	24,7	6,0	2,2	9,9	4,9	7345	2087	30
800	50,4	52,4	26,0	7,2	2,0	9,9	4,9	7395	2087	30
800	50,0	53,2	26,1	6,8	1,9	9,9	4,9	7485	2087	30
800	47,5	50,8	23,9	5,5	2,4	10,1	5,0	8420	2087	30
790	46,4	51,6	23,7	4,9	2,1	10,1	5,0	8455	2087	30
790	46,3	51,8	23,8	4,9	2,1	10,1	5,0	8485	2087	30
790	46,4	51,6	23,5	4,8	1,8	10,1	5,0	8745	2087	30
790	45,5	52,4	23,6	4,8	1,7	9,9	4,9	8790	2087	40
790	45,6	52,2	23,6	4,9	1,5	9,9	4,9	8820	2087	40
790	44,9	52,9	23,6	4,9	1,4	9,9	4,9	8925	2087	40
790	42,9	54,1	23,0	4,6	1,2	10,1	4,7	9735	2087	40
800	46,1	51,8	23,5	5,1	1,4	10,0	5,0	9860	2087	40
800	46,0	51,4	23,4	5,1	1,5	10,0	5,0	9925	2087	40

Erläuterungen – siehe Seite 10.

Tabelle X (Fortsetzung)

Temp. °C	CH ₄ C %	Sel. %	Yield %	=/-	CO ₂ /CO	CH ₄ in Mol-%	O ₂ in Mol-%	Time Min.	GHSV hr ⁻¹	ECI ppmv
780	38,5	57,3	21,9	3,5	1,3	10,0	5,0	9960	2087	40
760	25,4	66,9	16,8	2,0	1,1	10,0	5,0	10005	2087	40
760	23,7	67,7	15,9	2,0	1,0	10,0	5,0	10065	2087	40
740	14,5	70,1	10,1	1,1	1,1	10,0	5,0	10095	2087	40
740	13,3	71,0	9,4	1,0	1,0	10,0	5,0	10180	2087	40
790	41,2	56,3	22,9	4,9	0,8	10,0	5,0	10215	2087	40
790	42,0	55,6	23,0	4,8	0,9	10,0	5,0	10245	2087	40
790	31,8	60,1	19,0	3,2	0,7	9,9	4,7	14175	2087	40
790	31,4	59,9	18,8	3,2	0,8	10,0	4,8	14200	2087	15
790	32,6	58,7	19,1	3,0	0,9	10,0	4,8	14265	2087	15
790	33,7	58,1	19,5	3,1	1,0	10,0	4,8	14330	2087	15
790	34,4	57,0	19,7	3,1	1,1	9,8	4,8	14385	2087	0
790	36,1	55,7	20,2	3,2	1,3	9,8	4,8	14450	2087	0
790	37,1	54,5	20,5	3,3	1,6	9,8	4,8	14545	2087	0
790	37,3	53,5	20,3	3,2	1,8	9,8	4,8	14635	2087	5
790	37,9	53,8	20,3	3,1	1,7	9,8	4,6	14725	2087	5
790	35,1	54,0	18,9	3,1	1,2	10,0	4,8	15310	2087	5
790	38,1	52,1	19,6	3,4	1,3	10,0	4,7	15445	2087	0
790	38,9	50,7	19,5	3,5	1,4	10,0	4,7	15535	2087	0
790	36,0	32,8	11,8	2,2	3,6	9,9	4,8	16885	2087	0
790	32,3	39,6	12,9	2,3	2,2	10,0	4,7	16975	2087	200
790	27,2	63,1	17,1	3,3	0,4	10,0	4,7	17065	2087	200
790	18,3	67,1	12,2	2,5	0,3	10,0	4,7	17240	2087	200
790	24,8	64,2	15,7	3,2	0,4	9,8	4,7	17335	2087	10
790	30,3	60,1	18,0	3,6	0,6	9,8	4,7	17425	2087	10
790	23,0	56,7	13,0	2,2	0,7	10,0	4,8	18190	2087	10

Erläuterungen – siehe Seite 10.

Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel)

Bariumchlorid mit einem Ma.-% von 1,4 (Barium mit einem Ma.-% von 0,9) auf einem Alpha-Aluminiumoxidkatalysator wird entsprechend dem vorstehend beschriebenen allgemeinen Verfahren A vorbereitet, wozu 0,14 g Bariumchlorid (von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S94730, 99,9999 Ma.-%) und 10 g Alpha-Aluminiumoxid (von der Norton Company, Akron, Ohio, Probennummer 83111, Typ SA 5551, BET-Oberfläche 0,25 m²/g) verwendet werden. Die Partikelgröße des Katalysators weist Siebnummern zwischen 60 und 100 auf (US-Siebreihen). Die Tabelle XI gibt die Leistung des Katalysators an, bei dem die oben beschriebenen Ausrüstungen verwendet wurden. Der Reaktor A wurde mit 5 g Katalysator verwendet.

Tabelle XI

Temp. °C	CH ₄ C %	Sel. %	Yield %	=/-	CO ₂ /CO	CH ₄ in Mol-%	O ₂ in Mol-%	Time Min.	GHSV hr ⁻¹	ECI ppmv
750	40,1	45,0	18,4	12,9	0,2	10,4	5,3	75	1143	500
750	39,6	11,4	16,6	13,8	0,2	10,4	5,3	165	857	500
750	38,4	41,6	16,1	14,0	0,2	10,4	5,3	255	857	500
750	37,5	41,6	15,8	13,9	0,2	10,4	5,3	345	857	500
750	35,1	43,9	15,6	10,7	0,2	10,5	5,1	1200	857	500
750	39,9	36,6	14,9	14,5	0,2	10,5	5,1	1245	571	500
750	40,0	36,6	14,9	14,4	0,2	10,5	5,1	1290	571	500
750	38,0	41,6	16,0	12,5	0,2	10,5	5,1	1335	571	500
750	38,0	41,7	16,1	12,4	0,2	10,5	5,1	1380	571	500
750	27,3	53,7	14,7	6,5	0,1	10,5	5,1	1425	1429	500
750	19,8	62,3	12,4	3,8	0,1	10,5	5,1	1470	2143	500
750	28,3	54,5	15,4	6,7	0,1	10,5	5,1	1515	1143	500
750	36,4	49,2	18,3	10,0	0,1	7,0	4,9	1605	1143	500
750	41,7	44,1	18,8	13,0	0,1	7,0	4,9	1650	857	500
750	46,0	40,7	19,4	16,2	0,1	5,7	4,9	1740	857	500
750	38,2	47,3	18,6	10,5	0,1	5,8	5,0	2640	1143	500
750	38,1	47,7	18,7	10,5	0,1	5,8	5,0	2685	1143	500
775	52,9	35,3	19,7	20,0	0,2	5,8	5,0	2730	1143	500
775	47,0	41,6	20,5	14,3	0,1	5,8	5,0	2865	1714	500
750	35,1	50,1	18,2	9,0	0,1	5,8	5,0	2905	1429	500
775	40,0	47,8	19,9	10,5	0,1	5,8	5,0	2950	2286	500

Erläuterungen – siehe Seite 10.

Tabelle XI (Fortsetzung)

Temp. °C	CH ₄ C %	Sel. %	Yield %	=/-	CO ₂ /CO	CH ₄ in Mol-%	O ₂ in Mol-%	Time Min.	GHSV hr ⁻¹	ECI ppmv
775	39,6	48,0	19,8	10,4	0,1	5,8	5,0	2995	2286	500
775	41,6	47,5	20,2	6,3	0,4	5,5	5,0	3080	2286	100
775	41,9	46,9	20,1	6,3	0,5	5,5	5,0	3175	2286	100
775	42,0	47,6	20,0	6,0	0,5	5,6	5,0	3940	2286	100
800	60,2	33,4	20,8	13,3	0,4	5,6	4,9	4075	2286	100
750	23,8	59,3	14,0	2,6	0,5	5,6	4,9	4120	2286	100
750	37,9	47,1	17,9	5,4	0,5	5,6	4,9	4210	1143	100
725	14,9	62,0	9,2	1,6	0,4	5,6	4,9	4250	2286	100
725	36,3	42,6	15,5	5,4	0,5	5,6	4,9	4305	571	100
750	48,0	35,8	17,4	8,2	0,5	5,6	4,9	4350	857	100
750	35,6	42,9	15,3	5,7	0,5	9,9	5,3	4485	857	100

Erläuterungen – siehe Seite 10.

Beispiel 11

Bariumchlorid mit einem Ma.-% von 5 (Barium mit einem Ma.-% von 3,5) auf einem Alpha-Aluminiumoxidkatalysator wird entsprechend dem vorstehend beschriebenen allgemeinen Verfahren A vorbereitet, wozu 0,265 g Bariumchlorid (von Johnson Matthey/ AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S94730, Ma.-% 99,9999) und 5 g Alpha-Aluminiumoxid (von der Norton Company, Akron, Ohio, Probennummer S94730, Typ SA 5502, BET-Oberfläche 0,75 m²/g) verwendet werden. Die Partikelgrößen des Katalysators weisen Siebnummern zwischen 60 und 100 auf (US-Siebreihen). Die Tabelle XII gibt die Leistung des Katalysators an, bei dem die oben genannten Ausrüstungen verwendet wurden. Der Reaktor D wurde mit 5 g Katalysator verwendet.

Tabelle XII

Temp. °C	CH ₄ C %	Sel. %	Yield %	=/-	CO ₂ /CO	CH ₄ in Mol-%	O ₂ in Mol-%	Time Min.	GHSV hr ⁻¹	ECI ppmv
750	47,8	51,7	24,3	15,1	1,5	10,2	5,2	80	878	10
750	46,5	52,6	24,3	9,8	2,5	10,2	5,2	170	1171	10
750	45,7	51,9	23,8	8,8	2,9	10,2	5,2	260	1171	10
750	36,8	45,7	16,6	3,5	1,5	10,5	5,2	2825	1171	10
750	36,0	45,7	16,4	3,4	1,4	10,4	5,0	2915	1171	30
750	35,1	46,5	16,2	3,3	1,2	10,4	5,0	3005	1171	30
750	29,5	45,8	13,6	3,2	0,6	10,5	5,1	6740	1171	30
750	32,8	42,0	13,6	3,2	0,8	10,3	5,3	6875	1171	0
750	33,8	41,9	13,9	3,1	0,9	10,3	5,3	6920	1171	0
750	34,8	40,5	13,8	3,2	1,0	10,3	5,3	7100	1171	0
750	32,1	42,0	13,4	3,0	0,9	10,7	5,3	7190	1171	200
750	28,1	48,2	13,5	3,9	0,2	10,7	5,3	7325	1171	200
750	31,0	49,6	15,3	5,1	0,2	10,9	5,3	7820	1171	200
750	30,6	49,4	15,0	5,1	0,2	10,7	5,4	8315	1171	200
750	30,7	46,4	14,2	4,3	0,3	10,4	5,4	8405	1171	100
750	30,3	46,6	14,1	4,3	0,3	10,4	5,4	8495	1171	100
750	30,3	46,6	14,1	4,2	0,3	10,4	5,4	8585	1171	100
750	31,8	50,3	15,9	6,3	0,1	10,9	5,2	8675	1171	400
750	32,3	49,9	16,1	6,5	0,1	10,9	5,2	8765	1171	400
750	33,9	49,9	16,7	6,9	0,1	10,9	5,2	8990	1171	400
750	32,9	48,9	16,1	6,9	0,1	11,2	5,2	9620	1171	400

Erläuterungen – siehe Seite 10.

Beispiel 12

Hydratisiertes Bariumbromid mit einem Ma.-% von 8 (Bariumbromid mit einem Ma.-% von 7, Barium mit einem Ma.-% von 3,5) auf einem Aluminiumoxidkatalysator wird entsprechend dem vorstehend beschriebenen allgemeinen Verfahren A vorbereitet, wozu 0,5 g hydratisiertes Bariumbromid (Hydratationswasser – 2, von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S96383, 99,999 Ma.-%) und 6 g Aluminiumoxid (von der Norton Company, Akron, Ohio, Probennummer 893118, Typ SA 5451, BET-Oberfläche 0,27 m²/g) verwendet werden. Der Katalysator wird bei 850°C 2 Stunden lang gebrannt. Die Partikelgröße des Katalysators weist Siebnummern zwischen 60 und 100 auf (US-Siebreihen). Der Katalysator wird 2575 Minuten in Abwesenheit von zugesetzter Halogenverbindung verwendet. Der Katalysator wird anschließend in bezug auf die oxydative Kupplung von Methan eingeschätzt, wozu die oben beschriebenen Ausrüstungen und Verfahren verwendet werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle XIII enthalten. Äthylbromid (ÄBr) wird als Halogenkomponente genutzt. Der Reaktor D wird mit 5 g Katalysator verwendet.

Tabelle XIII

Temp. °C	CH ₄ C %	Sel. %	Yield %	=/-	CO ₂ /CO	CH ₄ in Mol-%	O ₂ in Mol-%	Time Min.	GHSV hr ⁻¹	ECI ppmv
750	34,3	42,4	14,8	3,4	1,3	10,2	5,2	35	2 182	5
750	33,0	47,4	15,6	3,9	1,2	10,2	5,2	110	2 182	5
750	35,7	41,0	14,5	2,9	1,5	10,5	5,1	4 285	2 182	5
750	36,2	40,5	14,7	3,1	1,4	9,9	5,2	4 375	2 182	10
750	36,7	40,8	14,9	3,3	1,4	9,9	5,2	4 510	2 182	10
750	37,3	40,5	15,1	3,5	1,4	9,8	5,1	5 320	2 182	10
750	37,4	40,3	15,1	3,6	1,4	9,9	5,2	5 625	2 182	10
750	38,4	40,7	15,5	4,0	1,3	10,0	5,1	5 725	2 182	17
750	38,5	40,3	15,5	4,1	1,3	10,0	5,1	5 815	2 182	17
750	38,6	40,6	15,6	4,2	1,3	10,0	5,1	5 995	2 182	17
750	37,0	40,0	14,9	3,8	1,4	10,2	5,1	6 105	2 182	1
750	35,5	39,8	14,1	3,0	1,5	10,2	5,1	6 220	2 182	1

Erläuterungen – siehe Seite 10.

Beispiel 13 (Vergleichsbeispiel)

Bariumnitrat mit einem Ma.-% von 6 (Barium mit einem Ma.-% von 3,5) auf einem Alpha-Aluminiumoxidkatalysator wird entsprechend dem vorstehend beschriebenen allgemeinen Verfahren B vorbereitet, wozu 0,40 g Bariumnitrat (von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S96252B, 99,997 Ma.-%) und 6 g Alpha-Aluminiumoxid (von der Norton Company, Akron, Ohio, Probennummer 8883118, Typ SA 5451, BET-Oberfläche 0,27 m²/g) verwendet werden. Der Katalysator wird bei 850°C 4 Stunden lang gebrannt. Die Partikelgröße des Katalysators weist Siebnummern zwischen 60 und 100 auf (US-Siebreihen). Die Tabelle XIV gibt die Leistung des Katalysators an, bei dem die oben beschriebenen Ausrüstungen verwendet wurden. Der Reaktor D wurde mit 5 g Katalysator verwendet.

Tabelle XIV

Temp. °C	CH ₄ C %	Sel. %	Yield %	=/-	CO ₂ /CO	CH ₄ in Mol-%	O ₂ in Mol-%	Time Min.	GHSV hr ⁻¹	ECI ppmv
750	17,5	13,8	2,4	0,6	2,3	10,4	5,2	105	2 133	0
750	17,1	13,2	2,3	0,6	2,1	10,4	5,2	330	2 133	0
750	16,2	9,1	1,5	0,6	1,9	10,4	5,3	3 795	2 133	0
750	26,6	52,0	14,2	3,0	0,4	10,4	5,1	3 930	2 133	10
750	19,0	50,5	9,8	1,7	0,5	10,4	5,1	4 020	2 133	10
750	17,7	47,8	8,5	1,5	0,5	10,4	5,1	4 110	2 133	10
750	14,6	38,6	5,7	1,0	0,6	10,3	5,1	4 300	2 133	2
750	13,9	35,6	5,0	1,0	0,6	10,3	5,1	4 380	2 133	2
750	9,4	19,6	1,9	0,5	0,6	10,3	5,1	5 820	2 133	2
750	12,4	27,5	3,4	0,8	0,5	10,4	5,2	5 910	2 133	200
750	12,8	28,4	3,7	0,8	0,5	10,4	5,2	6 000	2 133	200
750	27,5	57,5	16,0	3,3	0,3	10,3	5,2	6 405	2 133	200
750	26,8	57,5	15,4	3,2	0,3	10,4	5,2	6 900	2 133	200
750	33,2	48,8	16,3	4,6	0,3	10,4	5,2	6 935	2 133	200
750	33,3	49,6	16,5	4,5	0,3	10,4	5,2	6 965	2 133	200
750	25,2	56,5	14,2	3,0	0,3	10,4	5,2	7 010	3 000	200
750	24,8	56,8	14,1	2,9	0,3	10,4	5,2	7 050	3 000	200
750	19,6	64,1	12,5	2,1	0,3	10,4	5,2	7 125	3 000	200
750	19,2	65,1	12,4	2,0	0,3	10,4	5,2	7 215	3 000	200
750	13,2	69,1	9,1	1,4	0,2	10,4	5,2	8 340	3 000	200
750	32,1	51,0	16,4	4,6	0,2	10,4	5,2	8 415	1 067	200
750	31,5	51,4	16,3	4,6	0,3	10,4	5,2	8 445	1 067	200

Erläuterungen – siehe Seite 10.

Beispiel 14 (Vergleichsbeispiel)

Ein Bariumoxid · Aluminiumoxid- (Bariumaluminat-) Katalysator (erhältlich von Alfa, Danvers, Massachusetts, als 3BaO · Al₂O₃ /Bariumaluminat/, Fabrikationsnummer K18G, 99,99 Ma.-%) wird bei 850°C 2 Stunden lang gebrannt. Laut Pulver-Röntgenanalyse scheint der Katalysator Bariumoxid-, Bariumkarbonat- und Bariumaluminatphasen zu enthalten. Die Leistung von 2,0 Katalysator mit Siebnummern zwischen 60 und 100 (US-Siebreihen), wobei die oben beschriebenen Verfahren und Ausrüstungen sowie der Reaktor D verwendet wurden, ist in der Tabelle XV angegeben. Es kann festgestellt werden, daß die höchsten Verhältnisse von Äthan zu Äthan bei diesem Beispiel 2 betragen, auch dann, wenn sich 200 ppmv Äthylchlorid im eintretenden Gas befinden.

Tabelle XV

Temp. °C	CH ₄ C %	Sel. %	Yield %	=/-	CO ₂ /CO	CH ₄ in Mol-%	O ₂ in Mol-%	Time Min.	GHSV hr ⁻¹	ECl ppmv
750	37,7	25,5	9,5	1,7	6,1	9,6	4,8	55	3429	10
750	39,0	28,2	10,8	1,8	6,1	9,6	4,8	155	3429	10
750	41,9	35,6	14,7	2,0	6,3	9,2	4,6	1145	3429	10
740	41,1	33,8	13,7	2,0	5,8	9,2	4,6	1235	3429	10
720	38,3	26,0	10,0	1,9	4,4	9,2	4,6	1325	3429	10
700	32,6	15,8	5,2	1,4	2,6	9,2	4,6	1415	3429	10
700	32,2	15,7	5,1	1,4	2,7	9,2	4,6	1505	3429	10
700	32,6	15,4	5,0	1,4	2,6	9,6	4,9	2405	3429	10
700	32,6	15,3	5,0	1,4	2,6	9,5	4,8	2620	3429	25
700	32,5	14,8	4,8	1,4	2,5	9,5	4,8	2765	3429	25
720	39,1	26,0	10,0	1,9	4,3	9,5	4,8	2840	3429	25
720	39,2	26,2	10,1	1,9	4,3	9,5	4,8	2945	3429	25
720	39,0	26,3	10,1	1,9	4,3	9,6	4,9	3035	3429	200
720	39,1	26,9	10,4	1,9	4,2	9,6	4,9	3530	3429	200
720	39,2	26,9	10,4	1,9	4,2	9,6	4,9	3710	3429	200
720	38,7	26,1	10,0	1,8	3,9	9,4	4,6	4010	3429	200
750	42,4	36,2	15,1	2,0	6,2	9,4	4,6	4070	3429	200
750	42,6	36,6	15,3	2,0	6,2	9,4	4,6	4130	3429	200
750	42,9	36,5	15,3	2,0	5,9	9,4	4,6	4220	3429	200

Erläuterungen – siehe Seite 10.

Beispiel 15 (Vergleichsbeispiel)

Hydratisiertes Strontiumchlorid mit einem Ma.-% von 12 (Strontium mit einem Ma.-% von 4,5) auf einem Alpha-Aluminiumoxidkatalysator wird entsprechend dem vorstehend beschriebenen allgemeinen Verfahren A vorbereitet, wozu 2,9g hydratisiertes Strontiumchlorid (Hydrationswasser – 6, von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S94313C, 99,9965 Ma.-%) und 15,00g Alpha-Aluminiumoxid (von der Norton Company, Akron Ohio, Probennummer 8883118, Typ SA 5451, BET-Oberfläche 0,27 m²/g) verwendet werden. Der Katalysator wird bei 850°C 4 Stunden lang gebrannt. Die Partikelgröße des Katalysators weist Siebnummern zwischen 60 und 100 auf (US-Siebreihen). Die Tabelle XVI gibt die Leistung des Katalysators an, bei dem die oben beschriebenen Ausrüstungen und Verfahren verwendet wurden. Der Reaktor D wurde mit 5g Katalysator verwendet.

Tabelle XVI

Temp. °C	CH ₄ C %	Sel. %	Yield %	=/-	CO ₂ /CO	CH ₄ in Mol-%	O ₂ in Mol-%	Time Min.	GHSV hr ⁻¹	ECl ppmv
750	28,5	60,5	17,2	3,9	0,5	9,5	4,9	210	1200	5
750	29,6	62,3	18,2	4,0	0,6	9,5	4,9	340	1200	5
750	43,3	54,1	22,8	5,4	2,2	9,5	4,9	3265	1200	5
750	23,9	60,2	14,0	1,5	2,1	9,6	4,9	7225	1200	5
750	22,4	60,3	13,4	1,5	1,9	9,4	4,9	7495	1200	50
750	22,5	60,6	13,4	1,5	1,9	9,4	4,9	7585	1200	50
750	19,5	64,9	12,6	1,7	1,2	9,5	4,9	9790	1200	50
750	21,1	65,1	13,4	1,7	1,2	9,5	4,9	10040	1200	50
750	19,1	65,5	12,4	1,6	1,2	9,5	4,9	10120	1200	50
750	20,4	65,4	13,1	1,6	1,1	9,5	4,9	10230	1200	50
750	21,5	63,9	13,4	1,7	1,0	9,8	4,8	10310	1200	500
750	21,2	66,5	14,0	2,1	0,8	9,8	4,8	10420	1200	500
750	19,4	65,1	12,6	3,1	0,2	9,7	4,8	12750	1200	500
750	22,0	65,6	14,3	2,8	0,6	9,8	4,8	12850	1200	5
750	24,0	64,7	15,3	3,0	0,7	9,8	4,8	12925	1200	5
750	24,9	63,2	15,6	3,0	0,9	9,8	4,8	13040	1200	5
750	19,0	63,7	11,9	1,4	1,3	9,7	4,8	14105	1200	5
750	18,4	58,2	10,5	1,3	1,0	9,8	4,8	14545	1200	0
750	17,7	58,9	10,2	1,2	1,0	9,8	4,8	14660	1200	0
750	15,9	56,5	8,9	1,1	1,0	9,5	4,8	15425	1200	0
750	14,6	56,2	8,2	1,1	1,0	9,6	4,8	15785	1200	5
750	15,7	55,9	8,7	1,1	1,0	9,6	4,8	16085	1200	5
750	15,3	51,6	7,8	0,9	0,9	9,8	4,8	22745	1200	5

Erläuterungen – siehe Seite 10.

Beispiel 16

Strontiumkarbonat mit einem Ma.-% von 7 (Strontium mit einem Ma.-% von 4,5) auf einem Alpha-Aluminiumoxidkatalysator wird entsprechend dem vorstehend beschriebenen allgemeinen Verfahren A vorbereitet, wozu 1,12 g Strontiumkarbonat (von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S94313C, 99,99 Ma.-%) und 15,00 g Alpha-Aluminiumoxid (von der Norton Company, Akron, Ohio, Probennummer 8883118, Typ SA 5451, BET-Oberfläche 0,27 m²/g) verwendet werden. Der Katalysator wird bei 850°C 4 Stunden lang gebrannt. Die Partikelgröße des Katalysators weist Siebnummern zwischen 60 und 100 auf (US-Siebreihen). Die Tabelle XVIII gibt die Leistung des Katalysators an, bei dem die beschriebenen Verfahren und Ausrüstungen mit 5 g Katalysator im Reaktor D verwendet wurden.

Tabelle XVII

Temp. °C	CH ₄ C %	Sel. %	Yield %	=/-	CO ₂ /CO	CH ₄ in Mol-%	O ₂ in Mol-%	Time Min.	GHSV hr ⁻¹	ECI ppmv
750	38,8	38,6	14,9	1,9	2,1	9,5	4,9	295	2 400	5
750	38,6	39,1	15,0	1,9	2,2	9,5	4,9	385	2 400	5
750	36,0	44,1	15,6	1,8	1,5	9,7	4,9	6 100	2 400	5
750	34,4	45,2	15,4	1,8	1,4	9,6	4,9	7 180	2 400	5
750	34,3	45,6	15,7	1,9	1,4	9,4	4,9	7 450	2 400	50
750	34,9	45,8	16,0	2,0	1,3	9,4	4,9	7 540	2 400	50
750	34,9	50,0	17,3	2,1	1,2	9,4	4,8	8 980	2 400	50
750	33,0	51,0	16,9	2,2	1,2	9,5	4,9	9 745	2 400	50
750	31,8	53,1	16,8	1,9	1,2	9,5	4,9	10 005	2 400	50
750	30,9	54,2	16,8	1,9	1,3	9,5	4,9	10 080	2 400	50
750	32,1	55,8	17,6	1,9	1,3	9,5	4,9	10 285	2 400	50
750	30,3	56,0	17,1	1,9	1,4	9,8	4,8	10 375	2 400	500
750	27,8	59,0	16,4	1,8	1,5	9,8	4,8	10 465	2 400	500
750	17,2	74,7	12,6	2,0	0,4	9,9	4,8	12 625	2 400	500
750	16,9	76,7	12,8	1,8	0,6	9,8	4,8	12 795	2 400	5
750	20,3	74,2	14,9	2,1	0,8	9,8	4,8	12 890	2 400	5
750	20,8	72,3	14,9	2,0	0,9	9,8	4,8	12 950	2 400	5
750	18,5	65,8	12,1	1,2	1,0	9,7	4,8	14 060	2 400	5
750	18,5	60,3	10,9	1,0	0,8	9,8	4,8	14 600	2 400	0
750	18,2	59,1	10,6	1,0	0,8	9,8	4,8	14 735	2 400	0
750	17,0	54,1	9,2	0,9	0,7	9,5	4,8	15 500	2 400	0
750	16,8	54,6	9,2	0,9	0,7	9,6	4,8	15 745	2 400	5
750	17,1	54,1	9,3	0,9	0,7	9,6	4,8	16 045	2 400	5
750	16,8	53,4	8,9	0,8	0,6	9,8	4,8	22 700	2 400	5

Erläuterungen – siehe Seite 10.

Beispiel 17

Zinkchlorid mit einem Ma.-% von 12 auf einem Alpha-Aluminiumoxidkatalysator wird entsprechend dem vorstehend beschriebenen allgemeinen Verfahren A vorbereitet, wozu 0,18 g Zinkchlorid (Baker Analyzed Reagent, Fabrikationsnummer 41533, 99 Ma.-%) und 5 g Alpha-Aluminiumoxid (von der Norton Company, Akron, Ohio, Probennummer 83111, Typ SA 5551, BET-Oberfläche 0,25 m²/g) verwendet werden. Die Partikelgröße des Katalysators weist Siebnummern zwischen 30 und 60 auf (US-Siebreihen). Die Tabelle XVIII gibt die Leistung des Katalysators an, bei dem die oben beschriebenen Ausrüstungen verwendet werden. Der Reaktor C wird mit 5 g Katalysator verwendet.

Tabelle XVIII

Temp. °C	CH ₄ C %	Sel. %	Yield %	=/-	CO ₂ /CO	CH ₄ in Mol-%	O ₂ in Mol-%	Time Min.	GHSV hr ⁻¹	ECI ppmv
750	23,3	46,6	10,5	2,5	1,8	10,0	5,4	45	878	0
750	19,9	45,8	8,8	1,7	1,2	10,0	5,4	150	878	0
750	15,8	41,8	6,7	1,6	0,9	10,0	4,9	1 005	878	0
750	19,5	48,5	9,4	2,4	1,2	10,1	4,7	1 185	878	50
750	20,3	47,6	9,6	2,6	1,2	10,1	4,7	1 275	878	50
750	21,3	48,4	10,3	2,5	0,7	10,3	5,1	3 885	878	50
750	26,3	50,1	13,4	5,9	0,3	10,5	4,8	4 060	878	500
750	25,8	49,8	13,1	5,8	0,2	10,5	4,8	4 140	878	500
750	24,8	46,5	11,7	6,2	0,1	10,5	4,8	4 325	878	500
750	20,1	49,4	9,9	2,8	0,3	10,4	5,4	4 470	878	100
750	19,8	49,8	9,9	2,7	0,3	10,4	5,1	4 605	878	100
750	15,5	46,2	7,2	2,4	0,2	10,4	4,9	8 025	878	100
750	16,5	45,4	7,4	2,1	0,2	10,3	5,0	8 340	878	50
750	16,9	44,9	7,5	2,1	0,2	10,3	5,0	8 435	878	50

Erläuterungen – siehe Seite 10.

Beispiel 18 (Vergleichsbeispiel)

Titandioxid (von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S96579, 99,995 Ma.-%, BET-Oberfläche 0,82 m²/g, Siebnummer 30–60, US-Siebreihen) wird unter Verwendung der oben beschriebenen Ausrüstungen und Verfahren als Katalysator für die Methankupplung getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle XIX enthalten. Der Reaktor D wird mit 5 g Katalysator verwendet.

Tabelle XIX

Temp. °C	CH ₄ C %	Sel. %	Yield %	=/–	CO ₂ /CO	CH ₄ in Mol-%	O ₂ in Mol-%	Time Min.	GHSV hr ⁻¹	ECI ppmv
750	38,4	32,7	12,4	22,6	0,2	10,1	5,3	60	878	0
750	36,4	27,8	9,9	17,9	0,4	10,1	5,3	145	878	0
750	26,2	7,2	1,9	1,2	0,9	10,1	5,0	3945	878	0
750	33,8	20,6	7,1	7,5	0,6	10,7	5,3	4080	878	500
750	34,2	21,7	7,5	7,6	0,6	10,7	5,3	4170	878	500
750	32,9	23,2	7,9	7,3	0,6	10,7	5,3	5385	878	500

Erläuterungen – siehe Seite 10.

Beispiel 19 (Vergleichsbeispiel)

Zirkoniumdioxid (von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S96307, 99,9975 Ma.-%, BET-Oberfläche 0,95 m²/g, Siebnummer 30–60, US-Siebreihen) wird unter Verwendung der oben beschriebenen Ausrüstungen und Verfahren als Katalysator für die Methankupplung getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle XX enthalten. Der Reaktor D wird mit 5 g Katalysator verwendet.

Tabelle XX

Temp. °C	CH ₄ C %	Sel. %	Yield %	=/–	CO ₂ /CO	CH ₄ in Mol-%	O ₂ in Mol-%	Time Min.	GHSV hr ⁻¹	ECI ppmv
700	32,8	1,1	0,3	0,8	1,4	9,6	4,7	55	1000	50
700	31,4	1,0	0,3	0,8	0,9	9,6	4,7	130	2000	50
750	34,0	2,4	0,8	1,0	1,3	9,6	4,7	360	2000	50
750	32,1	2,5	0,8	0,9	1,0	9,6	4,8	435	3200	50
800	32,4	6,8	2,3	1,3	1,2	9,3	4,9	1440	3200	50

Erläuterungen – siehe Seite 10.

Beispiel 20 (Vergleichsbeispiel)

Galliumoxid (von Johnson Matthey/AESAR Group, Seabrook, New Hampshire, Fabrikationsnummer S70392, 99,999 Ma.-%, BET-Oberfläche 4,22 m²/g, Siebnummer 30–60, US-Siebreihen) wird unter Verwendung der oben beschriebenen Ausrüstungen und Verfahren als Katalysator für die Methankupplung getestet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle XXI enthalten. Wenn die Äthanmengen zu gering sind, um exakte Verhältnisse feststellen zu können, wurde ein Strich gemacht. Der Reaktor D wird mit 5 g Katalysator verwendet.

Tabelle XXI

Temp. °C	CH ₄ C %	Sel. %	Yield %	=/–	CO ₂ /CO	CH ₄ in Mol-%	O ₂ in Mol-%	Time Min.	GHSV hr ⁻¹	ECI ppmv
700	25,8	0,0	0,0	130,1	60,3	10,0	5,1	40	900	0
700	26,5	0,0	0,0	–	42,9	10,0	5,1	125	2400	0
650	27,1	0,9	0,2	6,4	32,0	10,0	5,1	205	2400	0
650	27,4	0,8	0,2	8,6	31,2	10,0	5,1	290	2400	0
600	27,6	1,8	0,5	1,2	8,9	10,0	5,1	365	2400	0
550	27,2	1,0	0,3	0,6	4,8	10,0	5,1	425	2400	0
550	27,1	1,0	0,3	0,5	4,8	10,0	5,1	465	2400	0
550	22,6	0,1	0,0	–	2,6	10,2	5,4	600	2400	50
550	23,6	0,1	0,0	–	2,7	10,2	5,4	690	2400	50
550	21,3	0,1	0,0	–	2,7	10,0	5,2	1320	2400	50
550	24,5	0,4	0,1	1,0	4,4	10,1	5,3	1460	2400	0
550	25,8	0,5	0,1	1,1	5,1	10,1	5,3	1525	2400	0
550	25,8	0,5	0,1	0,8	5,4	10,1	5,3	1600	2400	0

Erläuterungen – siehe Seite 10.

Beispiele 21-23

Die folgenden Katalysatoren werden unter Anwendung der nachstehend beschriebenen allgemeinen Verfahren vorbereitet.

Verfahren A: Die ausgewählte Erdalkalimetallkomponente wird in gerade ausreichendem entionisiertem Wasser bei Zimmertemperatur aufgelöst, um den Alpha-Aluminiumoxidträger (The Norton Company, Akron, Ohio, SA-5402, Siebnummer 30-60 für alle Katalysatoren) anzuweichen. Der Alpha-Aluminiumoxidträger wird der Lösung zugesetzt und es wird gemischt, wobei eine vollständige Flüssigkeitsaufnahme und eine einheitliche Durchtränkung des Aluminiumoxids gewährleistet werden müssen. Die Erdalkalimetallkomponente und der Aluminiumoxidträger werden in relativen Mengen zueinander zugegeben, um die gewünschte Dosierung der Erdalkalikomponente auf dem Katalysator zu erhalten. Das Material wird anschließend bei ca. 110-130°C in einem Vakuumofen getrocknet. Der Trocknungsprozeß ist gewöhnlich nach 4-6 Stunden abgeschlossen; Trocknen über Nacht scheint jedoch die Leistung nicht zu beeinträchtigen. Der Katalysator wird ohne weitere Behandlung getestet.

Verfahren B: Die ausgewählte unlösliche Erdalkalimetallkomponente und der Alpha-Aluminiumoxidträger werden zu 50-100 ml entionisierten Wassers bei Zimmertemperatur zugegeben. Die Erdalkalimetallkomponente und der Alpha-Aluminiumoxidträger werden in relativen Mengen zueinander zugesetzt, um die gewünschte Dosierung der Erdalkalimetallkomponente auf dem Katalysator zu erhalten. Das Gemisch wird bei ca. 80-90°C so lange kontinuierlich umgerührt, bis eine dicke Paste übrigbleibt. Die Paste wird anschließend bei ca. 110-130°C in einem Vakuumofen getrocknet. Der Trocknungsprozeß ist gewöhnlich nach 4-6 Stunden abgeschlossen; Trocknen über Nacht scheint jedoch die Leistung nicht zu beeinträchtigen. Der Katalysator wird ohne weitere Behandlung getestet.

Verfahren C: Die ausgewählte Metallkomponente wird in gerade ausreichendem entionisiertem Wasser bei Zimmertemperatur aufgelöst, um den nach Verfahren A oder B vorbereiteten Erdalkalimetallkomponenten-/Alpha-Aluminiumoxidkatalysator anzuweichen. Wenn die Metallkomponente nicht ausreichend lösbar ist, um eine Lösung zu bilden, dann wird so lange konzentrierte Salzsäure zugegeben, bis sich die Komponente auflöst. Der Erdalkalimetallkomponenten-/Alpha-Aluminiumoxidkatalysator wird der Lösung zugesetzt und es wird gemischt, um eine vollständige Flüssigkeitsaufnahme und eine einheitliche Durchtränkung des Aluminiumoxids durch die beginnende Feuchtigkeit zu gewährleisten. Der Metallkomponenten- und Erdalkalimetallkomponenten-/Alpha-Aluminiumoxidkatalysator werden in relativen Mengen zueinander zugegeben, um die gewünschte Dosierung der Metallkomponente auf dem Katalysator zu erhalten. Das Material wird anschließend bei ca. 110-130°C in einem Vakuumofen getrocknet. Der Trocknungsprozeß ist gewöhnlich nach 4-6 Stunden abgeschlossen; Trocknen über Nacht scheint jedoch die Leistung nicht zu beeinträchtigen. Der Katalysator wird ohne weitere Behandlung getestet.

Tabelle XXII

Katalysator	Verfahren	Dopant	Ma.-%, bezogen auf den Gesamtkatalysator	Grundkatalysator
B	A + C	Co(NO ₃) ₂	0,82	6,2 Ma.-% SrCl ₂ /Aluminiumoxid
H	B + C	Co(NO ₃) ₂	0,82	5,8 Ma.-% SrCO ₃ /Aluminiumoxid

Die folgenden Beispiele werden unter Verwendung der nachstehend beschriebenen Ausrüstungen durchgeführt. Es wird ein Quarzreaktor verwendet, der eine 1,5-cm-(Innendurchmesser)Rohrleitung von etwa 55,9 cm Länge mit Quarz-O-Ring-Scharnieren an jedem Ende aufweist. Am Boden verläuft ein Quarzablaßrohr radial nach außen. Axial befindet sich innerhalb des Reaktorrohrs ein weiteres Quarzrohr (1,3 cm Außendurchmesser, 1,1 cm Innendurchmesser), das sich vom Boden des Reaktors (Ablaufende) über ca. 28 cm erstreckt. Dieses Rohr wird mit einem angefügten 5-cm-Rohr abgeschlossen, das sich achsrecht auf diesem befindet sowie einen Außendurchmesser von 0,5 cm und einen Innendurchmesser von 0,3 cm aufweist. Der ringförmige Bereich um dieses dünnere Rohr („ringförmiger Reaktorteil“) erhält den Katalysator. Diese inneren Rohre bilden ein Thermoelement-Tauchrohr. Das Thermoelement-Tauchrohr reicht vom Boden des Rohrs aus 33 cm in den Reaktor. Der Reaktor ist im Abschnitt der mittleren 31 cm seiner Länge wie ein Lindberg-Ofen ummantelt. Den Leitungen, die in den Reaktor hineingehen und diesen verlassen, können Proben für die Gaschromatographie entnommen werden. Das Katalysatorbett wird im Reaktor gebildet, indem man Quarzsplitter mit der Siebnummer 20-40 (US-Siebreihen) rings um den Abschnitt des Thermoelement-Tauchrohrs mit dem größeren Durchmesser einbringt, Quarzwolle über die Splitter legt (1 cm), das Bett der Katalysatoren (3-5 g) formt, wobei die Katalysatorpartikel eine Durchschnittsgröße von ca. 250 bis 600 Mikron aufweisen. Anschließend wird Glaswolle (1 cm) auf den Katalysator bzw. werden mehr Quarzsplitter auf die Glaswolle oder eine Kombination von einem sich axial ausdehnenden festen Quarzstab (1,3 cm Außendurchmesser) mit den Quarzsplittern in der ringförmigen Zone um den festen Stab herum aufgebracht, um somit den oberen Teil des Reaktorrohrs aufzufüllen. Bei dem allgemeinen Betriebsverfahren wird der Reaktor während des Erhitzens bis auf etwa Reaktionstemperatur mit Stickstoff ausgewaschen. Der Reaktantstrom wird zugeführt und der Reaktor wird auf die gewünschte Temperatur gebracht. Es werden periodische Gasanalysen angestellt (gewöhnlich im Abstand von 1 und 2 Stunden). Der Reaktordruck beträgt ca. 5 Pound pro Quadratzoll Bezugsmaß (135 kPa absolut), und der Eintrag enthält gewöhnlich CH₄/O₂/N₂ in einem Molverhältnis von etwa 2/1/20. In den folgenden Tabellen bedeutet das Zeichen =/– das Molverhältnis von Äthen zu Äthan, und die Zeit umfaßt die Zeit, in welcher der Katalysator dem Strom ausgesetzt ist. „CH₄ Conv.“ bedeutet die prozentuale Gesamtmenge des zur Reaktion gebrachten Methans, bezogen auf die Methanmenge im Produktgas. „C₂ Sel.“ ist das prozentuale Molverhältnis des Kohlenstoffs, der zu Äthen und Äthan umgewandelt wurde, verglichen mit den Gesamtkohlenstoffmolen in den beobachteten Produkten. „C₃ Sel.“ stellt das prozentuale Molverhältnis des Kohlenstoffs dar, der zu Propylen und Propan umgewandelt wurde.

„C₂ yield“ (Ausbeute) bedeutet CH₄-Umwandlungszeiten C₂ Sel./100. Die Raumgeschwindigkeit des Gases pro Stunde beruht auf der volumetrischen Durchflußgeschwindigkeit des Eintrags bei Umgebungstemperatur und -druck pro Reaktorvolumen, das von dem Katalysator eingenommen wird.

Beispiel 21 (Vergleichsbeispiel)

Die Leistung des Katalysators B unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Ausrüstungen und Verfahren ist in den Tabellen XXIII und XXIV enthalten. Das Gasverhältnis von CH₄/O₂/N₂ zur Speisung der Reaktion beträgt 2,2/1/20.

Tabelle XXIII

Temp. °C	CH ₄ Conv. %	C ₂ Sel. %	C ₃ Sel. %	C ₂ Yield %	=/- Ratio molar	Time h	GHSV h ⁻¹
650	33	65	3,3	20,7	5,2	1	1500
650	24	66	3,2	15,4	2,3	3	1500
650	21	67	3,2	13,7	1,9	11	1500
650	20	68	3,8	13,2	1,7	19	1500
670	29	69	3,9	18,8	3,0	21	1500
670	25	69	3,8	16,9	3,0	23	1500
670	22	67	3,0	14,1	1,7	31	1500
670	20	56	2,9	10,6	1,2	35	1500

Erläuterungen – siehe Seite 22–23.

Tabelle XXIV

Temp. °C	CH ₄ Conv. %	C ₂ Sel. %	C ₃ Sel. %	C ₂ Yield %	=/- Ratio molar	Time h	GHSV h ⁻¹
600	17	44	1,3	7,7	2,4	1	612
600	13	44	–	6,1	1,5	3	612
600	11	45	1,0	4,9	1,4	7	612
625	20	56	2,3	11,6	2,5	9	612

Erläuterungen – siehe Seite 22–23.

Tabelle XXV

Temp. °C	CH ₄ Conv. %	C ₂ Sel. %	C ₃ Sel. %	C ₂ Yield %	=/- Ratio molar	Time h	GHSV h ⁻¹
600	20	3,4	0,0	0,7	0,8	3	714
600	16	0,5	0,0	0,1	0,7	9	714
625	20	3,2	0,0	0,7	0,9	17	714
625	21	2,7	0,0	0,6	0,8	21	714
650	22	2,8	0,0	0,6	0,9	23	714
650	22	0,6	0,0	0,1	0,4	39	714

Erläuterungen – siehe Seite 22–23.

Beispiel 22

Die Leistung des Katalysators H unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Ausrüstungen und Verfahren ist in der Tabelle XXVI enthalten. Die Ergebnisse zeigen die Wirkung von Äthylchlorid (Ächl) im Speisestrom auf den Katalysator H. Das Gasverhältnis von CH₄/O₂/N₂ zur Speisung der Reaktion beträgt 2,2/1/20 mit einer Äthylchloridkonzentration von 100ppm.