



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 295 828 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  
C 07 C 11/02  
C 07 C 9/02  
B 01 J 23/78

**DEUTSCHES PATENTAMT**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21)	DD C 07 C / 344 087 6	(22)	18.09.90	(44)	14.11.91
(31)	7-409,375	(32)	19.09.89	(33)	US

---

(71) siehe (73)  
(72) Campbell, Kenneth D., US  
(73) UNION CARBIDE CHEMICALS AND PLASTICS COMPANY INC., Danbury, US

---

**(54) Tieftemperaturkatalysatoren für oxydative Kupplungsverfahren**

---

(57) Die Erfindung betrifft die oxidative Kopplung niederen Alkans zu höherem Kohlenwasserstoff. Das Verfahren wird durchgeführt unter Verwendung eines trägergestützten Katalysators, der eine aktivitätsbeschleunigende Menge wenigstens einer Kobalt-, Nickel- oder Rhodiumverbindung enthält und wenigstens eine katalytisch aktive Verbindung eines Metalls der Gruppe IA oder der Gruppe IIA in Gegenwart eine halogenhaltigen Komponente.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur oxidativen Kopplung von Alkan mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen zu schwererem Kohlenwasserstoff, **gekennzeichnet durch** Zuführung des Alkans und reaktionsfähigen sauerstoffhaltigen Materials zu einer Reaktionszone, die eine katalytisch wirksame Menge eines oxidativen Kopplungskatalysators enthält, wobei der oxidative Kopplungskatalysator ein trägergestützter Katalysator ist, der aus einer katalytisch wirksamen Menge einer Alkalimetall- oder Erdalkalimetallverbindung besteht, die für die Verstärkung der Selektivität zu schwererem Kohlenwasserstoff ausreichend ist, sowie bis zu etwa 2 Masseteile in % einer Kobaltverbindung und/oder Nickelverbindung und/oder Rhodiumverbindung in einer Menge, die zur Verstärkung der oxidativen Kopplungsaktivität ausreichend ist; Halten der Reaktionszone unter oxidativen Kopplungsbedingungen, wozu eine Grund- oder Bulktemperatur von weniger als etwa 700°C gehört, um wenigstens einen Teil des Alkans zu schwererem Kohlenwasserstoff umzuwandeln, wobei die Reaktionszone eine halogenhaltige Komponente in einer Menge enthält, die ausreichend ist für die Verstärkung von wenigstens der Alkanumwandlung oder der Selektivität zu höherem Kohlenwasserstoff; sowie Abziehen eines Produktes aus der Reaktionszone, das dort hergestellt worden war und schwerere Kohlenwasserstoffe enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das reaktionsfähige sauerstoffhaltige Material Sauerstoff ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator eine Metallverbindung der Gruppe IIA enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator wenigstens eine Bariumverbindung oder Strontiumverbindung enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß wenigstens eine Barium- und/oder Strontiumverbindung wenigstens ein Oxid, Peroxid, Hydroxid, Carbonat, Chlorid, Bromid oder Iodid einschließt.
6. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Barium- und/oder Strontiumverbindung einen Anteil von 0,1 bis 20 Masseteile in % des Katalysators ausmacht.
7. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die halogenhaltige Komponente ein halogenhaltiges Gasphasenadditiv umfaßt, das wenigstens ein Wasserstoffhalogenid oder organisches Halogenid mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder ein Halogen enthält, wobei das Halogenid oder das Halogen wenigstens eines der Gruppe Chlor, Brom oder Iod ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das halogenhaltige Gasphasenadditiv in einer Menge von etwa 1 bis 1500 ppm vorhanden ist, bezogen auf die Zuführung zu Reaktionszone.
9. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die oxidativen Kopplungsbedingungen eine Temperatur zwischen etwa 550°C und 675°C und eine stündliche Gas-Raumgeschwindigkeit zwischen etwa 500 und 1500 Std<sup>-1</sup> umfassen.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Molverhältnis Alkan zu Sauerstoffatom etwa 1:1 bis 20:1 beträgt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das halogenhaltige Gasphasenadditiv Chlor ist.
12. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator eine Kobaltverbindung enthält.
13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß die halogenhaltige Komponente ein halogenhaltiges Gasphasenadditiv umfaßt, das wenigstens ein Wasserstoffhalogenid oder organisches Halogenid mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen oder ein Halogen enthält, wobei das Halogenid oder das Halogen wenigstens eines der Gruppe Chlor, Brom oder Iod ist.
14. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Träger wenigstens eine katalytisch aktive Verbindung eines Metalles der Gruppe IA oder der Gruppe IIA enthält.
15. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Träger aus Aluminiumoxid besteht.
16. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die gesamte Kobalt- und/oder Nickel- und/oder Rhodiumverbindung in einer Menge zwischen 0,01 und 1,0 Masseteile in % vorhanden ist, bezogen (berechnet als Metall) auf die Gesamtmasse des Katalysators.

Die Erfindung betrifft katalytische Verfahren im Niedertemperaturbereich für die oxidative Kopplung eines Alkans mit niedrigerem Molekulargewicht zu Kohlenwasserstoffen mit höherem Molekulargewicht.

Verfahren für die Umwandlung von Alkanen mit niedrigerem Molekulargewicht wie Methan an Kohlenwasserstoffe mit höherem Molekulargewicht, die wertvoller sind, wurden bereits beschrieben. Einer der Vorschläge für die Umwandlung von Alkanen mit niedrigerem Molekulargewicht ist der oxidative Kopplung. So haben beispielsweise G. E. Keller und M. M. Bhasin im *Journal of Catalysis*, Bd. 73, S. 9–19 (1982) beschrieben, daß Methan z. B. in Ethylen umgewandelt werden kann. Die Veröffentlichung von Keller et al. hat den Weg für wesentliche Patent- und Literaturveröffentlichungen durch zahlreiche Forscher eröffnet, die sich mit Verfahren zum oxidativen Koppeln niedriger Alkane beschäftigen sowie mit Katalysatoren für solche Verfahren.

Um ein oxidatives Kopplungsverfahren kommerziell interessant zu machen, sollte das Verfahren eine gute Umwandlungsrate an niedrigeren Alkanen zeigen mit hoher Selektivität zu den angestrebten Kohlenwasserstoffen mit höherem Molekulargewicht. Da die Umwandlung und Selektivität durch Katalysatoren verstärkt werden kann, stellten die katalytischen Verfahren den Hauptanteil der Arbeit dar, die von den Forschern bei der Oxidationskopplung geleistet werden mußte.

Gerade durch die Verwendung von Katalysatoren sind hohe Temperaturen notwendig, um wünschenswerte Umwandlungen von Kohlenwasserstoffen in oxidativen Kopplungsverfahren zu erreichen. Die bei der Kopplung erforderlichen hohen Temperaturen erfordern wiederum spezielle Materialien bei der Konstruktion der Ausrüstung und können die Stabilität des Katalysators als Nebeneffekt beeinflussen. Die Katalysatoren müssen daher so ausgewählt sein, daß sie verstärkte Aktivitäten zeigen ohne nachteilige Wirkungen im Hinblick auf die Selektivitäten gegenüber höheren Kohlenwasserstoffen.

Von den Forschern auf dem Gebiet der oxidativen Kopplungsverfahren sind zahlreiche Katalysatoren vorgeschlagen worden. Zu diesen Katalysatoren gehörten Alkali- und/oder Erdalkalimetalle enthaltende Katalysatoren. Die vorgeschlagenen Alkali- und Erdalkalimetalle waren in Form der Oxide, Carbonate und Halogenide. Andere Komponenten wie Rhenium, Wolfram, Kupfer, Bismut, Blei, Zinn, Eisen, Nickel, Zink, Indium, Vanadium, Palladium, Platin, Iridium, Uran, Osmium, Rhodium, Zirkonium, Titanium, Lanthan, Aluminium, Chromium, Kobalt, Beryllium, Germanium, Antimon, Gallium, Mangan, Yttrium, Cer, Praseodym (und andere Seltenerdoxide), Scandium, Molybdän, Thallium, Thorium, Cadmium, Bor wurden unter anderem für den Einsatz in oxidativen Kopplungskatalysatoren vorgeschlagen. Siehe beispielsweise die US-Patentschriften 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; 4,442,647; 4,499,323; 4,443,644; 4,444,984; 4,659,668; 4,704,487; 4,777,313; 4,780,449; WO-86/07351, EP-189079 (1986); EP-206042 (1986); EP-206044 (1986), und EP-177327 (1985), AU-PS 52925 (1986), Moryama et al., „Oxidatives Dimerisierung von Methan über beschleunigtes MgO; wichtige Faktoren“, *chem. soc. Japan, Chem. Lett.*, 1156 (1986), und Emesh et al., „Oxidatives Koppeln von Methan über die Oxide der Metalle der Gruppen IIIA, IVA und VA“, *J. Phys. Chem.*, Vol. 90, 4785 (1986).

Verschiedene Forscher haben die Verwendung von Alkali- oder Erdalkalimetallen in Form der Halogenide vorgeschlagen (z. B. Chlorid, Bromid oder Iodid) in oxidativen Kopplungskatalysatoren. In der AU-PS 52925 wird die Verwendung von trägergestütztem Calciumchlorid, Bariumbromid, Kaliumiodid, Lithiumchlorid, Cäsiumchlorid unter anderen Stoffen, für Katalysatoren bei der oxidativen Kopplung von Methan an Ethan und Ethylen beschrieben. Die Patentinhaber offenbaren dabei die Zuführung des Halogenwasserstoffes in die Reaktionszone. Die europäische Patentanmeldung 210383 (1986) beschreibt die Zugabe von Gasphasenmaterial, das eine Halogenkomponente enthält, wie Chlor, Methylchlorid und Methylidchlorid. Über verbesserte Selektivitäten wird berichtet, wenn die Halogenkomponente vorhanden ist. Zu den Katalysatoren gehören solche, die ein oder mehrere Alkali- und Erdalkalimetalle, Alkalimetall mit Lanthanoxid, Zinkoxid, Titanoxid oder Zirkoniumoxid und andere enthalten.

Die US-PS 4654460 beschreibt die Zugabe eines halogenhaltigen Materials entweder im Katalysator oder über das Zuführungsgas bei einem oxidativen Kopplungsverfahren. Der Katalysator enthält ein oder mehrere Alkalimetall- und Erdalkalimetallkomponenten. Obgleich keine Arbeitsbeispiele angegeben sind, werden die Umwandlungen von Methan mit Halogenen als steigend angegeben und die Selektivitäten zu höheren Kohlenwasserstoffen, insbesondere Ethylen, als verbessert. Siehe auch Burch et al., „Die Rolle von Chlor bei der Selektivitätsverbesserung der oxidativen Kopplung von Methan an Ethylen“, *Appl. Catal.*, Bd. 46, 69 (1989), und „Die Bedeutung der homogenen Reaktion bei der oxidativen Kopplung von Methan über chloridbeschleunigte Oxidkatalysatoren“, *Catal. Letter*, Bd. 2, 249 (1989), der mechanistische Möglichkeiten für die Wirkung von Halogenen bei der oxidativen Kopplung von Methan vorschlägt, sowie Minachev et al., „Oxidationskondensation von Methan auf neuem Wege durch Synthese von Ethan, Ethylen und anderen Kohlenwasserstoffen“, *Russ. Chem. Rev.*, Bd. 57, 221 (1988).

Metalle der Gruppe VIII wurden als Komponenten in oxidativen Kopplungskatalysatoren verwendet, ihr Potential ist jedoch eng begrenzt. Keller et al., siehe oben, schätzten zahlreiche Metallkomponenten für die oxidative Kopplung nach dem pulsierenden Verfahren ein. Sie schlossen aus Fig. 6, daß Eisen, Kupfer, Nickel, Silber und Platin beim pulsierenden Verfahren keine Aktivität oberhalb der des reinen Trägers haben und daß Kobalt möglicherweise eine geringe Aktivität über der des reinen Trägers aufweist.

Mitchell et al. schlagen in den US-Patentschriften 4172810, 4205194 und 4239658 Multikomponentenkatalysatoren vor, die ein Edelmetall der Gruppe VIII mit einem Molekulargewicht von 45 und größer, Nickel oder ein Edelmetall der Gruppe IB mit einer Atomnummer von 47 oder größer enthalten sowie ein Oxid eines Metalles der Gruppe VIB und ein Metall der Gruppe IIA auf einem Träger für die Methankopplung über ein sequentielles Verfahren. Sie schlagen vor, daß der Katalysator unter anderem Eisen, Kobalt oder ein Metall der Aktinid- oder Lanthanreihe enthalten kann. Sie sind der Ansicht, daß ein Edelmetall der Gruppe VIII, Nickel oder ein Edelmetall der Gruppe IB Methan dissoziativ chemisorbieren würde; reduktionsfähige Metalloxide der Gruppe VIB würden durch adsorbierten Wasserstoff reduziert werden, wobei Wasser entstehen würde und Metalloxide der Gruppe IIA würden das adsorbierte Methan in Carbide umwandeln. Die postulierten Carbide wurden durch die Patentinhaber als Zwischenprodukte bei der Bildung aromatischer Verbindungen angesehen. Die Katalysatoren wurden als trägergestützt beschrieben, und zwar auf einem feuerfesten Träger wie Aluminiumoxid. Vom Katalysator wurde offenbart, daß er bei sequentieller (oder pulsierender) Fahrweise arbeitet, wobei die sauerstoffhaltigen Gase und die methanhaltigen Gase alternativ durch die Reaktionszone im Kreislauf geführt wurden. Mit zunehmendem Einsatz verkocht der Katalysator und benötigt somit periodisch eine Regenerierung.

Garcia et al., „Direkte katalytische Synthese von Ethylen aus Methan“, *React. Catal. Lett.*, Bd. 28 (1985) 481, offenbaren die Verwendung von z. B. Platin und Kobalt enthaltenden Katalysatoren für die oxidative Kopplung. Die Autoren arbeiteten nach dem sequentiellen Verfahren und bemerkten, daß lange Induktionszeiten vor der Wahrnehmung höherer Kohlenwasserstoffprodukte erforderlich sind.

„Es ist interessant, festzustellen, daß lange induktive Perioden zum Erreichen feststellbarer Umwandlungen erforderlich sind.“ ... „Dies würde bedeuten, daß Ethylen(sic)produktion nur dann erfolgen kann, wenn eine signifikante Kohlenstoffoberfläche erreicht wird.“ (S. 434).

Die Rolle von Co wurde postuliert als „... CH<sub>4</sub> dissoziativ zu chemisorbieren und zusätzliche Oberflächenteilchen bereitzustellen.“ (S. 435), und es spielt „... die Rolle des Sauerstoffdonators...“ (S. 435).

Die sequentiellen Verfahren zur oxidativen Kopplung bringen zahlreiche Nachteile mit sich bei der kommerziellen Produktion großvolumiger, handelsüblicher Chemikalien wie Ethylen. Zum Beispiel ist das Verfahren ein stöchiometrisches und da große Volumina an Katalysator erforderlich sind, um ausreichend Sauerstoff für die Kopplung zu sorbieren, muß ein Wirbelbett oder eine im Kreislaufverfahren arbeitende Anlage eingesetzt werden und unterliegt stärkerem Verschleiß und höherer Wartung als normale Festbettverfahren. Außerdem neigen diese Verfahren dazu, schwere Produkte zu bilden einschließlich kohlenstoffhaltiger Ablagerungen, weshalb periodische Regenerierungen zwecks Entfernung erforderlich sind. Daher sind Verfahren bevorzugt, die nach der Co-Zufuhrweise arbeiten, d. h. das in die Reaktionszone eingespeiste Gas enthält sowohl das Alkan als auch den Sauerstoff für die oxidative Kopplungsreaktion.

Eine Vielzahl von Untersuchungen richtet sich daher auf die Bereitstellung von Katalysatoren, die nach dem Co-Zufuhrverfahren arbeiten. In einigen der Katalysatoren, über die berichtet wird, werden Kobalt und Nickel eingesetzt, wobei diese Komponenten in sehr großen Mengen vorhanden sind. Beispielsweise berichtet die US-PS 4620057 über den Einsatz von Co/Zr/S/P/Na/K/Cl/O für die oxidative Kopplung von Methan. Die Hauptbestandteile im Katalysator waren Co und S, und Co war vorzugsweise als Kobaltsulfid vorhanden (Sp. 8, Zeilen 7 und 8). Chloridzugabe ist angeraten, um sowohl die Umwandlung von Methan zu verbessern als auch die C<sub>2</sub>-Selektivität. Das Material ist in der Lage, Methan auch in Abwesenheit von Halogeniden zu höheren Kohlenwasserstoffen umzuwandeln. Wenn der Katalysator ohne Halogen hergestellt worden ist und ein halogenhaltiges Gas mit dem zugeführten Material während der Reaktion gleichzeitig eingespeist wurde (Co-Zuführung), ist das Vorhandensein von Kalium im Kontaktmaterial erforderlich, so wird berichtet (Sp. 5, Zeilen 41 bis 45). Bestimmte Komponenten des Kontaktmaterials wurden als erforderlich angesehen (Kobalt; ein Metall ausgewählt aus der Gruppe, die aus Zr, Zn, Nb, In, Pb und Bi besteht; Phosphor; wenigstens ein Metall der Gruppe IA und Sauerstoff.). Siehe dazu auch EP-Anmeldung 210383 (1987), in der festgestellt wird, daß ein auf Kobalt basierender Katalysator

„... scheinbar durch den Grad seiner Oxidation beeinflusst wird. Es wurde gefunden, daß nach einem gewissen Einsatzzeitraum in Gegenwart eines freien Sauerstoff enthaltenden Gases eine Tendenz auftaucht, daß dieses Kontaktmaterial 'überoxidiert' wird und seine reaktionsbeschleunigende Wirkung verliert.“ (S. 13-14).

Die Europäische Patentanmeldung offenbart eine Regenerierungsstufe, um die Überoxidation zu vermeiden. Ein reduzierendes Gas wird über den Katalysator in seinem Bett geführt, um die Regenerierung zu bewirken. Es wird ausgeführt, daß diese Regenerierung am besten durchgeführt wird, indem gleichzeitig oder unmittelbar danach Kontakt mit einem Halogen erfolgt. Otsuka et al., „Aktive und selektive Katalysatoren bei der oxidativen Kopplung von Methan: Nickeloxid mit Alkalimetallen“, Inorg. Chim. Acta, Bd. 118, (1986) L23 und „Synthese von Ethylen durch partielle Oxidation von Methan über Übergangsmetalloxide mit Alkalichloriden“, Studies in Surface Science and Catalysis: = 36, Methane Conversion Symposium, Auckland, Neuseeland, 383 (1987) berichten über die Verwendung von alkalidotiertem NiO als Methanumwandlungskatalysatoren. Die Zugabe von LiCl, LiBr, LiNO<sub>3</sub> oder Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu NiO (20 Mol-% Alkali) führte zu hohen C<sub>2</sub>-Selektivitäten; allerdings ergaben die Halogenmaterialien wesentlich höhere Ethylen/Ethan-Verhältnisse. Es wird über C<sub>2</sub>-Ausbeuten zwischen 6 und 15% berichtet.

Eine Anzahl von Forschern haben diese auf Kobalt und Nickel basierenden Katalysatoren mit anderen Katalysatoren verglichen, die Eisen, Kupfer, Zink usw. enthielten.

Otsuka et al., „Synthese von Ethylen durch partielle Oxidation von Methan über Oxiden von Übergangsmetallen mit LiCl“, Chem. Letters 903 (1986), und „Synthese von Ethylen durch partielle Oxidation von Methan über Übergangsmetalloxide mit Alkalichloriden“, Studies in Surface Science and Catalysis: = 36, Methane Conversion Symposium, Auckland, Neuseeland, 383 (1987) berichten über die Verwendung von Lithiumchlorid-dotiertem Ti-, Cr-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu- und Zn-Oxid als Methanumwandlungskatalysatoren. Ohne LiCl neigten die Materialien dazu, die Alkanverbrennung zu begünstigen. Die höchsten C<sub>2</sub>-Ausbeuten wurden mit LiCl-dotierten Mn- oder Ni-Oxiden erhalten.

LiCl-dotierte Kobalt-, Kupfer- und Zink-Oxide ergaben ebenfalls C<sub>2</sub>'s, während dies bei Eisenoxid nicht der Fall war. Der Einsatz von NaCl anstelle von LiCl mit Mn-Oxid ergab bessere Resultate, so wurde gefunden (Otsuka et al. „Aktive Katalysatoren bei der oxidativen Kopplung von Methan“, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 388 (1987).

Otsuka et al., „Alkalimetall-dotierte Übergangsmetalloxide – aktiv für die Kopplung von Methan auf oxidativem Wege“, Inorg. Chem. Acta, Bd. 146 (1988) 243 berichten über die Verwendung von alkalidotierten Übergangsmetallen als Kopplungskatalysatoren. Oxide von Cr, Mn, Fe, Co, Ni und Cu wurden mit Alkalinitraten dotiert. Die höchste C<sub>2</sub>-Selektivität wurde für LiNO<sub>3</sub>/NiO festgestellt (46,9%). Die aktive Phase für den LiNO<sub>3</sub>/NiO-Katalysator wurde als LiNO<sub>2</sub> postuliert. LiNO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und LiNO<sub>3</sub>/Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren ergaben vergleichbare Selektivitäten von etwa 2 bis 3 Prozent. LiNO<sub>3</sub>/CuO ergab eine leicht höhere Selektivität. Wenn NaNO<sub>3</sub> und KNO<sub>3</sub> als Dotierungsmittel eingesetzt wurden, war Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besser als CuO, das besser war als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hinsichtlich der Selektivitäten zu C<sub>2</sub>'s.

Verschiedene Forschungsgruppen haben zur Verwendung von z. B. Kobalt, Kupfer, Silber, Platin, Nickel und Eisen als Beschleuniger in oxidativen Kopplungskatalysatoren berichtet, wobei diese Verbindungen in relativ geringen Mengen vorhanden waren.

Larkin und Nordin, „Oxidative Dehydrierung von Methan zur Bildung höherer Kohlenwasserstoffe“, Studies in Surface Science and Catalysis: = 36, Methane Conversion Symposium, Auckland, Neuseeland, S. 409 (1987) untersuchten die Wirkung der Zugabe von Übergangsmetallen zu Li/MgO-Methan-Oxidativkopplungskatalysatoren. Die Zugabe von zwei Mol-% Zn-, Cu-, Ni-, Co-, Fe-, Mn- oder Cr-Oxid zu Li/MgO erhöhte die Methanumwandlung bei 800°C. Die Mn-Zugabe führte zu vergleichbarer Aktivität bei 750°C zum undotierten Katalysator bei 800°C. Mn, Fe und Co waren hinsichtlich der C<sub>2</sub>-Selektivität am wirksamsten. Cu, Zn und Ni schienen die Selektivität zu C<sub>2</sub>'s im Vergleich zum undotierten Li/MgO-Katalysator zu verringern.

Ahmed et al. „Die Verbesserung der oxidativen Kopplung von Methan über Oxid/SiO<sub>2</sub>-Katalysatoren durch Tetrachlormethan“, Catal. Lett., Bd. 2 (1989) 309, berichteten über die Verwendung von Kohlenstofftetrachlorid als Additiv für den zugeführten Gasstrom für die oxidative Kopplung von Methan unter Verwendung eines Katalysators mit normalerweise 5 Masseteile in % Metall auf Siliciumdioxid. In Abwesenheit von Kohlenstofftetrachlorid tendierten alle Metalle: Ba, Cs, Mn, K, Ca, Co, Bi, Pb und Tl zur Umwandlung von Methan unter Erhöhung der Umwandlungsrate. Bei Zusatz von Kohlenstofftetrachlorid zum zugeführten

Gasstrom erhöhte sich die Methanumwandlung mit allen außer Pb und Tl, und Co ergab die höchste Umwandlung. Die Selektivitäten zu  $C_2$ 's erniedrigten sich für Co und Tl (siehe Tabelle 1 des Artikels).

Garnett et al. „Katalytische Oxidation von Methan über  $AlPO_4-5$  und metalldotiertem  $AlPO_4-5$ “, Studies in Surface Science and Catalysis: = 36 Methane Conversion Symp., Auckland, Neuseeland, April 1987, Seite 389, berichten über die Verwendung von Pt, V, Co, Cu, Pb und Ag auf  $AlPO_4-5$  Molekularsieb. Pt- $AlPO_4-5$  und V- $AlPO_4-5$  zeigten stark erhöhte Reaktivität mit dramatischen Abfällen bei der  $C_2$ -Selektivität. Cu- $AlPO_4-5$  und Co- $AlPO_4-5$  zeigten eine leichte Veränderung gegenüber den  $AlPO_4-5$ -Ergebnissen. Pb- $AlPO_4-5$  und Ag- $AlPO_4-5$  zeigten sowohl verbesserte Selektivität als auch Reaktivität.

Erfindungsgemäß bereitgestellt werden Verfahren für die oxidative Kopplung von niederem Alkan, um zu schwereren Kohlenwasserstoffen zu gelangen, wobei relativ niedrige Temperaturen für die oxidativen Kopplungsverfahren eingehalten werden. Bei den erfindungsgemäßen Verfahren werden sowohl das Alkan als auch das reaktionsfähige sauerstoffhaltige Material zusammen in eine Reaktionszone eingeführt, wodurch die Probleme vermieden werden, die mit den sequentiellen oxidativen Kopplungsverfahren verbunden sind. Darüber hinaus kann mit den niedrigen oxidativen Kopplungstemperaturen, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erreichbar sind, eine verbesserte Katalysatorstabilität erreicht werden.

Erfindungsgemäß werden trägergestützte Katalysatoren eingesetzt, bestehend aus wenigstens einem der Elemente Cobalt, Nickel und Rhodium in einer Menge bis zu etwa 2 Masseanteile in % bezogen auf die Katalysatormasse, wobei diese Masse ausreichend ist, die oxidative Kopplungsaktivität zu verbessern bei etwa 600 bis 650°C, im Vergleich mit einem ähnlichen Katalysator, der jedoch keines der zuvor genannten Metalle enthält, unter sonst identischen Verfahrensbedingungen, sowie einer ausreichenden Menge wenigstens eines Alkali- oder Erdalkalimetalles, um die Selektivität des Katalysators zu verstärken. Die Verfahren werden in Gegenwart einer halogenhaltigen Komponente durchgeführt.

Bei den erfindungsgemäßen oxidativen Kopplungsverfahren werden niederes Alkan, z. B. mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und reaktionsfähiges sauerstoffhaltiges Material in eine Reaktionszone eingeführt, die eine katalytisch wirksame Menge eines oxidativen Kopplungskatalysators enthält in Gegenwart einer halogenhaltigen Komponente. Die Reaktionszone wird unter oxidativen Kopplungsbedingungen gehalten, wobei eine Bulk-Temperatur von weniger als etwa 700°C eingehalten wird, um wenigstens einen Teil des Alkans zu höherem Kohlenwasserstoff umzuwandeln. Dabei wird ein Produkt abgezogen, das aus höherem Kohlenwasserstoff besteht, der in der Reaktionszone hergestellt worden ist.

Für die Reaktionszone ist eine halogenhaltige Komponente in einer Menge vorgesehen, die ausreichend ist, wenigstens entweder die Selektivität der Alkanumwandlung zu schwererem Kohlenwasserstoff oder die Aktivität zu verstärken. Die halogenhaltige Komponente kann als halogenhaltige Komponente im Katalysator vorgesehen sein und/oder vorzugsweise als Additiv zu dem der Reaktionszone zugeführten Gasstrom. Die halogenhaltige Komponente enthält wenigstens eines der Elemente Chlor, Brom oder Iod, entweder in molekularer oder in anderweitig gebundener Form. Mit den erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, wenn auch eine relativ geringe Menge an Cobalt, Nickel und/oder Rhodium im Katalysator vorhanden ist, eine wesentlich verbesserte Alkanumwandlung bei niedrigen Reaktionstemperaturen insgesamt zu erreichen. Darüber hinaus ist in bevorzugten Aspekten der Erfindung das Kobalt und/oder Nickel und/oder Rhodium in einer Menge vorhanden, die ausreichend ist, das Ethylen-zu-Ethan-Molverhältnis am Reaktorzonenausgang zu verbessern, im Vergleich mit einem ähnlichen Katalysator, der die vorgenannten Komponenten nicht enthält sowie unter denselben Reaktionsbedingungen. Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht daher darin, ein gewünschtes hohes Molverhältnis von Ethylen zu Ethan zu ermöglichen, oftmals von 2,5:1 oder mehr, und zwar bei den niedrigen oxidativen Kopplungsbedingungen dieser Erfindung. Erfindungsgemäß wird niederes Alkan in höhere Kohlenwasserstoffe umgewandelt. Das niedere Alkan ist vorzugsweise wenigstens eines der Gruppe Methan, Ethan und Propan, wobei wegen ihrer breiten Verfügbarkeit und dem Wunsch, sie zu höheren Kohlenwasserstoffen umzuwandeln, die bevorzugteste Komponente für die Gaszuführung Methan ist. Die Umwandlungsprodukte sind höhere Kohlenwasserstoffe, insbesondere Alkane und Alkene. Oftmals sind die gewünschten Umwandlungsprodukte Alkane mit zwei bis vier Kohlenstoffatomen, insbesondere Ethylen und Propylen. Wegen ihres breiten Einsatzes in handelsüblichen Chemikalien sind Produktmischungen, die eine hohe Selektivität zu Ethylen zeigen, normalerweise bevorzugt. Die Reaktion wird in Gegenwart eines reaktionsfähigen sauerstoffhaltigen Gases (oxidierendes Material oder Oxidationsmaterial) durchgeführt, das für die hier genannten Zwecke atomer oder molekularer Sauerstoff ist oder eine Verbindung oder ein chemischer Komplex ist, der ein für das oxidative Koppeln zur Verfügung stehendes Sauerstoffatom enthält. Der Kohlenwasserstoff-Umwandlungsprozeß wird in einem mit Co-Zufuhr betriebenen oder „gleichzeitigen“ Verfahren durchgeführt, bei dem sowohl das Oxidationsmaterial als auch die Alkan-enthaltende Zuführung zur gleichen Zeit in die Reaktionszone eingebracht werden.

In einem Co-Zuführverfahren können das Oxidationsmaterial und das Alkan mittels eines oder mehrerer Gasströme eingeführt werden oder üblicherweise mittels eines vorgemischten Gasstromes. Im allgemeinen beträgt das Molverhältnis von Alkan zu aktivem Sauerstoffatom des Oxidationsmaterials (ein aktives Sauerstoffatom ist ein Sauerstoffatom, das für die Oxidation zur Verfügung steht) wenigstens etwa 1:2; zum Beispiel 1:2 bis 50:1, insbesondere 1:1 bis 20:1. Das Alkan liegt im Normalfall zu wenigstens etwa 2 Volumenteilen in % vor, z. B. bis zu etwa 95% insbesondere 5 bis 90 Volumenteile in % vor, bezogen auf die Gesamtmenge, die in die Reaktionszone eingeführt wird. Häufig werden die zugeführten Gasströme mit im wesentlichen inerten Gasen wie Helium, Stickstoff, Argon, Dampf und Kohlendioxid verdünnt. Bei einer Verdünnung liegt diese üblicherweise zwischen etwa 5 bis 95 Volumenteile in % des Zuführgasstroms.

Das Oxidationsmaterial kann irgendein geeignetes sauerstoffhaltiges Material sein, das unter den Bedingungen der Reaktionszone zu einem aktiven Sauerstoffatom für die oxidative Kupplung führt. Brauchbare Oxidationsmaterialien sind normalerweise gasförmig, wie molekularer Sauerstoff (z. B. als Sauerstoff angereicherte Luft oder Luft), Ozon und Gase, die Sauerstoff abgeben wie  $N_2O$ . Es können auch Materialien eingesetzt werden, die bei Umgebungstemperaturen flüssig oder fest sind, unter der Voraussetzung, daß sie leicht in die Reaktionszone eingebracht werden können.

Die Reaktion erfolgt bei erhöhten Temperaturen. Im allgemeinen muß eine Minimaltemperatur erreicht sein, bevor eine signifikant höhere Kohlenwasserstoffproduktion auftritt. Wenn die Temperatur zu hoch ist, wird eine übermäßige Kohlenwasserstoffmenge bei Oxidations- oder Abbaureaktionen verbraucht. Die Bulktemperatur, d. i. die Temperatur in der Reaktionszone, im Gegensatz zur örtlichen Temperatur, die in der Reaktionszone vorkommen kann, liegt oft unter etwa 800°C. Normalerweise liegt die Temperatur im Bereich von etwa 500 bis 700°C, vorzugsweise bei etwa 550 bis 675°C. Die Reaktionsteilnehmer werden vor ihrer Einführung in die Reaktionszone üblicherweise vorgewärmt, zum Beispiel auf bis zu etwa 200°C, vorzugsweise etwa 100°C an die Temperatur in der Reaktionszone heran.

Der Druck in der Reaktionszone kann im breiten Umfang schwanken und von weniger als Normaldruck bis 100 at oder mehr reichen, zum Beispiel 1 bis 50 at absolut betragen.

Im allgemeinen geht die Reaktion ziemlich rasch voran, wodurch die Reaktionsteilnehmer in der Reaktionszone unter Reaktionsbedingungen für einen relativ kurzen Zeitraum verweilen, z. B. weniger als etwa 20 Sekunden, oftmals weniger als etwa 10 Sekunden. Häufig beträgt die Verweilzeit etwa 0,001 bis 5, zum Beispiel 0,1 bis 3 Sekunden. Die Raumgeschwindigkeit pro Stunde bezogen auf die Gesamtmenge zur Reaktionszone zugeführten Gase zum Volumen der Reaktionszone beträgt oft etwa 50 bis 50 000, vorzugsweise 500 bis 15 000 h<sup>-1</sup>. Da die Alkanumwandlungsreaktionen für ihren Fortgang das Vorhandensein des Katalysators nicht erforderlich machen, kann das Gesamtvolumen des Behälters, in dem die Reaktion erfolgt, wesentlich größer sein als das der Reaktionszone, die den Katalysator enthält. Obgleich das so ist, wird das Volumen der Reaktionszone häufig als Volumen des mit Katalysator gefüllten Behälters berechnet.

Die Reaktion kann in einem beliebigen Reaktor durchgeführt werden, der in der Lage ist, die Reaktionstemperaturen zu ermöglichen.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind im allgemeinen trägergestützt, d. h. die Kobalt- und/oder Nickel- und/oder Rhodiumverbindung ist auf einem anderen Material dispergiert, das dem Katalysator die Form gibt. Der Träger, der katalytisch annehmbar ist, kann katalytisch aktiv oder inert sein. Allerdings zeigen bevorzugte Träger üblicherweise einige katalytische Aktivität.

Zu den Trägermaterialien können gehören feuerfeste Oxide, zum Beispiel Aluminiumoxid, Zirkondioxid, Titandioxid, Siliciumdioxid, Spinelle, Perovskite (z. B. ABO<sub>3</sub> worin A ein Metall der Gruppe IIA ist und B ist ein Metall der Gruppe IVA), Alumosilicate, Erdalkalioxide (z. B. Magnesiumoxid, Calciumoxid, Bariumoxid und Strontiumoxid); Erdalkalibarbonate (z. B. Bariumcarbonat und Strontiumcarbonat) und ähnliche. Es ist vorteilhaft, wenn das Trägermaterial eine Oberfläche von wenigstens etwa 0,1, vorzugsweise wenigstens etwa 0,2, zum Beispiel 0,2 bis 60 oder 100 oder mehr Quadratmeter pro Gramm aufweist (bestimmt mittels Stickstoff-BET-Verfahren, J. Am. Chem. Soc., Bd. 60, S. 309 [1938]).

Die Gesamtmenge an Kobalt- und/oder Nickel- und/oder Rhodiumverbindung liegt häufig bei wenigstens etwa 0,01, z. B. etwa 0,01 bis 1, insbesondere etwa 0,2 bis 0,8 Masseteile in % (berechnet als Metall) bezogen auf die Gesamtkatalysatormasse. Das Kobalt, Nickel oder Rhodium kann anfänglich auf dem Katalysator in elementarer oder kombinierter Form (z. B. als Nitrat, Oxid, Hydroxid, Carbonat, Chlorid usw.) vorhanden sein. Ohne auf eine Theorie festgelegt zu sein wird vermutet, daß das Metall in wenigstens teilweise chemisch kombinierter Form (z. B. als ein oder mehrere Oxide, als Carbonat, Hydroxid, Halogenid, insbesondere Chlorid, Bromid oder Iodid) während des Verfahrens vorhanden sein sollte. Die Katalysatoren enthalten vorzugsweise Kobalt.

Die Katalysatoren enthalten vorzugsweise wenigstens eine Verbindung der Gruppe IA oder der Gruppe IIA. Am bevorzugtesten ist, wenn wenigstens eine Komponente der Gruppe IIA, insbesondere Barium und/oder Strontium vorhanden ist.

Diese Komponenten können Oxide, Hydroxide oder Salze sein, z. B. Halogenide (X<sup>-</sup>), Oxyhalogenide (OX<sup>-</sup>), Halite (XO<sub>2</sub><sup>-</sup>), Halate (XO<sub>3</sub><sup>-</sup>), Perhalate (XO<sub>4</sub><sup>-</sup>) (worin X Chlor, Brom oder Iod ist oder mehrere dieser), Carbonate, Sulfate, Molybdate, Wolframate, Cerate, Nitrate usw. Die Komponenten der Gruppe IA und der Gruppe IIA sind, wenn sie nicht im Träger vorhanden sind, in einer Menge von wenigstens etwa 0,01, zum Beispiel etwa 0,1 bis 50, am bevorzugtesten wenigstens etwa 2 bis 30 Masseteile in % des Gesamtkatalysators enthalten.

Andere Begleitstoffe, die im Katalysator enthalten sein können, sind Metalloxide, -hydroxide und -salze eines oder mehrerer Elemente der Gruppe IIIA (einschließlich der Lanthanreihe) und der Gruppe IVA (z. B. Titanium und Zirkonium). Diese Begleitstoffe können in einer Menge zwischen 0,001 und 50 Masseteile in % des Gesamtkatalysators vorhanden sein.

Die trägergestützten Katalysatoren können mit bekannten Mitteln hergestellt werden. Zu dazu vorgeschlagenen Techniken gehört das Überziehen des Katalysators mit einer Aufschlämmung oder Paste der Bestandteile oder das Imprägnieren des Trägers mittels einer Lösung oder Suspension oder einem Komplex der Bestandteile (die Imprägnierung kann für alle Komponenten gleichzeitig erfolgen oder nacheinander). Die Imprägnierung kann mittels Befeuchtungsverfahren oder durch Eintauchen in die Mutterlauge oder durch Verdampfung eines Lösungsmittels in einer den Träger enthaltenden Lösung oder Suspension erfolgen. Die Katalysatoren können getrocknet sein und gegebenenfalls calciniert werden.

Die Katalysatorgröße und -form kann vom Reaktortyp abhängen. Bei Flüssigkeits-, Siede- und Dampfreaktoren liegt die größte Katalysatordimension zwischen etwa 30 und 300 Mikrometer. In Festbettreaktoren kann der Katalysator eine beliebige Form haben, einschließlich Kügelchen, Pellets, Zylinder, Monolithe usw., und Größe und Form können durch die Druckabfallbedingungen für die das Bett passierenden Gase beeinflusst werden. Oft ist der Katalysator wenigstens etwa 0,2 cm, zum Beispiel 0,5 bis 2 cm groß in seiner Hauptdimension. Monolithische Katalysatoren, die aus einem Träger mit der katalytisch aktiven Komponente darauf bestehen können oder die homogen sein können, können dem Reaktorvolumen angepaßt werden. Das Verfahren kann in Anwesenheit einer die Selektivität verbessernden Menge einer Metallkomponente durchgeführt werden, die als Gasphasenkomponente eingebracht wird, wie es in der gleichzeitig eingereichten Anmeldung (79 038 18) beschrieben ist. Für den Fall der Gasphasenzugabe wird die Metallkomponente intermittierend oder kontinuierlich eingebracht.

Oftmals beträgt die eingeführte Menge an zu verflüchtigender Metallkomponente wenigstens etwa 0,001 Pikogramm, zum Beispiel etwa 0,005 Pikogramm bis 10 000 oder mehr Milligramm pro Kubikmeter Alkan in der Zuführung (bestimmt bei Standardtemperatur und -druck („STP“)).

Es ist nicht wichtig, und in den meisten Fällen ist es auch nicht so, daß die zu verflüchtigende Metallkomponente einen Siedepunkt unter der Reaktionstemperatur hat. Die geeignetsten zu verflüchtigenden Metallkomponenten haben Siedepunkte, die viel höher als die Reaktionstemperatur unter Reaktionsbedingungen sind. Allerdings sollte die zu verflüchtigende Metallkomponente einen Dampfdruck unter den Reaktionsbedingungen haben, der ausreichend ist, damit die vorgesehene Menge an zu verflüchtigender Metallkomponente die vorgesehene Selektivitätsverbesserung erreicht. Dementsprechend sind die zu verflüchtigenden Metallkomponenten geschmolzen oder befinden sich nahe dem Schmelzzustand (z. B. im Bereich von 100 °C) bei Reaktionstemperatur. Die Schmelzpunkte einiger zu verflüchtigender Metallkomponenten sind in Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I

zu verflüchtigende Komponente	annähernder Schmelzpunkt (°C)
Natriumchlorid	801
Kaliumchlorid	770
Natriumbromid	758
Bariumiodid	740
Kaliumbromid	730
Rubidiumchlorid	718
Natriumiodid	653
Kaliumiodid	686
Cäsiumchlorid	645
Cäsiumiodid	612
Lithiumchlorid	605
Kaliumhydroxid	405
Natriumhydroxid	318

Die bevorzugten zu verflüchtigenden Metallkomponenten sind Salze. Salze wie die Nitrate können bei den Reaktionstemperaturen explosive Eigenschaften aufweisen. Daher sind diese sowie andere mit nachteiligen Begleiterscheinungen wie Zersetzung oder Oxidation generell zu vermeiden. Die zu verflüchtigende Metallkomponente kann aber in Form des Oxids, Hydroxids oder Salzes zugegeben werden und unter Reaktionsbedingungen in eine andere Verbindung umgewandelt werden. Im allgemeinen sind die bevorzugten Salze Halogenide, insbesondere Chlorid, Bromide oder Iodide. Die Einführung der zu verflüchtigen Metallkomponente in die Reaktionszone kann auf eine beliebige übliche Weise erfolgen. Es ist vorteilhaft, wenn die zu verflüchtigende Metallkomponente beim Passieren der Reaktionszone relativ gleichmäßig verteilt ist. Die Einführung kann beispielsweise durch Einbringen eines Stromes der zu verflüchtigenden Metallkomponenten in Dampfform in die Reaktionszone oder in den Zuführungsstrom erfolgen. Da die meisten zu verflüchtigenden Metallkomponenten unter Reaktionsbedingungen nicht gasförmig sind, müssen die zu verflüchtigenden Metallkomponenten durch Sublimation oder die Wirkungen des Partialdrucks über die Metallkomponente im flüssigen Zustand in den gasförmigen (Dampf-) Zustand gelangen. Folglich ist es oft wünschenswert, bei erhöhter Temperatur (z. B. 400 bis 1000°C, zum Beispiel 500 bis 850°C) das gesamte Zuführungsgas oder einen Teil davon über die Metallkomponente zwecks Verflüchtigung einer gewünschten Menge der Metallkomponente zu führen. Da bei diesen erhöhten Temperaturen Oxidationsreaktionen auftreten können, wird die zu verflüchtigende Metallkomponente häufig entweder mit einem alkanhaltigen Gasstrom unter Abwesenheit von Sauerstoff oder einem verdünnten Verdünnungsgas oder einem sauerstoffhaltigen Gasstrom unter Abwesenheit von Alkan in Berührung gebracht. Der Gasstrom kann mit dem verbleibenden Teil des Zuführungsgases vermischt werden (für ein kontinuierliches Verfahren).

Für den Fall, daß sich die zu verflüchtigende Metallkomponente verfestigt, zusammenläuft oder absorbiert oder adsorbiert wird in der Reaktionszone, kann ein Schichtaufbau der zu verflüchtigenden Metallkomponente auftreten. In vielen Fällen ist der Schichtaufbau nicht regelrecht gefährlich; wenn dieser allerdings die Durchführung der Reaktion beeinträchtigt, kann eine vorübergehende Unterbrechung der Einführung der zu verflüchtigenden Metallkomponente angezeigt sein.

Die zu verflüchtigende Metallkomponente ist in der Lage, die Alkanumwandlungsreaktionen in der Gasphase zu inhibieren. Die zu verflüchtigende Metallkomponente enthält oftmals ein Metall, das wenigstens so basisch oder elektrophil wie Lithium ist, und vorzugsweise ist das Metall basischer oder elektrophiler als Lithium. Häufig enthält die zu verflüchtigende Metallkomponente wenigstens eine Alkalimetall- oder Erdalkalimetallverbindung.

Die Halogenkomponente ist während des Verfahrens in der Reaktionszone anwesend. Die Halogenkomponente ist vermutlich wenigstens im Gasraum des Reaktors vorhanden. Es wird vermutet, daß die Halogenkomponente aus einem halogenhaltigen Material auf dem Katalysator erzeugt werden kann. Vermutlich können zum Beispiel Katalysatoren, die Bariumchlorid oder Strontiumchlorid enthalten, wenigstens zu Beginn ihres Einsatzes eine chlorhaltige Komponente in die Gasphase freisetzen. Allerdings ist für einen Langzeiteinsatz und eine stabilere Leistungsfähigkeit des Katalysators die Zugabe der Halogenkomponente als Gasphasenadditiv vorzuziehen. Es kann intermittierend oder kontinuierlich zugegeben werden. Die Halogenkomponente kann bei der Zugabe als Feststoff, Flüssigkeit oder Gas (Dampf) vorliegen. Die Halogenkomponente kann ein Halogen sein, z. B. Chlor, Brom oder Iod oder eine halogenhaltige Verbindung.

Die halogenhaltigen Verbindungen (Chlor-, Brom- oder Iod-enthaltende Verbindungen) können anorganisch oder organisch sein, wie Halogenwasserstoff, Tetrahalogenkohlenstoff, Methylenhalogenid, Methylidihalogenid, Methyltrihalogenid, Ethylhalogenid, Ethyldihalogenid, Ethyltrihalogenid, Ethyltetrahalogenid, Vinylhalogenid, Sulfonylchlorid, Phosphonylchlorid usw. Die organischen Halogenide haben oftmals 1 bis 3 Halogenatome und 1 bis 3 Kohlenstoffatome. Die Menge an Halogenkomponente, die dem Verfahren zugeführt werden kann, kann unterschiedlich sein. Allerdings sollte die Menge ausreichend sein, die gewünschte Ausbeute an höherem Kohlenwasserstoff und das beabsichtigte Ethylen/Ethan-Molverhältnis einzustellen. Wenn die Halogenkomponentenzugabe entweder zu gering oder zu hoch ist, wird die Leistungsfähigkeit des Katalysators nachteilig beeinflusst. Am häufigsten kann eine gute Leistungsfähigkeit erreicht werden, wenn die Halogenkomponente in zu geringer oder zu hoher Menge zugegeben wurde, indem die Halogenkomponentenzugabe verändert wird.

Die Menge an zugegebener Halogenkomponente für ein gegebenes Katalysatorsystem hängt von der Natur des Katalysators ab. Darüber hinaus kann sich die optimale Menge mit der Verwendung des Katalysators verändern.

Die Art des zugesetzten Halogens beeinflusst ebenfalls die Leistungsfähigkeit des Reaktionssystems. Im allgemeinen wird ein Verfahren, das mit einer Bromverbindung als Halogen arbeitet, ein höheres Verhältnis von Ethylen zu Ethan aufweisen als ein ähnliches Verfahren, das mit einer Chlorverbindung als Halogen arbeitet. Gemäß dieser Leitlinien liegt die Menge der kontinuierlichen Gasphasenzugabe der Halogenkomponente meist im Bereich von 0,1 bis 5000, z. B. 1 bis 1000 Volumenteile pro Million, bezogen auf das der Reaktionszone zugeführte Volumen.

Die folgenden Beispiele stellen nur eine Erläuterung der Erfindung dar und sind keine Einschränkung. Alle Teile und Prozente von Feststoffen sind auf Masse bezogen, bei Flüssigkeiten oder Gasen sind sie auf Volumina bezogen, wenn nichts anderes angegeben ist oder aus dem Kontext klar hervorgeht.

#### Beispiel 1

Die folgenden Katalysatoren wurden nach den unten beschriebenen allgemeinen Verfahrensvorschriften hergestellt.

Verfahrensweise A: Die gewählte Erdalkalikomponente wurde in gerade soviel deionisiertem Wasser bei Raumtemperatur gelöst, daß der alpha-Aluminiumoxidträger (The Norton Comp., Akron, Ohio, SA-5402, 30–60 Mesh – für alle Katalysatoren eingesetzt) benetzt wurde. Der alpha-Aluminiumoxidträger wurde zu der Lösung hinzugegeben und vermischt, um eine vollständige Aufnahme der Flüssigkeit und eine gleichmäßige Imprägnierung des Aluminiumoxids durch Anfeuchtung zu erreichen. Die Erdalkalikomponente und der Aluminiumoxidträger waren in solchen relativen Mengen zueinander vorgesehen, daß die gewünschte Ablagerung der Erdalkalimetallkomponente auf dem Katalysator erreicht wurde. Das Material wurde dann im Vakuumofen bei etwa 110 bis 130°C getrocknet. Während für die Trocknung normalerweise 4 bis 6 Stunden ausreichten, beeinträchtigt auch eine Trocknung über Nacht nicht die Leistungsfähigkeit. Der Katalysator wurde ohne weitere Behandlung getestet.

Verfahrensweise B: Die ausgewählte unlösliche Erdalkalimetallkomponente und der alpha-Aluminiumoxidträger wurden zu 50 bis 100 ml deionisiertem Wasser bei Raumtemperatur gegeben. Die Erdalkalikomponente und der alpha-Aluminiumoxidträger waren in solchen Mengen zueinander vorgesehen, daß die gewünschte Ablagerung der Erdalkalimetallkomponente auf dem Katalysator erreicht wurde. Das Gemisch wurde bei etwa 80 bis 90°C konstant gerührt, bis sich eine dicke Paste ergab. Die Paste wurde anschließend im Vakuumofen bei etwa 110°C bis 130°C getrocknet. Die Trocknung war normalerweise in 4–5 Stunden beendet, wobei jedoch ein Trocknen über Nacht die Leistungsfähigkeit nicht beeinträchtigte. Der Katalysator wurde ohne weitere Behandlung getestet.

Verfahrensweise C: Die ausgewählte Metallkomponente wurde in gerade soviel deionisiertem Wasser bei Raumtemperatur gelöst, um den nach den Verfahrensweisen A oder B hergestellten Erdalkalikomponente/alpha-Aluminiumoxid-Katalysator zu benetzen. Für den Fall, daß die Metallkomponente nicht ausreichend ist zur Bildung einer Lösung, wurde konzentrierte Salzsäure tropfenweise zugegeben, bis sich die Komponente löste. Der Erdalkalimetallkomponente/alpha-Aluminiumoxid-Katalysator wurde zu der Lösung gegeben und eingemischt, um eine vollständige Aufnahme der Flüssigkeit und eine gleichmäßige Imprägnierung des Aluminiumoxids durch Anfeuchtung zu sichern. Die Metallkomponente und der Erdalkalimetallkomponente/alpha-Aluminiumoxid-Katalysator waren in solchen negativen Mengen zueinander vorgesehen, daß die gewünschte Ablagerung der Metallkomponente auf dem Katalysator erreicht wurde. Das Material wurde dann im Vakuumofen bei 110 bis 130°C getrocknet. Während für die Trocknung normalerweise 4 bis 6 Stunden ausreichten, beeinträchtigt auch eine Trocknung über Nacht nicht die Leistungsfähigkeit. Der Katalysator wurde ohne weitere Behandlung getestet.

Verfahrensweise D: Die ausgewählte Metallkomponente wurde in gerade soviel deionisiertem Wasser bei Raumtemperatur gelöst, um den alpha-Aluminiumoxidträger zu benetzen. Der alpha-Aluminiumoxidträger wurde zu der Lösung zugegeben und eingemischt, um eine vollständige Aufnahme der Flüssigkeit und eine gleichmäßige Benetzung des Aluminiumoxids zu sichern. Die Metallkomponente und der alpha-Aluminiumoxidträger waren in solchen Mengen zueinander vorgesehen, daß die gewünschte Ablagerung der Metallkomponente auf dem Katalysator erreicht wurde. Das Material wurde anschließend im Vakuumofen bei 110 bis 130°C getrocknet. Während für die Trocknung normalerweise 4 bis 6 Stunden ausreichten, beeinträchtigt auch eine Trocknung über Nacht nicht die Leistungsfähigkeit. Der Katalysator wurde ohne weitere Behandlung getestet.

Verfahrensweise E: Es wurde nach Verfahrensweise C gearbeitet, mit der Ausnahme, daß Methanol und/oder Ethanol zur Lösung der ausgewählten Metallkomponente eingesetzt wurden.

Tabelle II

Katalysator	Verfahrensweise	Dotierungsmittel	Ma.-% bez. auf Ges. katalys.	Katalysatorgrundmat.
A	A	ohne	–	3,0 Ma.-% SrCl <sub>2</sub>
B	A & C	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,82	6,2 Ma.-% SrCl <sub>2</sub>
C	A & C	NiO	0,34	6,2 Ma.-% SrCl <sub>2</sub>
D	A & C	FeCl <sub>2</sub>	0,56	6,2 Ma.-% SrCl <sub>2</sub> alle auf Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
E	A & C	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,53	6,2 % SrCl <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
F	D	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,79	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
G	A & C	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,81	6,9 % BaCl <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H	B & C	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,82	5,8 % SrCO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
I	A & C	RhCl <sub>3</sub>	0,91	11,6 % SrCl <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
J	A & E	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,66	11,6 % SrCl <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Die folgenden Beispiele wurden mit der nachfolgend beschriebenen Vorrichtung durchgeführt. Es wurde ein Quarzreaktor eingesetzt, der aus einem 1,5 cm (Innendurchmesser) Quarzrohr von etwa 55,9 cm Länge mit Quarz-„O“-Ringverbindungen an jedem Ende bestand. Vom Boden ausgehend war ein Quarzausflußrohr radial nach außen gerichtet. Axial innerhalb des Reaktorrohres befand sich ein anderes Quarzrohr (1,3 cm Außendurchmesser; 1,1 cm Innendurchmesser), das sich vom Boden (Ausflußende) des Reaktors etwa 28 cm nach oben erstreckte. Dieses Rohr schloß mit einem axial angeordneten und mit ihm verbundenen 5 cm langen Rohr ab, das einen Außendurchmesser von 0,5 cm und einen Innendurchmesser von 0,3 cm hatte. Der ringförmige Bereich um dieses innere Rohr („ringförmiger Reaktorbereich“) enthält den Katalysator. Diese inneren Rohre bilden einen Thermoelementeschacht. Der Thermoelementeschacht reichte vom Boden des Rohres 33 cm in den Reaktor hinein. Der Reaktor war mit den mittleren 31 cm seiner Länge von einem Lindbergofen umschlossen. Bei den in den Reaktor eintretenden und ihn verlassenden Rohren ist eine Probenahme durch Gaschromatografie möglich.

Das Katalysatorbett wurde im Reaktor durch 20 bis 40 Mesh (US-Siebreihe) Quarzchips rund um den Teil des Thermoelementschachtes mit dem größeren Durchmesser gebildet. Darüber (1 cm über den Chips) wurde Quarzwolle angeordnet, wodurch das Bett der Katalysatoren (3 bis 5 Gramm) gebildet wurde. Die Katalysatorpartikel hatten eine durchschnittliche Größe von etwa 250 bis 600 Mikrometer. Über dem Katalysator (1 cm) wurde Glaswolle angeordnet und entweder weitere Quarzchips auf der Glaswolle oder eine Kombination eines axial angeordneten festen Quarzstabes von 1,3 cm Außendurchmesser mit den Quarzchips in der ringförmigen Zone rund um den Vollstab, wodurch der obere Teil des Reaktorrohres gefüllt wurde. Gemäß allgemeiner Verfahrensweise wurde der Reaktor während des Erhitzens auf die ungefähre Reaktionstemperatur mit Stickstoff gespült. Der Gasstrom mit den Reaktionsteilnehmern wurde eingeführt und der Reaktor auf die gewünschte Temperatur gebracht. In Abständen wurden Gasanalysen durchgeführt (normalerweise in Intervallen zwischen einer und zwei Stunden). Der Reaktordruck lag bei etwa 5 pound pro Quadratzoll (135 kPa absolut) und die Zuführung enthielt normalerweise  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  in einem Molverhältnis von etwa 2/1/20. In den folgenden Tabellen bedeutet „=/-“ das Molverhältnis Ethylen zu Ethan, und „Time“ bedeutet die Zeit (Hr. = Stunden), in der der Katalysator im Gasstrom liegt. „ $\text{CH}_4$  Conv“ ist der Gesamtprozentsatz an umgesetztem Methan, bezogen auf die Methanmenge im Produktgas. „ $\text{C}_2$  Sel“ ist der Anteil in Molprozent des Kohlenstoffs, der in Ethylen und Ethan umgewandelt wurde, verglichen mit den Gesamtmolen Kohlenstoff in den beobachteten Produkten, und „ $\text{C}_3$  Sel“ ist der Molprozentsatz von Kohlenstoff, umgewandelt in Propylen und Propan. „ $\text{C}_2$  Yield“ bedeutet „ $\text{CH}_4$  Conv“ mal „ $\text{C}_2$  Sel“ geteilt durch 100. Die Raumgeschwindigkeit des Gases pro Stunde (GHSV) ist bezogen auf die volumenmäßige Fließgeschwindigkeit der Zuführung bei Umgebungstemperatur und -druck pro von dem Katalysator in Anspruch genommenen Volumen des Reaktors.

### Beispiel 2 (Vergleich)

Die Leistungsfähigkeit des Katalysators A im Vergleichsfall unter Nutzung der vorher beschriebenen Vorrichtung und des Verfahrens ist in Tabelle III dargestellt. Das Gasverhältnis von  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  in der Zuführung der Reaktionsteilnehmer betrug 2,2/1/20.

Tabelle III

Temp. °C	$\text{CH}_4$ Conv. %	$\text{C}_2$ Sel. %	$\text{C}_3$ Sel. %	$\text{C}_2$ Yield %	=/- Ratio molar	Time Hr.	GHSV $\text{Hr}^{-1}$
650	7,1	61	1,2	4,3	0,6	1	1500
650	7,5	61	3,0	4,5	0,6	3	1500
650	7,6	62	1,1	4,6	0,6	7	1500
650	5,0	57	0,8	2,9	0,4	15	1500
670	6,5	62	1,0	4,1	0,6	20	1500
670	4,7	59	0,9	2,8	0,5	22	1500

### Beispiel 3

Die Leistungsfähigkeit des Katalysators B unter Einsatz der oben beschriebenen Vorrichtung und des Verfahrens ist in den Tabellen IV und V dargestellt. Die Ergebnisse zeigen die Wirkung des Zusatzes von Kobalt zu Katalysatoren ähnlich dem Katalysator A. Das Gasverhältnis von  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  in der Zuführung der Reaktionsteilnehmer betrug 2,2/1/20.

Tabelle IV

Temp. °C	$\text{CH}_4$ Conv. %	$\text{C}_2$ Sel. %	$\text{C}_3$ Sel. %	$\text{C}_2$ Yield %	=/- Ratio molar	Time Hr.	GHSV $\text{Hr}^{-1}$
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

Tabelle V

Temp. °C	$\text{CH}_4$ Conv. %	$\text{C}_2$ Sel. %	$\text{C}_3$ Sel. %	$\text{C}_2$ Yield %	=/- Ratio molar	Time Hr.	GHSV $\text{Hr}^{-1}$
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
625	19	56	2,2	10,6	2,2	13	612
625	16	58	2,1	9,6	1,8	21	612
650	27	61	3,2	17,5	4,1	23	612
650	29	65	3,1	19,5	4,5	27	612
650	27	64	4,8	17,9	3,5	33	612
650	24	67	3,2	16,2	3,0	45	612

**Beispiel 4**

Die Leistungsfähigkeit des Katalysators C unter Einsatz der oben beschriebenen Vorrichtung und des Verfahrens ist in der Tabelle VI dargestellt. Die Ergebnisse zeigen die Wirkung des Zusatzes von Nickel zu Katalysatoren ähnlich dem Katalysator A. Das Gasverhältnis von  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  in der Zuführung der Reaktionsteilnehmer betrug 2,2/1/20.

Tabelle VI

Temp. °C	CH <sub>4</sub> Conv. %	C <sub>2</sub> Sel. %	C <sub>3</sub> Sel. %	C <sub>2</sub> Yield %	=/- Ratio molar	Time Hr.	GHSV Hr <sup>-1</sup>
650	22	70	5,0	14,8	2,2	1	1670
650	19	70	3,6	12,6	1,8	3	1670
650	18	69	2,8	12,2	1,5	7	1670
650	14	67	2,5	9,4	1,3	15	1670
670	20	70	3,4	13,7	2,3	17	1670
670	20	73	3,1	13,6	1,7	29	1670
670	17	70	3,7	11,4	1,3	39	1670

**Beispiel 5 (Vergleich)**

Die Leistungsfähigkeit des Katalysators D unter Einsatz der oben beschriebenen Vorrichtung und des Verfahrens ist in der Tabelle VII dargestellt. Die Ergebnisse zeigen die Wirkung von Eisenzusatz zu Katalysatoren ähnlich dem Katalysator A. Das Gasverhältnis von  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  in der Zuführung der Reaktionsteilnehmer betrug 2,2/1/20.

Tabelle VII

Temp. °C	CH <sub>4</sub> Conv. %	C <sub>2</sub> Sel. %	C <sub>3</sub> Sel. %	C <sub>2</sub> Yield %	=/- Ratio molar	Time Hr.	GHSV Hr <sup>-1</sup>
650	6,9	16	0,0	1,2	0,7	1	1580
650	5,1	5,3	0,2	0,3	0,4	3	1580
650	12	2,0	0,0	0,3	0,4	11	1580
650	15	1,0	0,0	0,2	0,6	39	1580
670	19	1,4	0,0	0,3	0,6	41	1580
670	18	1,4	0,0	0,3	0,6	45	1580
750	17	1,4	0,0	0,3	0,6	47	1580
750	21	2,5	0,0	0,5	0,6	63	1580

**Beispiel 6 (Vergleich)**

Die Leistungsfähigkeit des Katalysators E unter Einsatz der oben beschriebenen Vorrichtung und des Verfahrens ist in der Tabelle VIII dargestellt. Die Ergebnisse zeigen die Wirkung des Zusatzes von Kupfer zu Katalysatoren ähnlich dem Katalysator A. Das Gasverhältnis von  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  in der Zuführung der Reaktionsteilnehmer betrug 2,2/1/20.

Tabelle VIII

Temp. °C	CH <sub>4</sub> Conv. %	C <sub>2</sub> Sel. %	C <sub>3</sub> Sel. %	C <sub>2</sub> Yield %	=/- Ratio molar	Time Hr.	GHSV Hr <sup>-1</sup>
650	1,0	0,6	4,0	0,0	0,5	1	1460
650	3,7	0,2	0,3	0,0	1,6	9	1460
650	3,6	0,1	0,0	0,0	-	41	1460
670	7,3	0,2	0,0	0,0	1,7	43	1460
670	8,5	0,2	0,0	0,0	1,4	47	1460
750	18	1,3	0,0	0,2	0,3	49	1460
750	21	4,7	0,0	1,0	0,8	59	1460

**Beispiel 7**

Die Leistungsfähigkeit des Katalysators I unter Einsatz der oben beschriebenen Vorrichtung und des Verfahrens ist in der Tabelle IX dargestellt. Die Ergebnisse zeigen die Wirkung des Zusatzes von Rhodium zu Katalysatoren ähnlich dem Katalysator A. Das Gasverhältnis von  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  in der Zuführung der Reaktionsteilnehmer betrug 2,1/1/19.

Tabelle IX

Temp. °C	CH <sub>4</sub> Conv. %	C <sub>2</sub> Sel. %	C <sub>3</sub> Sel. %	C <sub>2</sub> Yield %	=/- Ratio molar	Time Hr.	GHSV Hr <sup>-1</sup>
600	26	45	2,2	11,8	3,7	3	790
600	18	38	1,4	6,6	1,9	9	790
600	14	32	0,9	4,6	1,4	15	790
625	23	43	1,9	9,7	2,6	17	790
625	22	40	1,1	8,8	2,4	23	790
650	36	51	2,0	18,5	4,4	25	790
650	34	47	3,1	16,0	4,3	29	790
650	33	48	3,6	16,2	3,6	37	790

**Beispiel 8 (Vergleich)**

Die Leistungsfähigkeit des Katalysators J unter Einsatz der oben beschriebenen Vorrichtung und des Verfahrens ist in der Tabelle X dargestellt. Die Ergebnisse zeigen die Wirkung des Zusatzes von Palladium zu Katalysatoren ähnlich dem Katalysator A. Das Gasverhältnis von CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> in der Zuführung der Reaktionsteilnehmer betrug 2,0/1/18.

Tabelle X

Temp. °C	CH <sub>4</sub> Conv. %	C <sub>2</sub> Sel. %	C <sub>3</sub> Sel. %	C <sub>2</sub> Yield %	=/- Ratio molar	Time Hr.	GHSV Hr <sup>-1</sup>
600	8,0	14	13	1,2	0,6	45	750
600	8,2	14	12	1,2	0,5	49	750
600	7,8	14	12	1,1	0,5	53	750
650	24	32	10	7,9	2,4	55	750
650	18	30	12	5,7	1,7	59	750
650	18	19	8,0	3,4	0,9	65	750
675	24	18	0,4	4,4	0,9	67	750
675	23	9,8	0,1	2,3	0,5	69	750

**Beispiel 9 (Vergleich)**

Die Leistungsfähigkeit des Katalysators F unter Einsatz der oben beschriebenen Vorrichtung und des Verfahrens ist in Tabelle XI dargestellt. Die Ergebnisse zeigen die Wirkung der Abwesenheit von SrCl<sub>2</sub> bei Katalysatoren ähnlich dem Katalysator B. Das Gasverhältnis von CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> in der Zuführung der Reaktionsteilnehmer betrug 2,0/1/18.

Tabelle XI

Temp. °C	CH <sub>4</sub> Conv. %	C <sub>2</sub> Sel. %	C <sub>3</sub> Sel. %	C <sub>2</sub> Yield %	=/- Ratio molar	Time Hr.	GHSV Hr <sup>-1</sup>
600	19	3,0	0,0	0,6	0,8	1	590
600	18	0,9	0,0	0,2	1,8	5	590
600	16	0,3	0,0	0,1	0,4	11	590
625	17	0,1	0,0	0,0	0,2	22	590
650	19	0,4	0,0	0,1	0,6	34	590

**Beispiel 10**

Die Leistungsfähigkeit des Katalysators G unter Einsatz der oben beschriebenen Vorrichtung und des Verfahrens ist in Tabelle XII dargestellt. Die Ergebnisse zeigen die Wirkung des Ersatzes von SrCl<sub>2</sub> durch BaCl<sub>2</sub> bei Katalysatoren ähnlich dem Katalysator B. Das Gasverhältnis von CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> in der Zuführung der Reaktionsteilnehmer betrug 2,2/1/20.

Tabelle XII

Temp. °C	CH <sub>4</sub> Conv. %	C <sub>2</sub> Sel. %	C <sub>3</sub> Sel. %	C <sub>2</sub> Yield %	=/- Ratio molar	Time Hr.	GHSV Hr <sup>-1</sup>
600	6,2	8,8	0,0	0,6	0,7	1	714
600	4,1	11	0,0	0,5	0,8	7	714
625	9,4	9,8	0,0	0,9	-	9	714
625	7,1	11	0,0	0,8	-	19	714
650	15	41	0,7	6,3	1,1	21	714
650	16	49	0,9	8,0	1,1	29	714
650	16	47	0,8	7,8	1,1	37	714
670	23	57	1,4	13,9	1,1	41	714
670	24	57	1,3	14,1	1,1	47	714

**Beispiel 11**

Die Leistungsfähigkeit des Katalysators H unter Einsatz der oben beschriebenen Vorrichtung und des Verfahrens ist in Tabelle XIII dargestellt. Die Ergebnisse zeigen die Wirkung des Ersatzes von  $\text{SrCl}_2$  durch  $\text{SrCO}_3$  bei Katalysatoren ähnlich dem Katalysator B. Das Gasverhältnis von  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  in der Zuführung der Reaktionsteilnehmer betrug 2,2/1/20.

Tabelle XIII

Temp. °C	$\text{CH}_4$ Conv. %	$\text{C}_2$ Sel. %	$\text{C}_3$ Sel. %	$\text{C}_2$ Yield %	=/- Ratio molar	Time Hr.	GHSV $\text{Hr}^{-1}$
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

**Beispiel 12**

Die Leistungsfähigkeit des Katalysators H unter Einsatz der oben beschriebenen Vorrichtung und des Verfahrens ist in Tabelle XIV dargestellt. Die Ergebnisse zeigen die Wirkung von Ethylchlorid (ECI) im Zuführungsstrom über den Katalysator H. Das Gasverhältnis von  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  in der Zuführung der Reaktionsteilnehmer betrug 2,2/1/20 mit einer Ethylchloridkonzentration von 100 ppm.

Tabelle XIV

Temp. °C	$\text{CH}_4$ Conv. %	$\text{C}_2$ Sel. %	$\text{C}_3$ Sel. %	$\text{C}_2$ Yield %	=/- Ratio molar	Time Hr.	GHSV $\text{Hr}^{-1}$
650	13	8,5	0,0	1,1	0,7	1	880
650	13	12	0,0	1,6	0,8	5	880
650	12	18	0,2	2,2	0,9	13	880
650	12	25	0,4	3,0	1,1	17	880
700	23	54	2,3	12,5	2,0	21	880
700	18	51	3,3	9,5	1,7	27	880
700	14	43	1,3	6,4	1,6	39	880
650	6,0	37	0,9	2,3	1,0	43	880
650	6,1	39	0,7	2,4	1,0	51	880

**Beispiel 13 (Vergleich)**

Die Leistungsfähigkeit des Katalysators A unter Einsatz der oben beschriebenen Vorrichtung und des Verfahrens ist in der Tabelle XV dargestellt. Die Ergebnisse zeigen die Wirkung von Ethylchlorid im Zuführungsstrom über den Katalysator A. Das Gasverhältnis von  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  in der Zuführung der Reaktionsteilnehmer betrug 2,2/1/20 mit einer Ethylchloridkonzentration von 50 ppm sowie 3,4/1/19 für eine Ethylchloridkonzentration von 100 ppm.

Tabelle XV

Temp. °C	ECI ppmv	$\text{CH}_4$ Conv. %	$\text{C}_2$ Sel. %	$\text{C}_2$ Yield %	=/- Ratio molar	Time Hr.	GHSV $\text{Hr}^{-1}$
650	50	8,9	67	6,1	1,6	1	600
650	50	7,5	66	5,0	1,4	7	600
650	50	7,5	66	5,0	1,4	23	600
650	50	3,9	66	2,6	0,9	41	600
650	100	4,8	72	3,4	0,6	73	600
650	100	4,9	74	3,6	0,6	83	600
750	100	12	47	5,8	1,6	129	600
750	100	12	38	4,7	1,6	139	600
750	100	12	37	4,5	1,6	143	600
750	100	13	37	4,8	1,8	149	480

**Beispiel 14**

Die Leistungsfähigkeit des Katalysators B unter Einsatz der oben beschriebenen Vorrichtung und des Verfahrens ist in der Tabelle XVI dargestellt. Die Ergebnisse zeigen die Wirkung von Ethylchlorid (ECI) im Zuführungsstrom über den Katalysator B. Das Gasverhältnis von  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  in der Zuführung der Reaktionsteilnehmer betrug 2,4/1/20 mit einer Ethylchloridkonzentration von 50 ppm, sowie 3,4/1/19 für eine Ethylchloridkonzentration von 100 ppm Ethanverhältnis.

Tabelle XVI

Temp. °C	ECl ppmv	CH <sub>4</sub> Conv. %	C <sub>2</sub> Sel. %	C <sub>2</sub> Yield %	=/- Ratio molar	Time Hr.	GHSV Hr <sup>-1</sup>
643	50	26	55	14,6	6,2	1	760
643	50	22	62	13,9	4,1	7	760
643	50	19	66	12,9	3,0	23	760
643	50	16	64	11,2	2,5	41	760
643	100	16	69	10,8	2,2	73	760
643	100	16	72	11,2	2,2	81	760
643	100	15	65	10,1	1,9	129	760
643	100	15	62	9,2	1,9	139	760
643	100	14	61	8,8	1,8	143	760
643	100	19	60	11,6	2,4	150	490