

### Zusammenfassung

Dreiphasenreaktoren können bei geeigneter Konstruktion eine nahezu isotherme Reaktionsführung ermöglichen und damit eine Verminderung unerwünschter Nebenreaktionen bei der FT-Synthese wie Methanbildung, Doppelbindungsisomerisierung, Hydrierung, Kettenverzweigung und Kohlenstoffabscheidung bewirken. Solche Dreiphasenreaktoren sind die Voraussetzung selektiv geführter FT-Synthesen.

Durch eine verfahrenstechnische Untersuchung wurde der geeignetste Dreiphasenreaktortyp ermittelt.

Ausgegangen wurde von den Reaktoren aller bisher bekannt gewordenen Flüssigphaseverfahren, über die in einem ausführlichen Überblick berichtet wird. Neben einer Beschreibung der einzelnen Verfahren wurden deren charakteristische Daten und relevante Prozeßkenngrößen zusammengestellt und deren Vor- und Nachteile - soweit dies der Literatur entnommen werden konnte - beschrieben.

Um alle für die FT-Synthese geeigneten Flüssigphasereaktortypen zu erfassen, wurde als systematisch-analytische Methode eine Relevanzbaumanalyse durchgeführt. Als Standardbedingungen für die Herstellung kurzkettiger Olefine wurden die Reaktionsbedingungen, die Zusammensetzung von Edukt- und Produktgas, die Eigenschaften von Katalysator und Flüssigphase sowie die Kapazität der Syntheseinheit festgelegt. Unter Zugrundelegung dieser Standardbedingungen wurden die aus der Relevanzbaumanalyse resultierenden Reaktortypen

Sprühkolonne,  
Trickle-Flow-Füllkörperreaktor,  
Rieselrohrreaktor,  
Sumpfreaktor,  
Blasensäule

für die Eignung zur Durchführung selektiver FT-Synthesen näher untersucht. Dabei wurden zunächst die einzelnen Reaktortypen unter besonderer

Berücksichtigung der Phasenanteile und -verteilung sowie des Stoff- und Wärmetransportes charakterisiert. Nach Abschätzung und Festlegung dieser einzelnen Kriterien wurden verfahrenstechnische Auslegungsrechnungen vorgenommen und prinzipielle Konstruktionsvarianten vorgestellt.

Der Reaktionsablauf wurde in einzelne Schritte zerlegt. Für die Bewertung der Reaktoren kommt dem Abtransport der Reaktionsenthalpie die größte Bedeutung zu, da die Forderung nach isothermem Reaktionsablauf große Wärmeübertragungsflächen bedeutet und dies die konstruktive Gestaltung des Reaktors stark beeinflusst.

Der ungeeignetste Reaktortyp ist die Sprühkolonne. Selbst bei optimalen Verdünnungsbedingungen für die Suspension ist aufgrund der geringen Katalysatorkonzentration nur ein unbefriedigender Gasumsatz möglich. Trotz des geringen Gasumsatzes bereitet die Abführung der Reaktionsenthalpie Schwierigkeiten.

Auch der Trickle-Flow-Füllkörperreaktor ist wegen des schlechten Wärmeübergangs von der Füllkörperschicht an die wärmeabführende Wand für eine isotherm zu führende Reaktion wenig geeignet. Der überwiegende Teil der Reaktionsenthalpie muß über die Flüssigphase geführt werden. Da durch den Flutpunkt der Flüssigkeitsdurchsatz eng begrenzt ist, sind nur geringe Raumzeitausbeuten möglich.

Beim Rieselrohrreaktor bereitet die Wärmeabfuhr keine Schwierigkeiten. In diesem Falle führen die geringe Dicke des Rieselfilms und der begrenzte Katalysatorgehalt der Suspension zu einer Zunahme des erforderlichen Reaktionsvolumens. Erschwerend kommt hinzu, daß die Reaktorkonstruktion aufwendig ist.

Im Gegensatz zu den drei vorgenannten Reaktortypen sind der Sumpfreaktor und die Blasensäule, bei denen die flüssige Phase dominiert, aufgrund der verfahrenstechnischen Untersuchung grundsätzlich geeignet.

Die Suspensionsreaktoren mit festangeordneten Katalysatorkörnern und umgepumpte Flüssigphase haben den Nachteil, daß mit dem Kreislauföl erhebliche Mengen an gelöstem Kohlendioxid und Wasser in den Reaktor zurückgeführt werden, die Ursache für eine schnelle Katalysatorschädigung sein können. Durch Katalysatorabrieb werden der Strömungswiderstand erhöht, Erosionen ausgelöst und Ansetzungen verursacht.

Aus diesem Grund sollte auch bei Blasensäulen auf einen Suspensionskreislauf verzichtet werden. Als Ergebnis der Untersuchung konnte gezeigt werden, daß Blasensäulen mit stationärer Suspension für die Durchführung selektiver FT-Synthesen am günstigsten sind.

## 1 Einleitung

Unter der Fischer-Tropsch-Synthese, kurz FT-Synthese genannt, versteht man die katalytische Umwandlung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen.

Es entsteht eine Palette von Alkenen und Alkanen sowie Sauerstoffverbindungen, insbesondere Alkohole. Die Kinetik der Vorgänge ist komplex und bislang nicht so detailliert beschreibbar, als daß aus Informationen über die Prozeßbedingungen auf die Verteilung der entstehenden Produkte geschlossen werden könnte. So bleiben alle Forschungsarbeiten über die chemischen Abläufe rein empirisch. Ein Überblick über solche empirischen Darstellungen kann Zusammenfassungen u. a. von Kölbl und Mitarbeitern /19/ entnommen werden.

Ausgangsprodukt für die FT-Synthese ist Synthesegas hoher Reinheit. Aufwendige Reinigungsschritte sind notwendig, um eine Katalysatorschädigung zu vermeiden. Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen /126/ zeigen, daß von den Gesamtkosten der FT-Produkte etwa 80 % auf Kosten für gereinigtes Synthesegas entfallen. Zu fordern sind daher ein hoher Gasumsatz und die Bildung der erwünschten Produkte mit hoher Selektivität. Um das zu erreichen, ist ein geeigneter Katalysator zu finden, sind die für ihn optimalen Reaktionsbedingungen zu ermitteln und ist ein für den Umsatz geeigneter Reaktor zu entwickeln. Über den Einfluß von Katalysatoren und Reaktionsbedingungen auf Umsatz und Produktpalette ist in den Bänden "Untersuchungen über Katalysatoren, Selektivitäten und Reaktoren bei der Fischer-Tropsch-Synthese" und "Katalysatoren und Selektivitätslenkung bei der Fischer-Tropsch-Synthese" berichtet worden. In diesem Band wird untersucht, welcher Dreiphasenreaktor für die großtechnische Verfahrensdurchführung am geeignetsten ist.

Großtechnisch sind bisher nur Zweiphasenreaktoren mit fester Katalysator- und Gasphase in der Ausführungsform des Festbett- und Flugstaubreaktors eingesetzt worden. Problematisch bei diesen Reaktorarten ist die Abführung der erheblichen Reaktionswärmemenge über die dazu wenig geeignete Gasphase. In diesen Reaktoren sind Überhitzungen nicht zu vermeiden. Bei einem Dreiphasenreaktor wird der Wärmetransport durch die zusätzliche Flüssigphase wesentlich erleichtert. Die höhere Wärmekapazität der Flüssigphase erleichtert zusätzlich die isotherme Reaktions-

durchführung. Die Temperaturkonstanz ist für die Zusammensetzung der Produktpalette von großer Bedeutung. Überhitzungen führen verstärkt zu unerwünschten Nebenreaktionen wie Methanbildung, Doppelbindungsisomerisierung, Hydrierung, Kettenverzweigung und Kohlenstoffabscheidung. Wir glauben daher, daß der Flüssigphasereaktor für die Durchführung selektiver FT-Synthesen besonders geeignet ist.

Diese Arbeit hatte zum Ziel, durch eine verfahrenstechnische Untersuchung den für die FT-Synthese am besten geeigneten Dreiphasenreaktor zu finden. Dazu wurde einerseits das bisher vorhandene Wissen über solche FT-Flüssigphasereaktoren genannten Reaktoren zusammengetragen und andererseits eine systematische Analyse aller für die FT-Flüssigphasensynthese in Frage kommenden Reaktoren durchgeführt.

Der Schwerpunkt der Untersuchung liegt auf der verfahrenstechnischen Durchdringung des Prozeßablaufs. Dazu werden Standardbedingungen definiert, unter denen der Syntheseprozess abläuft. Solche Bedingungen beruhen auf physikalischen Prozeß- und Stoffdaten. Sie sind notwendig, um die Synthese verfahrenstechnisch beschreiben zu können. Mit der Festlegung von Standardbedingungen wird die verfahrenstechnische Behandlung der FT-Synthese erleichtert. Bei der Bewertung der Ergebnisse ist zu beachten, ob diese Standardbedingungen erfüllt sind. Der Wahl der Standardbedingungen liegen chemische Experimentalergebnisse /25/ für die Synthese kurzkettiger Olefine zugrunde.

Der Gesamtprozeß wird in Teilschritte zerlegt, die nacheinander, z. T. aber auch gleichzeitig ablaufen. Solche Schritte werden auch als Teilfunktionen des Syntheseprozesses bezeichnet. Zur Durchführung einer Teilfunktion sind bestimmte physikalische und chemische Operationen notwendig. Sie sind durch die Prozeßführung festgelegt und sollen im Rahmen der Untersuchung nicht variiert werden. Zur Durchführung aller notwendigen Operationen wird ein Reaktor benötigt, dessen Funktionselemente für Detailoperationen mehr oder minder gut geeignet sein können. Dabei sind Mindestanforderungen vorgegeben, bei deren Nichterfüllung der Prozeß nicht durchführbar ist. Werden alle Mindestanforderungen erfüllt, so läßt sich ein Reaktor danach bewerten, inwieweit seine Funktionselemente dem gewünschten Prozeßablauf dienen.

Aus der Prozeßanalyse ergibt sich eine Anzahl von Konstruktionsvarianten für jeden einzelnen Prozeßschritt. Es muß also jeweils eine Entscheidung getroffen werden, welche Variante sich am besten für die vorgegebene Funktion eignet. Infolge der Komplexität eines Reaktionsprozesses ist es jedoch nicht möglich, solche Entscheidungen losgelöst von ihren Folgen auf andere Prozeßschritte zu fällen. Die systematische Gliederung von Entscheidungen führt auf eine Vielzahl von Konstruktionsvarianten für einen Reaktor, die sich in Gruppen zusammenfassen lassen. Daraus ergeben sich zum einen Grundlagen für die Reaktorauslegung, zum anderen solche, die zu einer Bewertung der Apparate führen.

## 2 Für die FT-Flüssigphasensynthese eingesetzte Reaktoren

### 2.1 Historischer Überblick

Die FT-Synthese ist eine stark exotherme Reaktion, die Mitte der 20er Jahre als heterogene Katalyse im gasförmigen Medium - künftig Gasphasensynthese genannt - entwickelt wurde. Wegen Schwierigkeiten mit der Beherrschung der Reaktionsstemperatur bei der Entwicklung von technischen Gasphasereaktoren begannen Fischer und Mitarbeiter um 1930 mit den ersten orientierenden Versuchen zur Flüssigphasensynthese. Erwartungsgemäß ließen sich die Temperaturen mühelos beherrschen, doch wurde die Gasphasensynthese von ihnen aus wirtschaftlich-technischen Erwägungen favorisiert; die Versuche in der flüssigen Phase wurden eingestellt.

Während die Gasphasensynthese zur großtechnischen Reife - 1936 ging die erste Produktionsanlage in Betrieb - entwickelt wurde, wurde die Flüssigphasensynthese von den Firmen Ruhrchemie (Roelen), Rheinpreußen (Kölbel/Ackermann) und I.G. Farbenindustrie (Duftschmidt, Michael) weiterbearbeitet. Sowohl Duftschmidt als auch Michael beschäftigten sich dabei mit Flüssigkeitskreislaufverfahren, während Kölbel und Ackermann sowie Roelen den Schwerpunkt ihrer Forschungen auf den Typ Suspensions-Blasensäule legten. Michael, Duftschmidt und Kölbel/Ackermann führten ihre Verfahren weiter bis zum Bau und Betrieb von Pilot-Anlagen. Durch den 2. Weltkrieg bedingt, endeten diese Aktivitäten Anfang bis Mitte der 40er Jahre. Nach dem Krieg wurde in Deutschland die Flüssigphasensynthese nur von Kölbel/Ackermann bei der Rheinpreußen AG wieder aufgegriffen. In Zusammenarbeit mit der H. Koppers GmbH wurde Anfang der 50er Jahre eine halbtechnische Anlage errichtet. Wegen der sich verstärkt durchsetzenden billigeren Produkte aus Mineralöl wurde die Anlage nach kurzer Betriebszeit wieder abgefahren.

Außerhalb Deutschlands ist die Flüssigphasensynthese nach dem Krieg vor allem in den USA - durch das U.S. Bureau of Mines - weiter untersucht worden. Anfang der 50er Jahre wurden mehrere kleintechnische Anlagen sowie eine Anlage im Pilot-Maßstab nach Flüssigkeitskreislaufverfahren betrieben.

Auch in Großbritannien wurde nach dem Krieg mit Forschungen zur Flüssigphasesynthese begonnen. Nach dem Prinzip der Suspensions-Blasensäule (slurry phase) wurde eine Anlage im Pilot-Maßstab gebaut und bis Mitte 1961 betrieben.

Alle Aktivitäten auf dem Gebiet der Flüssigphasesynthese sowie der FT-Synthese überhaupt wurden durch den Preisdruck des immer stärker auf dem Markt drängenden Mineralöls beendet.

Die Ölkrise 1973/74 war der Anlaß, sich wieder mit den Möglichkeiten der Herstellung von Erdölersatzprodukten aus Kohle zu beschäftigen. Seit 1974 arbeitet die Schering AG - unter Förderung des BMFT - deshalb an der FT-Synthese mit Konzentration auf die Flüssigphasesynthese nach dem Blasensäulenprinzip nach Kölbel.

## 2.2 FT-Flüssigphaseverfahren

Unter FT-Flüssigphaseverfahren werden all jene Verfahren verstanden, bei denen - zusätzlich zur festen (Katalysator) und gasförmigen Phase (Synthesegas und Produkte) - neben den ebenfalls gebildeten flüssigen Produkten Flüssigkeit im Reaktionsraum zum Einsatz kommt. Die Flüssigkeit dient im wesentlichen zur Aufnahme und Abfuhr der Reaktionswärme. Daneben kann sie Funktionen wie Gas- und Katalysatortransport und -verteilung übernehmen. Diese Verfahren sind entwickelt worden, weil mit Hilfe der Flüssigphase die Beherrschung der Reaktionstemperatur grundsätzlich einfacher als bei den Gasphaseverfahren ist. Das Problem der Temperaturführung ist entscheidend, da es sich bei der FT-Synthese um eine stark exotherme Reaktion handelt und zur Erlangung gewünschter Produktspektren die Temperatur in engen Grenzen gehalten werden muß.

Allen FT-Flüssigphaseverfahren ist gemeinsam, daß als Flüssigphase hochsiedende Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden, die selbst Produkte einer FT-Synthese sind bzw. in Zusammensetzung und Eigenschaften diesen Produkten entsprechen. Das hat u. a. den Vorteil, daß keine Verunreinigung der Produkte eintritt, die eine spätere Trennung erforderlich machen würde.



Andere Flüssigkeiten, insbesondere Wasser /1/, erwiesen sich für die technische Anwendung als ungeeignet.

Nach der Anordnung bzw. Führung der festen und der flüssigen Phase lassen sich die FT-Flüssigphaseverfahren grob unterscheiden nach der Führung der festen Phase in

Verfahren mit fest angeordnetem Katalysator  
(Festbettverfahren) und

Verfahren mit bewegtem Katalysator  
(Wirbelschicht- oder Suspensionsverfahren)

und nach der Führung der flüssigen Phase in

Verfahren mit im Reaktor bleibender flüssiger Phase und  
Verfahren mit im Kreislauf umlaufender flüssiger Phase.

Die Kreislaufverfahren lassen sich nach der Konsistenz der „flüssigen“ Phase weiter in Flüssigkeitskreislauf- und Suspensionskreislauf-Verfahren unterscheiden.

Die über die Literatur zugänglichen FT-Flüssigphasereaktoren lassen sich sinnvoll nur als Teil eines bestimmten Flüssigphaseverfahrens beschreiben. Entscheidend für die Ausführung und den Umfang einer Anlage für eine FT-Flüssigphasesynthese ist nicht unbedingt der Reaktor selbst, sondern das zur Anwendung gekommene Verfahren. So sind mit zum Teil geringen Änderungen bei Anlagen im Pilotmaßstab im gleichen Reaktor unterschiedliche Verfahren durchgeführt worden. Deshalb werden in erster Linie die Verfahren beschrieben und dann, so weit es die zur Verfügung stehenden Daten erlauben, die Reaktoren charakterisiert.

Die Beschreibung der im größeren Maßstab untersuchten Verfahren und Reaktoren erfolgt nach der vorherigen Unterteilung der Verfahren bzw. Reaktoren. Dieser Unterteilung wird eine Beschreibung der erstmals erprobten Versuchsanlagen zur FT-Flüssigphasesynthese vorausgestellt.

### 2.3 Die ersten FT-Flüssigphasereaktionsapparaturen

Die ersten Versuche zur FT-Synthese in der flüssigen Phase wurden Anfang der 30er Jahre im Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim-Ruhr von F. Fischer und Mitarbeitern durchgeführt /2/. Dabei ist mit in der Flüssigphase suspendiertem Katalysator gearbeitet worden. Als Flüssigphase wurde synthetisches, hochsiedendes (ca. 285 °C) Öl eingesetzt, in dem sich der pulverisierte Katalysator in feinverteilter Form befand.

Es sind folgende drei bzw. vier prinzipiell unterschiedliche Reaktionsapparatortypen eingesetzt worden:

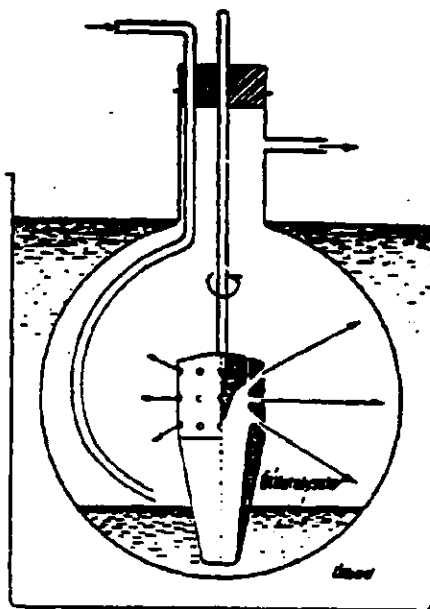
Typ 1, begaster Rührkessel. In einem Rührgefäß wurde das Gas durch einen schnellaufenden Rührer angesaugt und in der Suspension verteilt. Während das Gas über den Weg Rührer-Suspension-Gasraum den Reaktor durchströmte, blieb die vorgelegte Suspension als stationäre Phase im Reaktor.

Typ 2, Zerstäubungskammer. In einem Behälter wurde durch eine geeignete rotierende Anordnung Suspension in Form von kleinen Tröpfchen durch den Gasraum geschleudert. Abb. 2.3.1 zeigt die verwendete Apparatur. Während die vorgelegte Suspension ebenfalls stationär im Reaktor blieb - sie spritzte auf die Reaktorwand, lief in den Reaktorsumpf und wurde von dort wieder in den Gasraum geschleudert -, durchströmte das Gas den Reaktor. Es wurde im Reaktorunterteil nahe der Rotationseinrichtung eingeleitet und verließ den Reaktor am Kopf.

Typ 3, Füllkörperrieselkolonne. Eine Füllkörperkolonne wurde von oben nach unten von der Suspension durchströmt. Das Gas wurde dazu im Gegenstrom geführt, es wurde unterhalb der Füllkörperschicht eingeführt und verließ die Kolonne am Kopf. Die Suspensionsführung erfolgte im Kreislauf durch Umpumpen vom Sumpf der Kolonne zur Aufgabestelle am Kolonnenkopf. Als Füllkörper wurden Blech- und Blechwendelringe eingesetzt.

Als Abart der Füllkörperreaktionsapparatur wurde auch eine mit Füllkörpern gefüllte Drehtrommel für die Benzinsynthese erprobt.

Beim Typ 1, begaster Rührkessel, wurde das Gas, als disperse Phase, in der Flüssigkeit, der kontinuierlichen Phase, verteilt. Als nachteilig wurde hierbei der hohe Energieaufwand zum Verteilen des Gases in der flüssigen Phase angesehen, so daß Entwicklungen



**Abb. 2.3.1: Apparatur zur Suspensionszerstäubung /2/.**

verfolgt wurden, bei denen die Verteilung der Phasen weniger energieaufwendig zu erreichen war. Dies führte zum Typ 2, bei dem die flüssige Phase bzw. die Suspensionsphase als disperse Phase in der kontinuierlichen Gasphase verteilt wurde. Als großer Nachteil erwies sich hier die starke Ölnebelbildung. Außerdem war die Raum-Zeit-Ausbeute gegenüber dem Typ 1 deutlich geringer.

Bei Typ 3, der Füllkörperrieselkolonne, war eine deutliche Verschlechterung der Raum-Zeit-Ausbeute festzustellen. Eine weitere Schwierigkeit lag in dem Auftreten von Entmischungerscheinungen durch Absetzen von Katalysator auf den Füllkörpern.

Dieses Entmischen der Suspension trat bei der mit Füllkörpern gefüllten Drehtrommel offenbar nicht auf, jedoch war auch hier die Raum-Zeit-Ausbeute so schlecht, daß dieser Weg nicht mehr verfolgt wurde.

Als Fazit dieser Anfangsuntersuchungen ließ sich feststellen, daß die FT-Flüssigphasesynthese grundsätzlich möglich war und besonders die gute Beherrschung der Temperatur von Vorteil war.

Es zeigte sich, daß dem Kontakt und damit der Verteilung der Phasen größte Bedeutung zukam. Die im Rührkessel erreichte gute Verteilung führte zu guten Raum-Zeit-Ausbeuten, erforderte aber einen hohen Energieaufwand, während die weniger energieaufwendige aber schlechtere Phasenverteilung bei den anderen Reaktionsapparaturen auch zu schlechten Raum-Zeit-Ausbeuten führte.

Durch Zusätze schaubildender Mittel zum Öl wurde deshalb versucht, die Oberfläche der flüssigen Phase zu vergrößern. Diese Versuche scheiterten, weil die verwendeten Mittel (Erdnußöl, Natronseife) in Gegenwart des eingesetzten Katalysators nach kurzer Zeit unwirksam wurden.

Die aus diesen Anfangsversuchen resultierenden Forderungen nach großen Katalysator- und Ölmengen sowie großen Reaktionsräumen einerseits oder nach hohem Energieaufwand andererseits wurden als so nachteilig angesehen, daß die Forschungen auf dem Gebiet der Flüssigphase nicht fortgeführt worden sind.

In diesem Stadium sind Versuche mit Blasensäulen nicht durchgeführt worden, weil der zum Einleiten feinverteilten Gases in das Öl erforderliche Energieaufwand als zu hoch eingeschätzt wurde. Außerdem wurde wegen des Vergrößerns der Gasblasen während ihres Aufstiegs im Öl die Raum-Zeit-Ausbeute als zu gering angesehen.

#### 2.4 Festbett-Flüssigphaseverfahren

Unter den Festbett-Flüssigphaseverfahren versteht man Verfahren, bei denen der Katalystor in grobkörniger oder stückiger Form an einer oder mehreren Stellen im Reaktor fest angeordnet ist. Üblicherweise ist das Festbett voll geflutet, und die Flüssigphase wird von unten nach oben durch den Reaktor im Kreislauf geführt. Das Gas durchströmt in Form von kleinen Blasen den Reaktor im Gleichstrom ebenfalls von unten nach oben.

Mit den Festbett-Verfahren haben sich vor dem 2. Weltkrieg die I. G. Farbenindustrie AG (Duftschmidt) und das Steinkohlenbergwerk Rheinpreußen (Kölbel und Ackermann) beschäftigt. Nach dem 2. Weltkrieg wurden Festbett-Flüssigphasesynthesen vom U.S. Bureau of Mines Pittsburgh Energy Research Center (kurz U.S. Bureau of Mines), später in Pittsburgh Energy Technology Center umbenannt, untersucht.

## 2.4.1

## Das Festbettverfahren nach K6lbel/Ackermann

Bei einem der ersten Reaktortypen war der Katalysator auf zahlreichen 6bereinander liegenden Lochblechen verteilt. Diese Anordnung erwies sich als ung6nstig, weil sich das Gas zu gro6en Gaspolstern unter den Lochblechen vereinigte und die Katalysatorschichten dann an den Stellen des geringsten Widerstandes sto6artig durchstr6mte. Da deshalb das Gas nur teilweise mit dem Katalysator in Kontakt kam, konnten keine Umsatze erzielt werden.

Eine Verbesserung wurde dadurch erreicht, da6 der Reaktor mit einem Katalysatortragger6st ausger6stet wurde, das im wesentlichen aus senkrechten Dr6hten bestand, an denen genau an die zylindrische Reaktorform angepa6te weitmaschige Drahtnetzbd6den befestigt waren /3/. Abb. 2.4.1 zeigt die prinzipielle Ausf6hrung dieses Reaktors.

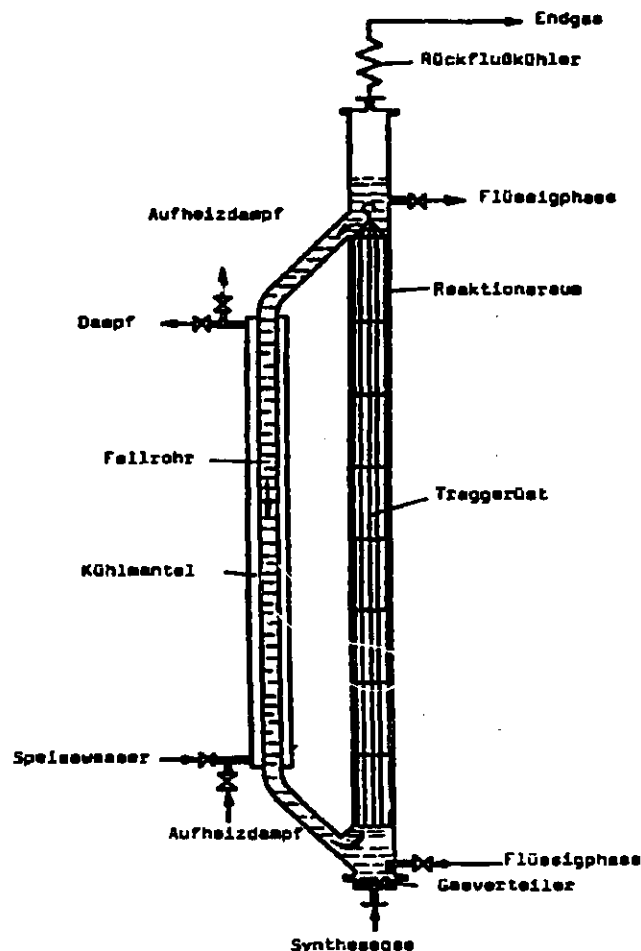


Abb. 2.4.1: Festbettfallrohrreaktor von K6lbel und Ackermann /4/

Die durch Fällung hergestellten Katalysatoren wurden - zu ring-ähnlichen Formlingen von ca. 10 mm Innendurchmesser, 3 bis 4 mm Wandstärke und 20 mm Höhe gepreßt - sorgfältig in das Traggerüst eingebaut. Das Traggerüst wurde so montiert, daß es mit der Oberkante der unteren und der Unterkante der oberen Anschlußöffnung des Fallrohres genau abschnitt. Als Gasverteiler dienten poröse Bodenplatten. Die Flüssigphase war eine hochsiedende (250 bis 350 °C) Ölfraction.

Der Kreislauf der flüssigen Phase wird durch die Gasphasenströmung und die Thermosiphonwirkung der Flüssigkeit erzeugt.

Die Abfuhr der Reaktionswärme erfolgt überwiegend außerhalb des Reaktionsraumes durch Kühlung der flüssigen Phase mittels Verdampfung von Wasser. Die Temperatur im Reaktor konnte so durch den Druck im Dampfsystem beeinflußt werden.

Ein Teil der Produkte und mitverdampfte Flüssigphase werden durch den Rückflußkühler kondensiert und tragen so mit zur Wärmeabfuhr bei.

Bei Zunahme der Flüssigphasenmenge wird am Kopf des Reaktors über ein Filter Flüssigphase entnommen. Bei abnehmendem Flüssigkeitsstand - wenn die kondensierten Anteile die verdampfenden nicht auszugleichen vermögen - wird am Sumpf nachgefüllt. Die Mantelkühlung des Fallrohres wird - durch Heizen mit Dampf - zur Aufheizung des Reaktors auf Synthesetemperatur benutzt. Beim Anspringen des Reaktion wird auf Kühlung umgeschaltet.

Als Vorteil dieser Fallrohrreaktoren ist zu werten, daß die Gasverteilung im Reaktor nicht weiter gestört wird, da keine reaktionswärmeabführenden Einbauten im Reaktionsraum vorhanden sind.

Daten über Abmessungen eingesetzter Reaktoren sind in der Literatur nicht enthalten. Bezüglich des Synthesegasgemisches und der Produkte läßt sich der in der Patentschrift angezogene Reaktor größtmäßig einordnen. Bei einem Synthesegaseinsatz von rd. 10 m<sup>3</sup>/h und Umsätzen von etwa 90 % konnten ca. 30 kg/d kondensierbare Produkte gewonnen werden.

Die gefahrenen Temperaturen lagen im Bereich von 200 bis 250 °C, die Drücke bei 13 bis 21 bar.

Diese Festbettfallrohrreaktoren erwiesen sich den Suspensionsreaktoren in der Leistung unterlegen, so daß ihre Entwicklung nicht weiter vorangetrieben worden ist.

#### 2.4.2 Das Duftschmidt-Verfahren

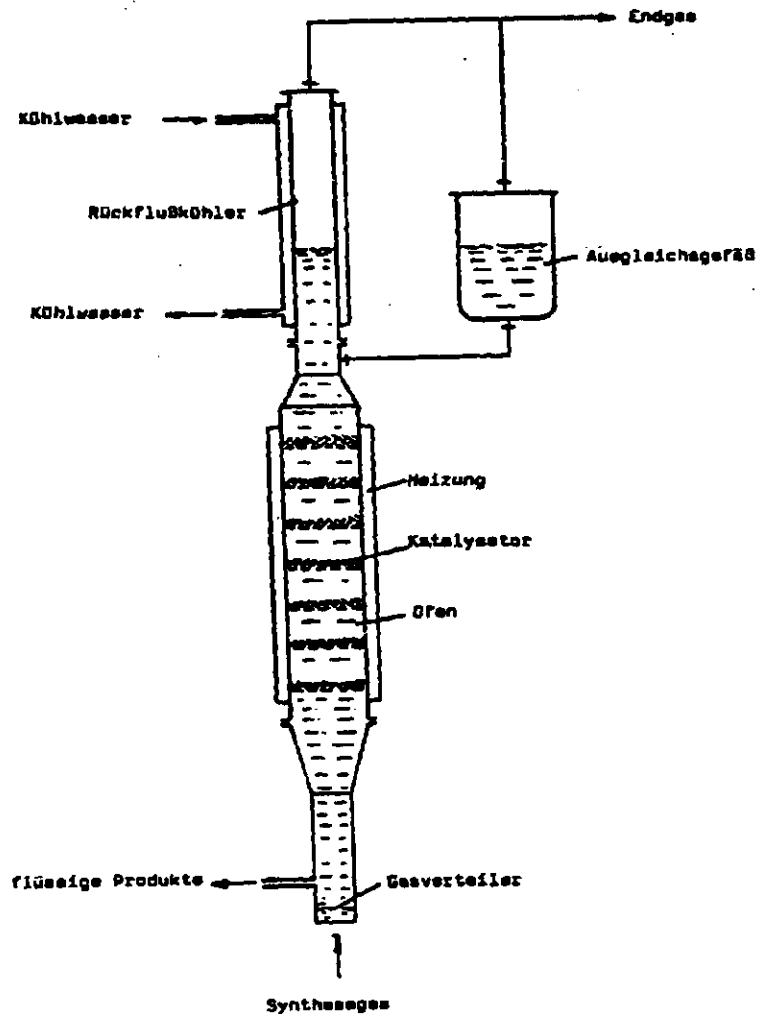
Das Duftschmidt-Verfahren - auch als Ölkreislaufverfahren der BASF bezeichnet - wurde Mitte der 30er Jahre von Duftschmidt bei der I. G. Farbenindustrie AG entwickelt. Die Arbeiten endeten mit dem Bau und Betrieb einer kleintechnischen Anlage. Wegen der Kriegseinwirkungen konnte der geplante Ausbau zu einer großtechnischen Anlage nicht verwirklicht werden.

Kennzeichnend für das Duftschmidt-Verfahren ist, daß die Reaktionswärme durch Verdampfen der flüssigen Phase abgeführt wird. Die verdampfte Flüssigphase wird außerhalb des Reaktionsraumes kondensiert und im Kreislauf dem Reaktor wieder zugeführt. Das bedeutet, daß - im Gegensatz zu allen anderen FT-Flüssigphaseverfahren - eine Ölfraction zum Einsatz kommen muß, die unter den Bedingungen der Reaktion siedet.

Die Abb. 2.4.2 und 2.4.3 zeigen zwei Ausführungsvarianten. Während man bei der Anlage nach Abb. 2.4.2 von einem Reaktor im Labormaßstab sprechen kann, beinhaltet die Version nach Abb. 2.4.3 einen Reaktor im kleintechnischen Maßstab.

Der kleinere Reaktor besteht aus einem Unterteil zur Gaseinleitung und zum Abzug flüssigen Endproduktes, dem eigentlichen Reaktionsteil - Ofen genannt - und dem Rückflußkühler.

Der Reaktionsteil besteht aus einem Rohr mit einem Innendurchmesser von 4,5 cm, in dem der stückige Katalysator in 7 Schichten von je 7 cm Höhe auf Trageinrichtungen angeordnet ist. Die Reaktionszone hatte dabei eine Höhe von 60 cm ( $V \approx 1$  l). Die Gesamtlänge des Ofens betrug 90 cm.



**Abb. 2.4.2: Duftschmidt-Verfahren mit Labor-Reaktor /5/**

Der Reaktor wird bis zu einer Höhe von ca. 30 cm oberhalb der obersten Katalysatorschicht mit Öl gefüllt. Als Gasverteiler dient ein poröses Filter. Das durch die Reaktionswärme teilweise verdampfte Öl wird im Rückflußkühler wieder kondensiert und fließt in die Reaktionszone zurück. Das Ausgleichsgefäß dient zur Aufnahme der flüssigen Produkte; sie können im unteren Teil des Reaktors abgezogen werden.



Es wurden Reaktionen bei Drücken von 100 bar und Temperaturen von ca. 360 bis 380 °C durchgeführt. Bezüglich der Leistung dieses Reaktors liegen nur Angaben über die Produkte vor. Der Synthesegaseinsatz wurde so gefahren, daß sich ein Endgasstrom von 75 l/h einstellte. Mit einer Menge von rd. 50 g gebildeten Öls pro m<sup>3</sup> Endgas läßt sich eine Reaktorleistung von ca. 90 g Öl/d errechnen.

Bei der in Abb. 2.4.3 dargestellten Technikumsanlage sind Reaktor und Wärmetauschanlagen voneinander getrennt.

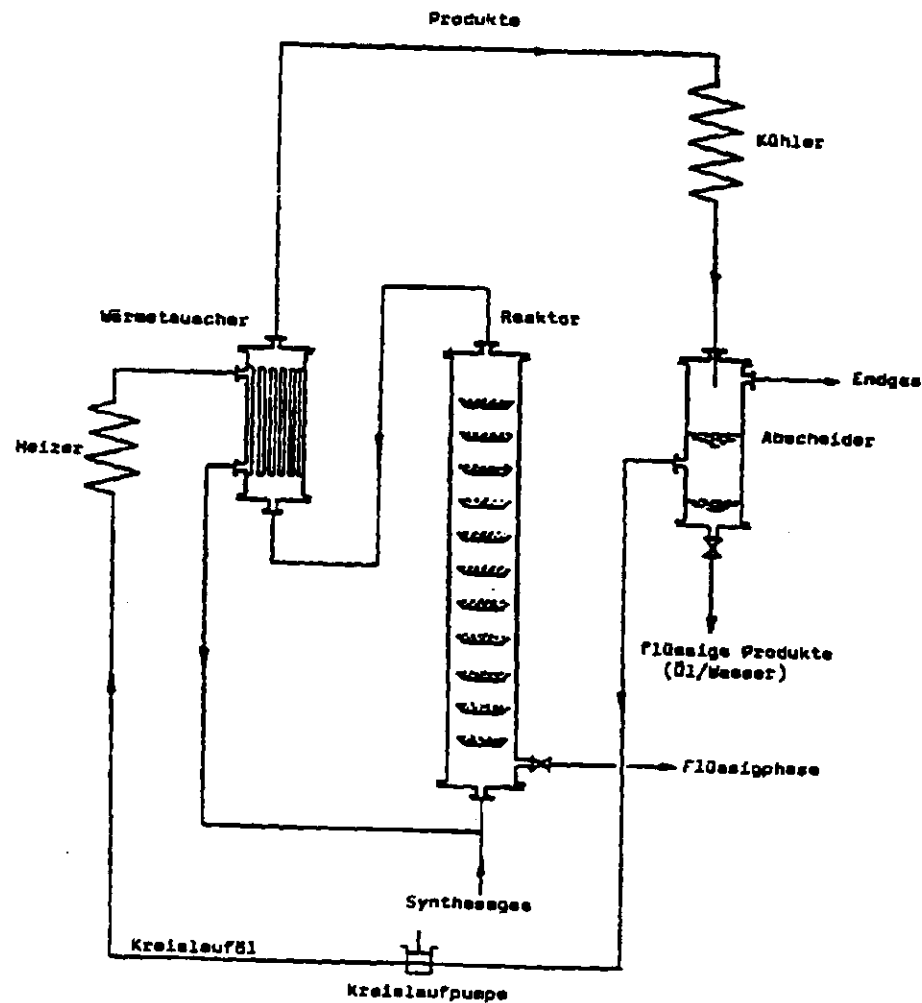


Abb. 2.4.3: Duftscheidt-Verfahren mit Technikusreaktor /5/

Das den Reaktor verlassende Gas gibt im Wärmetauscher einen Teil seiner Wärme an das im Gegenstrom geführte Kreislauföl ab und heizt dieses so auf. Im Kühler werden durch Abkühlung auf ca. 50 °C das verdampfte Öl und der größte Teil der Produkte kondensiert. Im Abscheider wird das Öl von der wäßrigen Phase getrennt. Ein Teil des Öls wird als Kreislauföl mittels Pumpe über Heizer und Wärmetauscher wieder in den Reaktor gefördert, während der andere Teil zusammen mit dem entstandenen Wasser ausgeschleust wird. Der ausgeschleuste Anteil entspricht der bei der Reaktion gebildeten Ölmenge. Synthesegas und Kreislauföl werden gemeinsam durch ein Rohr in den Reaktor geführt; eine besondere Gasverteilungseinrichtung ist nicht vorhanden.

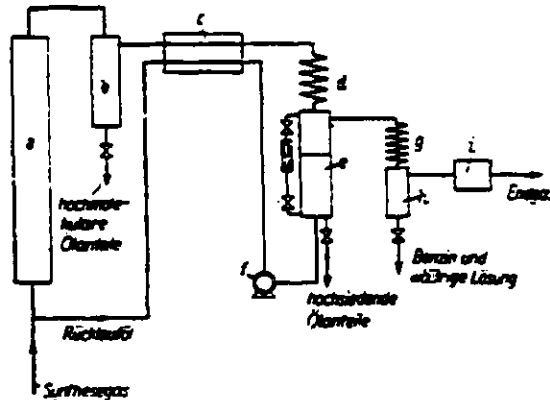
Die bei der Synthese gebildeten, die Zusammensetzung der Flüssigphase verändernden hochmolekularen Produkte werden als flüssige Phase dem Reaktorsumpf entnommen.

Der Reaktor selbst bestand aus einem Hochdruckrohr mit einem Innendurchmesser von 200 mm und einer Länge von 5 m. Der Katalysator war in Schichten von je 7 cm Abstand über eine Höhe von 4 m verteilt. Das entspricht einem Reaktionsvolumen von rd. 125 l.

Bei einem Druck von 100 bar und Temperaturen von 310 bis 340 °C wurden stündlich ca. 50 m<sup>3</sup> - bezogen auf Normalzustand - Synthesegas verarbeitet. Das ergab eine Leistung von rd. 70 bis 80 kg C<sub>3+</sub>-Produkten pro Tag. Bei einem Synthesegasumsatz von nur etwa 50 % wurde das Endgas nach entsprechender Abtrennung der noch enthaltenen C<sub>3+</sub>-Produkte in einem zweiten Arbeitsgang vollständig zu Öl umgesetzt.

Das in Abb. 2.4.4 dargestellte Verfahren zeigt den prinzipiellen Aufbau der Pilotanlage.

Das den Kopf des Reaktors verlassende Gasgemisch wird im Warmabscheider von den hochmolekularen Anteilen befreit und über den Wärmetauscher dem Kühler zugeführt. Aus dem darunter angeordneten Trenngefäß für das Gas und das Kreislauföl werden die Öl-Produkte abgezogen. Das Gas wird durch den Endgaskühler geschickt, wo Benzin und die wäßrigen Produkte auskondensieren. Nach der Abtrennung der flüssigen Bestandteile im Trenngefäß werden in einer nachgeschalteten Aktivkohleanlage die gasförmigen Produkte gewonnen. Das Endgas wird dann in einer zweiten Stufe gleicher Bauart umgesetzt.



a Synthesofen; b Wärmeabscheider; c Wärmeaustauscher; d Kühler; e Trenngefäß für Endgas und Kreislauföl; f Ötumlaspumpe; g Endgaskühler; h Trenngefäß; i Aktivkohleanlage

Abb. 2.4.4: Duftscheidt-Verfahren, Pilotanlage /6/

Das Kreislauföl wird wie bei der Technikumsanlage zusammen mit dem Synthesegas - also ohne Gasverteileinrichtung - in den Reaktor geführt.

Bei einem Volumen von  $1,5 \text{ m}^3$  und einer Höhe von ca. 6 m besaß der Reaktor einen Innendurchmesser von etwa 0,5 bis 0,6 m. Der eingesetzte Schmelzkatalysator hatte eine Korngröße von 6 bis 12 mm.

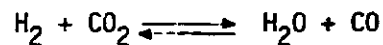
Die Temperaturverhältnisse im Reaktor hängen ab vom Anteil an verdampfenden Bestandteilen im Kreislauföl, von der Größe des Kreislaufstromes und seiner Eintrittstemperatur. Nach Literaturdaten wurde z. B. mit  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  Reaktoreintritts- und  $290 \text{ }^\circ\text{C}$  Reaktoraustrittstemperatur gearbeitet /6/, /7/. Die Synthese wurde bei einem Druck von 21 bar durchgeführt, wobei sich ein Gasumsatz von 50 % in der ersten Stufe ergab. In der 2. Stufe wurden bei etwas höherer Temperatur Umsätze von 70 % (bezogen auf die 2. Stufe) erreicht.

Absolute Leistungsangaben sind nicht vorhanden, sie sind jeweils bezogen auf die Katalysatormenge, deren Gesamtfüllmenge nicht bekannt ist.

### 2.4.3 Festbettverfahren des U. S. Bureau of Mines

Anders als beim Duftschmidt-Verfahren wird bei diesem Verfahren als Flüssigphase eine unter Reaktionsbedingungen nicht siedende Ölfraktion eingesetzt. Die Reaktionswärme wird also überwiegend als fühlbare Wärme abgeführt. Das hat den Vorteil, daß Druck und Temperatur nicht gekoppelt, also frei wählbar sind. Außerdem ist durch Änderung des Ölkreislaufstromes eine Veränderung des Temperaturverlaufs über den Reaktor möglich.

Der zweite, als Vorteil angesehene Hauptunterschied liegt darin, daß nicht umgesetztes CO und H<sub>2</sub> im Endgas als Kreislaufgas dem Reaktor wieder zugeführt werden. Da dieses Kreislaufgas weitgehend vom gebildeten Wasser befreit und somit der Partialdruck abgesenkt ist, wird nach der Konvertierungsreaktion



das Gleichgewicht in Richtung H<sub>2</sub>O- und damit CO-Bildung verschoben.

Da in der Synthese vom eingesetzten CO und H<sub>2</sub> mehr CO als H<sub>2</sub> verbraucht wird, kann man durch Zumischung des Kreislaufgases zum frischen Synthesegas das CO/H<sub>2</sub>-Verbrauchsverhältnis an das Verhältnis im Frischgas annähern und so eine bessere Gasausnutzung bekommen. Dadurch wiederum läßt sich die Wirtschaftlichkeit verbessern.

Das Festbettverfahren stellt nur eine Zwischenphase in der Entwicklung zum in 2.5.1 beschriebenen Expanded-bed-Verfahren dar. Der Vollständigkeit halber werden die damit gemachten Erfahrungen hier beschrieben.

Die ersten Versuche zum Ölkreislaufverfahren wurden 1943/44 /6/ mit einem Katalysatorrieselbett unternommen. Dabei rieselte Öl von oben nach unten über ein Katalysatorbett, während das Synthesegas im Gegenstrom dazu von unten nach oben das Rieselbett durch-

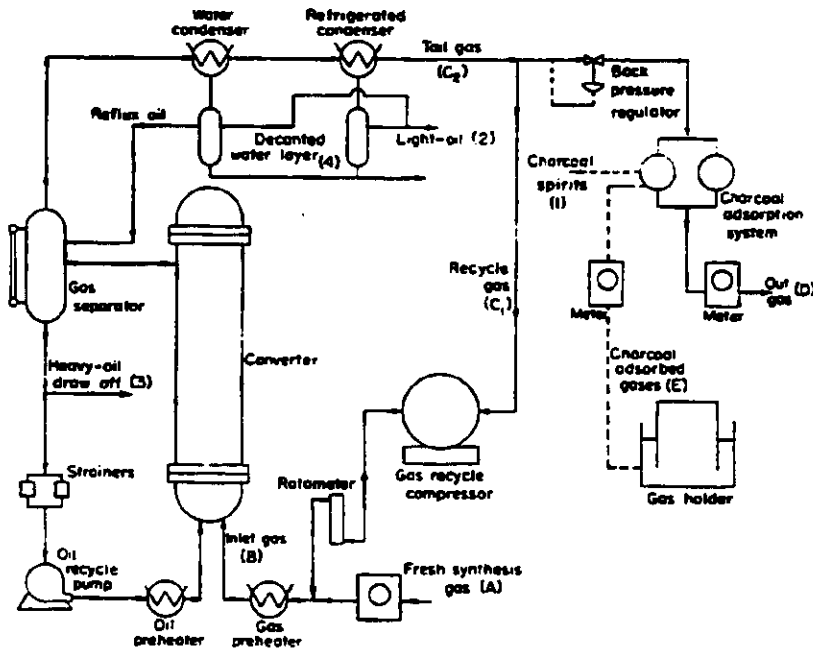


Abb. 2.4.5: Versuchsanlage mit Festbettreaktor des  
U. S. Bureau of Mines /8/

strömte. Diese Versuche führten dazu, daß das völlige Untertauchen des Katalysators im Öl ausprobiert wurde. Dadurch wurde eine bessere Temperaturbeherrschung und ein glatterer Betrieb möglich. Außerdem wurden jetzt das Öl und das Gas im Gleichstrom von unten nach oben geführt.

1947 ging die 1. Versuchsanlage in Betrieb. Sie war ausgelegt für eine Leistung von rd. 11 l/d Produkt. Abb. 2.4.5 zeigt den prinzipiellen Aufbau der Anlage.

Am Boden des Reaktors werden das Synthesegas und das Kreislauföl getrennt eingeleitet. Durch einen Gasvorheizer und einen Ölvorheizer können die Eintrittstemperaturen eingestellt werden. Die den Reaktor verlassenden gasförmigen Produkte, das nicht umgesetzte Gas und das mittransportierte Öl werden im Gasabscheider

in die flüssige und gasförmige Phase getrennt. Außerdem findet eine Vorkondensation des im Reaktor verdampfenden Öls sowie der entsprechend hochsiedenden Produkte durch das in der Gaskühlung anfallende zurückgeführte Öl statt. Das Öl wird durch Wechsel- filter zum Schutz der Kreislaufpumpe geleitet und in den Reaktor zurückgepumpt. Die anfallenden flüssigen Produkte und das Schweröl werden dem Kreislauf hier vor den Filtern entzogen.

Das Gas wird mehrstufig bis auf ca. 0 °C abgekühlt. Das in den beiden Kühlstufen anfallende Kondensat wird in die wäßrige und ölige Phase getrennt. Ein Teil der öligen Phase wird als gekühltes Rückflußöl dem Gasabscheider zugeführt. Das Endgas wird zum Teil als Kreislaufgas wieder eingesetzt und zum Teil einer Holzkohlead- sorptionsanlage zwecks Gewinnung der gasförmigen Produkte zugeführt.

#### Daten

Der Reaktor selbst bestand im wesentlichen aus einem senkrecht angeordneten Rohr mit einem Innendurchmesser von 78 mm, einer Höhe von 3,2 m und damit einem Volumen von rd. 15 l. Dieser Reaktor ist in derselben Versuchsanlage auch als Expanded-bed-Reaktor gefahren worden (s. auch in 2.5.1). Das Katalysatorbett ist als 1stufige regellose Schüttung ausgeführt worden. Die Festbetthöhe betrug ca. 2,40 m, das Katalysatorbettvolumen entsprechend 11,5 l. Als Katalysatorkörnung haben sich Korngrößen von 3,4 bis 4,8 mm bevorzugt, aber auch von 4,8 bis 9 mm als geeignet erwiesen. Der Druck lag bei 22 bar, die maximale Temperatur bei 255 bis 265 °C und die Temperaturdifferenz über den Reaktor bei 15 bis 20 K. Der Frischgasvolumenstrom  $\dot{V}_n$  betrug rd. 3,5 m<sup>3</sup>/h, das Kreislauf- verhältnis (Tail gas zu Fresh gas) zwischen 2 : 1 und 1 : 1. Bezogen auf das Katalysatorbettvolumen betrug die Raumgeschwin- digkeit 300 l.<sup>-1</sup>. Das H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis lag im Bereich von 1 : 1 bis 1,3 : 1.

Bei einem Umsatz von 70 % war zur Aufrechterhaltung einer Tempe- raturdifferenz von 15 bis 20 K ein Kühlölstrom von 120 bis 190 l/h erforderlich.

Das Verhältnis Ölzirkulation zu Ölproduktion lag im Bereich von ca. 240 bis 400 : 1.

Nicht zugänglich waren genaue Angaben über die Lagerung des Katalysatorbettes sowie die Gaseinleitung und -verteilung.

### **Betriebserfahrungen**

Ursprünglich sind granuliert und pelletierte Fällungskatalysatoren eingesetzt worden. Dieser zerfielen wegen Anlagerung des bei der Synthese gebildeten Rußes und der dadurch verursachten Sprengwirkung. Diese Zerkleinerung führte u. a. dazu, daß der Katalysator zu einer undurchdringlichen Schicht zusammenbackte, so daß der Betrieb unmöglich wurde.

Durch den Einsatz der physikalisch wesentlich festeren Schmelzkatalysatoren ließ sich das Zerkleinerungsproblem beherrschen. Doch spätestens nach 2 bis 3 Monaten Betriebszeit - der Katalysator war noch aktiv - backte auch dieses Bett so weit zusammen, daß wegen des hohen Druckverlustes der Betrieb eingestellt werden mußte.

Es zeigte sich, daß das allmähliche Zusammenbacken langsamer vonstatten ging, wenn das  $H_2/CO$ -Verhältnis  $> 1$  wurde. Trotzdem blieben die Schwierigkeiten beim Entfernen des Katalysators. Außerdem hatte der Einsatz  $H_2$ -reicherer Gase den Nachteil der verstärkten Methanbildung.

Aus diesen Gründen ging die Entwicklung zum Verfahren mit bewegtem Katalysatorkorn und Bettausdehnung, zum Expanded-bed-Verfahren. Wegen der Schwierigkeiten durch die auch hier stattfindende Zerkleinerung der Katalysatoren wurden als Katalysatoren auch massive Eisenkörper eingesetzt. So wurden u. a. auch Eisendrehspäne als Festbettkatalysatoren verwendet. Wegen ihres großen Leervolumens war kein unzulässiger Druckverlust durch Zusammenbacken zu befürchten.

Festbetten aus Eisendrehspänen wurden in Betthöhen von 1,2 bis 1,8 m in dem vorher beschriebenen Reaktor untersucht /9/.

Hierbei trat im wesentlichen das Problem auf, daß das Produktspektrum sich zu niedrigsiedenden Verbindungen hin verschob.

Um die Flüssigphase an hochsiedenden Bestandteilen nicht verarmen zu lassen, wurden weniger Produkte aus dem Rückflußöl und mehr aus dem Leichtölstrom entnommen (s. Abb. 2.4.5). Dabei zeigte sich, daß der Anteil der Hochsieder, offensichtlich durch Wachs-crackung, sich weiter verringerte.