



DE85750495

**NTIS**<sup>®</sup>  
Information is our business.

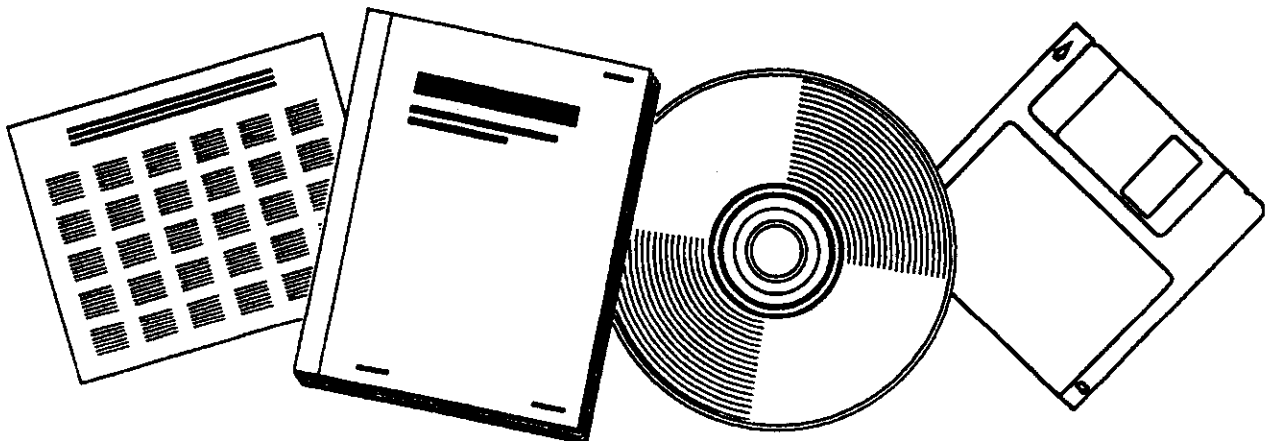
---

---

# INVESTIGATIONS ON CATALYSTS, SELECTIVITIES AND REACTOR TYPES IN FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS. VOL. 3

BUNDESMINISTERIUM FUER FORSCHUNG UND  
TECHNOLOGIE, BONN-BAD GODESBERG  
(GERMANY, F.R.)

OCT 1984



U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE  
National Technical Information Service

---

---

Dieses Heft enthält einen Arbeitsbericht über ein vom Bundesministerium für  
Forschung und Technologie gefördertes Vorhaben.

Verantwortlich für den Inhalt dieses Berichtes sind die Autoren.

Das Bundesministerium für Forschung und Technologie übernimmt keine  
Gewähr insbesondere für die Richtigkeit, die Genauigkeit und Vollständigkeit  
der Angaben sowie der Beachtung privater Rechte Dritter.

Vertrieb:

---



Fach-  
informations-  
zentrum

Energie  
Physik  
Mathematik GmbH  
Karlsruhe

7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2  
Telefon 07247/824600/01  
Telex 7826487 fize d

---

Als Manuskript gedruckt.

Preis: DM 34,50 + MwSt.

Printed in the Federal Republic of Germany

Druck: Repro-Dienst GmbH, Rempartstr. 11, 7800 Freiburg i. Br.

ISSN 0340-7608

BMPT-FB-T--84-224

DE85 750495

Bundesministerium für Forschung und Technologie

Forschungsbericht T 84-224

Technologische Forschung und Entwicklung

Untersuchungen über Katalysatoren, Selektivitäten  
und Reaktoren bei der Fischer-Tropsch-Synthese

Band 3

von

Prof. Dr. Eckart Blaß  
Dr. Klaus-W. Linneweber

Lehrstuhl A  
für Verfahrenstechnik der  
Technischen Universität München

Dipl.-Ing. Jörg Lenge  
Schering Aktiengesellschaft  
Werk Bergkamen

**NOTICE**  
**PORTIONS OF THIS REPORT ARE ILLEGIBLE.**  
It has been reproduced from the best  
available copy to permit the broadest  
possible availability.

**MASTER**

Werksleiter:  
Dr. Heinz Drescher

Projektleiter:  
Dr. Bodo Groß

Oktober 1984

*zmg*  
**DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED**  
**FOREIGN SALES PROHIBITED**

## Berichtsblatt

Vertrieb und Verkauf m. durch Fachuniversitätszentrum Energie, Physik, Mathematik (an der) Kernforschungszentrum, 7510 F. gegenw. Leopoldshafen 2

<b>1. Berichtszettel</b> BMFT-FB-T 84-224	<b>2. Bezeichnung</b> Schlußbericht	
<b>4. Titel des Berichts</b> Untersuchungen über Katalysatoren, Selektivitäten und Reaktoren bei der Fischer-Tropsch-Synthese. Band 3		
<b>3. Autoren (Name, Vorname)</b> Blaß, Eckart; Linneweber, Klaus-W.; Lenge, Jörg		<b>6. Abschlußzeit des Verfaltes</b> Dezember 1982
<b>8. Durchführende Institution (Name, Adresse)</b>  Lehrstuhl A für Verfahrenstechnik der Technischen Universität München  Schering Aktiengesellschaft Berlin und Bergkamen		<b>7. Veröffentlichungsdatum</b> Oktober 1984
		<b>9. Ber. Nr. Durchführende Institution</b>
		<b>10. Förderungsnummern</b> 03E1135A 03C089
		<b>11. Seitenzahl</b> 178
<b>13. Fundstelle (Name, Adresse)</b>  Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT) Postfach 200706  5300 Bonn 2		<b>12. Lieferpreis</b> 126
		<b>14. Folienzahl</b> 8
		<b>15. Abbildungen</b> 82
<b>16. Zusätzliche Angaben</b> Folgebericht zu BMFT-FB-T 80-033; s.a. BMFT-FB-T 84-222; 84-223		
<b>17. Vorgabe im (Titel, Ort, Datum)</b>		
<b>18. Kurzfassung</b> Ziel der Untersuchungen war die Entwicklung neuer Katalysatoren, die mit hoher Selektivität Olefine bilden, und die Ermittlung des für diese Synthese geeignetsten Reaktortyps.  Im ersten Band wird über Versuche berichtet, hohe C <sub>2/4</sub> -Olefinausbeuten zu erzielen. Mit modifizierten Mn/Fe-Katalysatoren gelingt es, eine C <sub>2/4</sub> -Olefinselektivität von 48 % und eine C <sub>2/4</sub> -Olefinausbeute von 77 g/m <sup>3</sup> (Vn) zu erhalten. Durch Zeolithzusätze läßt sich die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes in einem weiten Bereich variieren und damit den Erfordernissen des Marktes anpassen.  Im zweiten Band wird gezeigt, daß neue Matrixkatalysatoren mit hoher Selektivität lineare Alpha-Olefine mittlerer Kettenlänge bilden. Die resultierende Produktpalette besteht zu 93 % aus unverzweigten Kohlenwasserstoffen mit einem Olefingehalt von 78 %. Die Doppelbindungen sind zu 97 % endständig.  Im dritten Band wird die Eignung unterschiedlicher Flüssigphasereaktoren für die selektive Olefinsynthese untersucht, wobei einem nahezu isothermen Reaktionsablauf große Bedeutung beigemessen wird. Geeignetster Reaktortyp ist die Blasensäule.		
<b>19. Schlagwörter</b> FT-Synthese, CO-Hydrierung, Olefinsynthese, Mn/Fe-Katalysatoren, Matrixkatalysatoren, FT-Zeolith-Katalysatoren, Flüssigphasereaktor, Festbettreaktor, Blasensäulenreaktor, Anfangsselektivität, Sorptionsmessungen, Relevanzbaumanalyse		
<b>20.</b>	<b>21.</b>	<b>22. Preis</b> DM 34,50 + MwSt.

## Document Control Sheet

1. Report No. <b>BMFT-FB-T 84-224</b>	2. Type of Report <b>Final Report</b>	3.
4. Report Title <b>Investigations on catalysts, selectivities and reactor types in Fischer-Tropsch synthesis. Volume 3</b>		
5. Author(s) (Family Name, Fore Name) <b>Blaß, Eckart; Linneweber, Klaus-W.; Lenge, Jörg</b>		6. Report Date <b>December 1982</b>
8. Performing Organization (Name, Address)  <b>Lehrstuhl für Verfahrenstechnik der Universität München</b>  <b>Schering Aktiengesellschaft Berlin und Bergkamen</b>		7. Publication Date <b>October 1984</b>
		9. Originator's Report No.
12. Sponsoring Agency (Name, Address)  <b>Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT)</b>  <b>Postfach 200706</b>  <b>5300 Bonn 2</b>		10. BMFT-Reference No. <b>03E1135A 03C089</b>
		11. No. of Pages <b>178</b>
		13. No. of References <b>126</b>
14. No. of Tables <b>8</b>		15. No. of Figures <b>82</b>
		16. Supplementary Notes <b>Report following BMFT-FB-T 80-033; s.a. BMFT-FB-T 84-222; 84-223</b>
17. Presented at (Title, Place, Date)		
18. Abstract  The investigations were aimed at developing novel catalysts for production of olefins with high selectivities and at finding reactor types most suitable for this synthesis.  The first volume describes attempts to produce high olefin yields. With modified Mn/Fe-catalysts, a C <sub>2/4</sub> -olefin selectivity of 48 % of carbon fed and a C <sub>2/4</sub> -olefin yield of 77 <sup>2/4</sup> g/m <sup>3</sup> syngas can be obtained. Product composition can be varied in a large range by zeolite addition and, therefore, can be fitted to the demands of market.  In the second volume, it is shown that novel matrix catalysts produce with high selectivity linear alpha-olefins with medium-range chain length. The product mixture is composed of 93 % unbranched hydrocarbons with an olefin content of 78 %. Double bonds are located in 97 % in alpha position.  The third volume describes studies on liquid phase reactors suited for selective olefin synthesis, considering the great importance of isothermal reaction conditions. Most suitable is the slurry phase bubble column.		
19. Keywords <b>FT synthesis, CO hydrogenation, olefin synthesis, Mn/Fe-catalysts, matrix catalysts, FT zeolite catalysts, slurry phase reactors, fixed bed reactors, bubble column reactors, starting selectivity, decision tree.</b>		
20.	21.	22. Price <b>DM 34,50</b>

For sale only by Fachinformationzentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2

<b>Inhaltsverzeichnis</b>		<b>Seite</b>
Zusammenfassung		7
1	Einleitung	10
2	Für die FT-Flüssigphase eingesetzte Reaktoren	13
2.1	Historischer Überblick	13
2.2	FT-Flüssigphaseverfahren	14
2.3	Die ersten FT-Flüssigphasereaktionsapparaturen	16
2.4	Festbett-Flüssigphaseverfahren	18
2.4.1	Das Festbettverfahren nach Kölbel/Ackermann	19
2.4.2	Das Duftschmidt-Verfahren	21
2.4.3	Festbettverfahren des U.S. Bureau of Mines	26
2.5	Verfahren mit bewegtem Katalysator	30
2.5.1	Expanded-bed-Verfahren	30
2.5.2	Suspensionskreislaufverfahren	37
2.5.2.1	Schaumverfahren der BASF	37
2.5.2.2	Suspensionsfallrohrreaktor nach Kölbel/Ackermann	39
2.5.2.3	Slurry-phase-Kreislaufreaktor	41
2.5.3	Verfahren mit stationärer Suspension	44
2.5.3.1	Roelen-Reaktor	44
2.5.3.2	Slurry-phase-Verfahren des U.S. Bureau of Mines	46
2.5.3.3	Verfahren des DSIR	48
2.5.3.4	Rheinpreußen-Koppers-Verfahren	51
2.6	Abschließende Betrachtung	54
3	Standardbedingungen	56
3.1	Gliederung der Anforderungsliste	56
3.2	Berechnung von Standardwerten	60
3.3	Zusammenstellung der Auslegungsbedingungen	73
4	Analyse zur Ermittlung denkbarer Reaktorkonzepte	75
4.1	Methodische Vorgehensweise	75
4.2	Einordnung der methodischen Analyse für FT-Flüssigphasereaktoren	78
4.3	Relevanzbaumanalyse	81

5	Übersicht über wichtige, unter Standardbedingungen arbeitende Reaktoren	89
5.1	Einleitende Hinweise	89
5.2	Blasensäulen ohne Flüssigkeitsdurchsatz	90
5.2.1	Der Feststoffgehalt	90
5.2.2	Der Gasgehalt	93
5.2.3	Der Stoffübergang Gas-Flüssig	95
5.2.4	Der Stoffübergang Flüssig-Fest	98
5.2.5	Die Durchmischung der Flüssigphase	99
5.2.6	Die Durchmischung der Gasphase	100
5.2.7	Der Wärmeübergang in Blasensäulen	102
5.2.8	Grundlegende Auslegungsrechnungen unter FT-Standardbedingungen	103
5.2.9	Konstruktionsvarianten	108
5.3	Sumpfreaktor	112
5.3.1	Charakteristik des Sumpfreaktors	112
5.3.2	Der Gasgehalt in Sumpfreaktoren	113
5.3.3	Der Stoffübergang Gas-Flüssig im Sumpfreaktor	114
5.3.4	Die Durchmischung von Gas und Flüssigkeit	115
5.3.5	Auslegungsrechnungen von Sumpfreaktoren unter FT-Bedingungen	116
5.3.6	Konstruktionsvarianten von Sumpfreaktoren	119
5.4	Trickle-Flow-Füllkörpersäulen	122
5.4.1	Charakterisierung des Reaktortyps	122
5.4.2	Phasengehalte und Stoffaustausch Gas-Flüssig in Trickle-Flow-Reaktoren	123
5.4.3	Durchmischung von Gas und Flüssigkeit	125
5.4.4	Trickle-Flow-Reaktoren unter FT-Bedingungen	127
5.5	Rieselrohrreaktor	129
5.5.1	Charakteristik des Reaktors	129
5.5.2	Verfahrenstechnische Daten von Rieselrohrreaktoren	132
5.5.3	Auslegung von Rieselrohrreaktoren für die FT-Flüssigphasesynthese	134
5.6	Sprühkolonnen	136
5.6.1	Kennzeichnung des Reaktortyps	136
5.6.2	Sprühkolonnen als FT-Reaktoren	139
5.7	Blasensäulen mit von außen aufgeprägter Flüssigkeitsströmung	141
5.7.1	Eingrenzung des Problems	141
5.7.2	Der Gasgehalt	142
5.7.3	Der Feststoffgehalt	144
5.7.4	Der Stoffübergang Gas-Flüssig	147
5.7.5	Die Durchmischung von Gas- und Flüssigphase	148
5.7.6	Der Wärmeübergang in Blasensäulen mit Flüssigkeitsströmung	151
5.7.7	Konstruktionsvarianten von Blasensäulen mit von außen induzierter Flüssigkeitsströmung beim Einsatz als FT-Flüssigphasereaktoren	151
5.8	Die Eignung der Reaktortypen für den Reaktionsablauf	157
6	Verzeichnis von Formelzeichen	164
7	Literaturverzeichnis	167