

## 2.5 Verfahren mit bewegtem Katalysator

### 2.5.1 Expanded-bed-Verfahren

Bei diesem vom U. S. Bureau of Mines entwickelten, auch Jiggling-bed- oder Moving-bed-Verfahren genannten Verfahren wird der Katalysator in der Art eines Wirbelbettes gehalten. Durch Verkleinerung der Korngröße des Katalysators und Erhöhung der Ölumlaufgeschwindigkeit wurden Wirbelbetten mit bis zu 50 % Volumenausdehnung gegenüber dem ruhenden Bett erzeugt. Als normale Bettausdehnung wurden 30 % des ruhenden Bettes angestrebt. Der Reaktor und die Anlage des erstmalig betriebenen Expanded-bed-Verfahren entsprachen exakt dem in 2.4.3 beschriebenen Festbettverfahren, so daß auf eine vollständige Verfahrensbeschreibung hier verzichtet werden kann.

Die Einführung des bewegten Bettes hat folgende Vorteile gegenüber dem Festbett /8/:

1. Kein Zusammenbacken der Katalysatorkörner.
2. Bessere Katalysatorausnutzung durch die höhere spezifische Oberfläche des Katalysators, was höheren Umsatz bei sonst gleichen Bedingungen bedeutet.
3. Dadurch für den gleichen Umsatz tiefere, nicht so „scharfe“ Temperaturen möglich.
4. Katalysatorein- und ausschleusung ist erleichtert und auch während des Betriebes möglich.
5. Da der Druckverlust über das bewegte Katalysatorbett innerhalb der angewendeten Grenzen nahezu unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit ist, wird zur Einhaltung einer bestimmten Temperaturdifferenz über das Bett weniger Leistung benötigt als beim fixed bed.

Außerdem schien der Einsatz von CO-reicheren Synthesegasen ( $H_2 : CO \approx 1$ ) möglich, wie sie von moderneren Kohlevergasungsverfahren geliefert würden. Die Konditionierung der Synthesegase durch CO-Konvertierung könnte dann weitgehend entfallen.

Bei dem in der in 2.4.3 beschriebenen Anlage durchgeführten Expanded-bed-Verfahren galten folgende Bedingungen. Der gleiche Reaktor ( $d = 78 \text{ mm}$ ,  $h = 3,2 \text{ m}$ ) ist mit Katalysator der Korngrößenfraktionen von  $1,0$  bis  $2,4 \text{ mm}$  und  $0,35$  bis  $0,84 \text{ mm}$  erprobt worden. Die Höhe des ruhenden Bettes betrug dabei jeweils  $1,2 \text{ m}$  und die des ausgedehnten  $1,6 \text{ m}$ . Bei mit dem Festbett praktisch gleichen Bedingungen (Frischgasstrom, Kreislaufverhältnis,  $\text{CO}/\text{H}_2$ -Verhältnis, Produktmenge) zeigte sich, daß die Temperatur im Reaktor etwas geringer war und die Katalysatorausnutzung besser war (die auf das ruhende Bett bezogene Raumgeschwindigkeit war doppelt so hoch).

Zur Aufrechterhaltung der Bettbewegung war eine Leerrohrgeschwindigkeit des Öls von  $30$  bis  $45 \text{ cm/s}$  erforderlich. Das bedeutete einen Ölkreislaufstrom von  $450$  bis  $570 \text{ l/h}$ . Bei diesen Bedingungen stellte sich eine Temperaturdifferenz von nur  $4$  bis  $6 \text{ K}$  ein.

Das Verhältnis Kreislauf zu Ölproduktion lag dabei bei  $960$  bis  $1\ 200 : 1$ . Eine Verbesserung dieses Verhältnisses läßt sich ohne Schwierigkeiten erreichen durch die Erhöhung des (ruhenden) Bettes und die Vergrößerung der Temperaturdifferenz bei dem gleichen erforderlichen Kreislaufstrom.

Die mit dieser ersten Anlage gemachten Versuche bestätigten die anfangs geschilderten Vorteile, so daß größere Anlagen gebaut worden sind.

Neben einer zweiten  $11\text{-l/d}$ -Anlage wurde eine weitere Anlage mit einer Leistung von rd.  $160 \text{ l/d}$  flüssigen Produkten gebaut. Abb. 2.5.1 zeigt das vereinfachte Verfahrensprinzip.

Es gleicht im wesentlichen dem in Abb. 2.4.5 dargestellten Verfahren, doch ist es um eine  $\text{CO}_2$ -Wäsche für das Kreislaufgas und einen wahlweise durchfahrbaren Bauxit-Reaktor zum Zersetzen sauerstoffhaltiger Verbindungen erweitert.

Der Reaktor selbst hatte einen Innendurchmesser von rd.  $200 \text{ mm}$  und eine Höhe von rd.  $8 \text{ m}$  /10/. Das entspricht einem Reaktorvolumen von rd.  $260 \text{ l}$ . Es sind nur Schmelzkatalysatoren im Korngrößenbereich von  $0,84$  bis  $3,4 \text{ mm}$  eingesetzt worden. Die Höhe des ruhenden Katalysatorbettes lag bei  $2,40 \text{ m}$ .

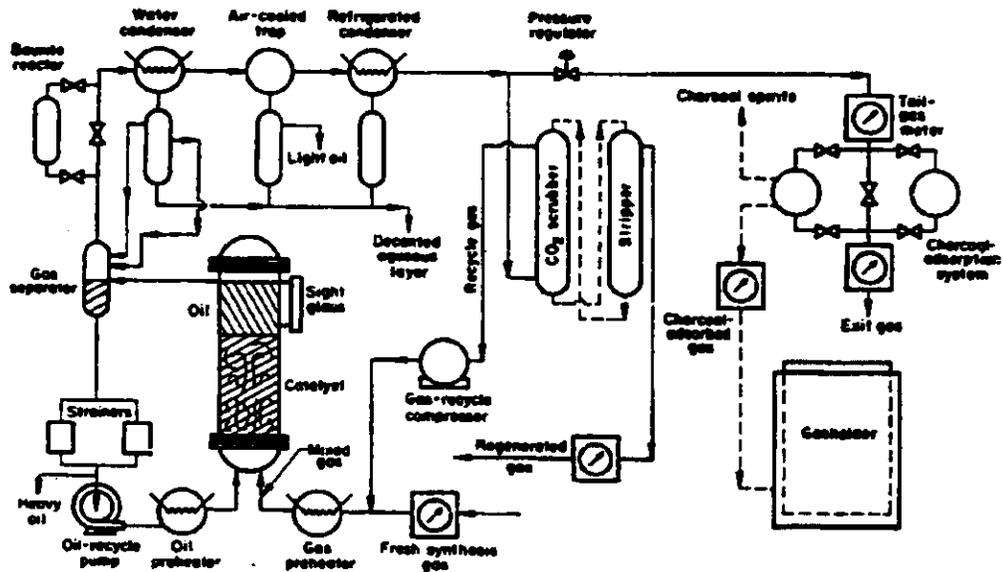


Abb. 2.5.1: Expended-bed-Verfahren des U. S. Bureau of Mines

Als Hauptproblem erwies sich eine fortschreitende Zerkleinerung der Katalysatorkörner zu feinen Partikeln. Der Grund lag in der Anlagerung von in der Reaktion entstandenem Kohlenstoff, der die Katalysatorkörner zersprengte. Diese feinen Partikel wurden mit dem Öl aus dem Reaktor geschwemmt und führten zu Verstopfungen der der Kreislaufpumpe vorgeschalteten Filter. Unter bestimmten Reaktionsbedingungen war die Bildung feinsten Partikel so stark, daß ein Betrieb nur ohne Filter möglich war.

Es zeigte sich, daß die Zerstörung des Katalysators bei Temperaturen ab 270 °C verstärkt auftrat. Außerdem nahm die Katalysatorzerstörung mit zunehmendem CO-Partialdruck zu. Zum Erreichen längerer Katalysatorlebensdauern - 2 bis 3 Monate - mußten die Parameter Druck, Temperatur und  $H_2/CO$ -Verhältnis in gewissen Grenzen gehalten werden.

Folgende grundsätzliche Erkenntnisse und Forderungen wurden ermittelt:

1. Die Temperatur sollte 270 °C nicht überschreiten.
2. Der CO-Partialdruck sollte gering gehalten werden. Das bedeutet die Forderung nach H<sub>2</sub>-reicheren Gasen und widersprach der früher geäußerten Hoffnung auf den Einsatz CO-reicherer Synthesegase.
3. Ein höherer Gesamtdruck (28 zu 21 bar) erlaubt für den gleichen Umsatz tiefere Temperaturen, aber steigert auch den Partialdruck des Kohlenmonoxids.
4. Die CO<sub>2</sub>-Entfernung aus dem Kreislaufgas ermöglicht, den gleichen Gasumsatz bei mäßigen Temperaturen aufrecht zu erhalten.
5. Höhere Gasdurchsätze (Raumgeschwindigkeiten) sind bei gleichem Umsatz nur durch Temperaturerhöhungen möglich.

Die Hauptschwierigkeit beim Wirbelbettverfahren, die Katalysatorzerkleinerung und die daraus resultierenden Folgen, führten dazu, den für die Demonstrationsanlage geplanten Reaktor mit besonderen Einrichtungen zum Zurückhalten der feinen Katalysatorpartikel auszurüsten.

#### Demonstrationsanlage

Ende der 40er, Anfang der 50er Jahre ist in Louisiana, Mo., eine komplette Fischer-Tropsch-Anlage nach dem Expanded-bed-Verfahren gebaut worden /11/. Sie bestand aus einer Kohlevergasung, der erforderlichen Gaskonditionierung, der Synthese und Produktaufarbeitungen. Ihre gefahrene Leistung lag zwischen 8 und 13 m<sup>3</sup>/d an flüssigen Produkten.

In Abb. 2.5.2 ist eine vereinfachte Darstellung des in der Synthese eingesetzten Reaktors zu sehen. Die Reaktorwandung ist mit einer Kalk-Sand-Mischung ausgekleidet. Am Boden des Reaktors befindet sich eine Schüttung aus Stahlkugeln. Die Kugelfüllung ist 30 cm hoch, der Kugeldurchmesser nimmt von oben (9,5 mm) nach unten (76,2 mm) zu. Diese Kugeln haben zwei Aufgaben: zum ersten sollen sie den Katalysator oberhalb des Gaseintrittes halten, zum zweiten sollen sie eine gleichmäßige Gasverteilung bewirken.

Gas und Öl werden gemeinsam in den Reaktor geführt. Im oberen Teil des Reaktors, am Ende des Reaktionsraumes, befindet sich eine haubenförmige Einrichtung zum Zurückhalten zerkleinerten Katalysators.

Der Reaktor hat eine Höhe von 9,4 m; der Innendurchmesser - Durchmesser des Reaktionsteils - beträgt 91 cm. Die Katalysatorfüllung war 4,6 m hoch; ihr Volumen beträgt rd.  $3 \text{ m}^3$ , ihre Masse rd. 6,4 t. Mit einer Betausdehnung von 20 bis 30 % ergibt sich so ein maximales Reaktionsvolumen von rd.  $4 \text{ m}^3$ .

Die Körnung des eingesetzten Katalysators lag zwischen 0,9 und 2,4 mm.

Als Flüssigphase wurde ein schwefelarmes Öl der Siedelage von 260 bis 430 °C eingesetzt.

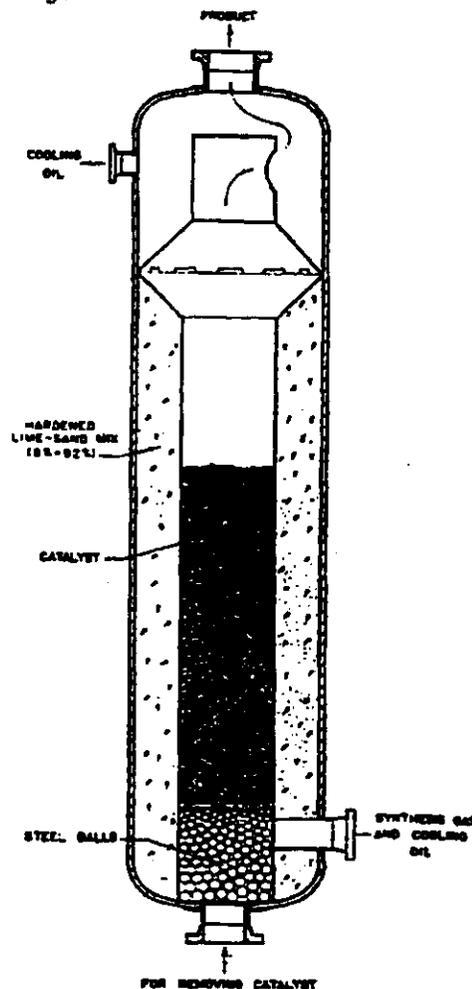


Abb. 2.5.2: Expanded-bed-Reaktor der Demonstrationsanlage des U.S. Bureau of Mines /11/

Die Betriebstemperatur lag zwischen 232 und 274 °C, der Betriebsdruck zwischen 21 und 24,5 bar.

Der Reaktor war für einen Gasstrom von rd. 4 840 m<sup>3</sup>/h (n) ausgelegt. Der Kühlölstrom lag im Bereich von 100 bis 400 m<sup>3</sup>/h.

Vereinfacht beschrieben wurde die Synthese folgendermaßen durchgeführt: Frisches Synthesegas wird zu ungefähr gleichen Teilen mit Kreislaufgas gemischt. In einem besonderen T-Stück wird dieses Gasgemisch mit Kreislauföl gemischt. Dabei lösen sich etwa 50 % des Gases im Öl. Das über Kopf gehende Gas/Produktgemisch wird nach Wärmetausch gegen Synthesegas und durch mehrstufiges Auskondensieren von den verflüssigbaren Produkten befreit. In einer nachgeschalteten CO<sub>2</sub>-Wäsche wird das CO<sub>2</sub> bis auf einen Restgehalt von 2 Vol.-% ausgewaschen. 85 % dieses CO<sub>2</sub>-freien Gases werden als Kreislaufgas benutzt, die restlichen 15 % der C<sub>3+</sub>-Gewinnung zugeführt.

Aus dem Kreislauföl wurde Dampf auf dem Druckniveau von 19 bar gewonnen.

Daten von einem Lauf mit halber Kapazität:

Der Frischgasstrom  $V_n$  betrug 1 670 m<sup>3</sup>/h, das H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis im Frischgas 0,76; das Kreislaufverhältnis 1,63. Bei einem Umsatz von 86 % resultierte eine Ausbeute an C<sub>3+</sub>-Produkten von 154 g/m<sup>3</sup>(n) CO + H<sub>2</sub> im Frischgas. Daraus errechnet sich eine Leistung von 6,2 t/d. Bei dem angewendeten Ölumlafstrom von 115 m<sup>3</sup>/h stellte sich eine Temperaturdifferenz von 15 K ein. Der Druckverlust im Reaktor betrug 2,1 bar.

### **Betriebserfahrungen/Verbesserungen**

Flüssigphase:

Man erwartete, daß die Flüssigphase von Zeit zu Zeit einer Vakuumdestillation zwecks Abtrennung der gebildeten Wachse unterzogen werden müßte. Die Erfahrung zeigte, daß die Wachskonzentration im Öl bis zu einem Wert von 80 % anstieg und dann konstant blieb. Die Eigenschaftsänderungen waren erträglich, so daß eine Aufarbeitung entfallen konnte.

#### Katalysatorzerkleinerung:

Der Katalysator zerbrach zu so kleinen Partikeln, daß er nicht zurückgehalten werden konnte. Der Anfall dieses zerkleinerten Katalysators war so groß, daß die Filter vor der Kreislaufpumpe zu schnell überlastet wurden und verstopften. Zur Aufrechterhaltung des Betriebes war es erforderlich, die Filter auszubauen und auf Suspensionskreislauffahrweise überzugehen. Dabei zeigte sich, daß die Pumpen und Ventile starken Erosionen ausgesetzt wurden. Insbesondere gab es Probleme mit den Dichtungen der Pumpen.

Außerdem traten Absetzerscheinungen z. B. in Wärmetauschern auf, die zum Teil zu Verstopfungen führten.

Die Katalysatorzerkleinerung hat auch Vorteile, weil die Aktivität mit abnehmender Korngröße zunimmt. Es zeigte sich, daß die Aktivität des Katalysators bis zu Feststoffgehalten im umlaufenden Öl von 12 % deutlich zunahm, darüber hinaus blieb sie nahezu unverändert /14/. Andererseits traten bei etwas höheren Feststoffgehalten (15 bis 25 %) so starke Erosionen auf, daß diese Gehalte nicht hingenommen werden konnten.

#### Gasverteilung:

Die Gasverteilung durch die Stahlkugeln erwies sich als ungünstig, weil einerseits die Verteilung des Gases nicht optimal war und andererseits aufgrund der relativ hohen Strömungsgeschwindigkeiten Zerstörungen durch Erosionen auftraten. Gasverteilung und Öleinleitung wurden getrennt. Als Gasverteilungseinrichtung wurde eine gezahnte, nach unten gerichtete Glocke eingesetzt, die oberhalb der Kugelschüttung angebracht war.

#### Öleinleitstelle:

Die Kugelfüllung wurde in ihrer Höhe so weit reduziert, daß sich der Katalysator gerade noch oberhalb des Einleitstutzen befand. Schon bei den relativ geringen Umlaufströmen von  $115 \text{ m}^3/\text{h}$  gerieten die Stahlkugeln in Bewegung und führten zu Zerstörungen.

Wegen der Schwierigkeiten durch die Katalysatorzerkleinerung mußten Temperaturabsenkungen auf Werte unterhalb von 270 °C vorgenommen werden. Das bedeutete zwar auch eine Abnahme der Katalysatoraktivität, verlängerte aber die Standzeit aufgrund der verzögerten Zerkleinerungen um ein Vielfaches.

Weitere Verbesserungen, insbesondere an den Kreislaufpumpen, konnten nicht mehr vorgenommen werden, weil nach Schwierigkeiten in der Gaserzeugung die gesamte Anlage nach nur einem Jahr Betriebszeit Anfang 1953 abgefahren wurde.

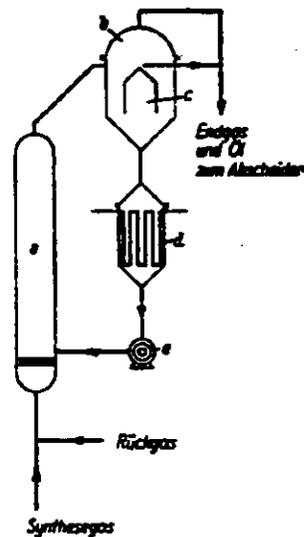
## 2.5.2 Suspensionskreislaufverfahren

In der Literatur sind drei Varianten des Suspensionskreislaufverfahrens bekannt: das Schaumverfahren der BASF, das Verfahren mit dem Fallrohrreaktor nach Kölbel/Ackermann und das Slurry-Phase-Verfahren des U.S. Bureau of Mines. Während es sich bei dem Schaumverfahren der BASF um ein in einer Pilotanlage erprobtes Verfahren handelt, ist der Slurry-Prozeß nur in einer kleineren Technikumsanlage durchgeführt worden. Der Fallrohrreaktor ist im ähnlichen Maßstab entworfen worden.

### 2.5.2.1 Schaumverfahren der BASF

Das Schaumverfahren der BASF wurde während des 2. Weltkrieges in den Jahren von 1940 bis 1943 von Michael bei der BASF in Ludwigshafen entwickelt /12/, /6/. Dabei wird mit einer Suspension gearbeitet, bei der in einer hochsiedenden FT-Ölfraktion bis zur Feinheit von 2 µm zermahlener Katalysator enthalten ist. Diese Suspension wird mittels einer Pumpe im Kreislauf Reaktor - Entgaser - Kühler - Reaktor umgepumpt. Abb. 2.5.3 zeigt das Schema dieses Verfahrens.

Das Synthesegas wird in Form von kleinen Blasen als Schaum in den Reaktionsraum gedrückt. Dazu ist der Schaumofen genannte Reaktor am Boden mit einer Schaumplatte, einer Platte aus mit Glas verschmolzenem Quarzsand der Porenweite 0,15 mm, als Gasverteilungseinrichtung ausgerüstet worden. Die schaumartige Gas/Suspensionsmischung wird



a Schaumofen; b Entgasungstopf; c Absetztopf; d Kreislaufkühler; e Umlaufpumpe für den Sumpf

### Abb. 2.5.3: Schaum-Verfahren der BASF /6/

im Entgasungstopf - einem Behälter mit größerem Durchmesser als der Ofen - getrennt. Die Suspension wird über den Kreislaufkühler geführt, wo durch Dampferzeugung das Öl auf Reaktoreintrittstemperatur abgekühlt wird. Die Kreislaufpumpe fördert die Suspension oberhalb der Schaumplatte in den Reaktor zurück.

Im Absetztopf, der nach oben geschlossen ist und in dem praktisch keine Strömung herrscht, trennt sich der Katalysator vom Öl. Am oberen Ende des Absetztopfes kann so das zusätzlich gebildete, katalysatorfreie Öl abgezogen werden. Zusammen mit dem den Entgasungstopf verlassenden Endgas wird das Öl einem Abscheider zugeführt. Ein Teil des in weiteren Produktgewinnungsstufen aufgearbeiteten Endgases wird als Rück- oder Kreislaufgas dem frischen Synthesegas zugemischt.

Das Verfahren wurde in Reaktoren bis zur Größe von  $1,5 \text{ m}^3$  erprobt. Eine Reaktorhöhe von 8 m entsprach einem Säulendurchmesser von rd.

0,5 m. Der Betriebsdruck lag bei 20 bar, die Temperatur bei 240 bis 250 °C. Bei einem Frischgaseinsatz von 180 m<sup>3</sup>/h (n) und ca. 20maliger Umwälzung des Flüssigkeitsinhaltes des Ofens pro Stunde trat eine Temperaturdifferenz über den Reaktor von 10 K auf.

Bei einem CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis von 1,25 konnten bei einmaligem Durchgang 65 bis 70 % des Synthesegases umgesetzt werden. An C<sub>2+</sub>-Produkten konnten so bis zu etwa 750 kg/d erzeugt werden.

Als betriebsstörend erwiesen sich aus Katalysator und Harz gebildete Anbackungen im oberen Teil des Reaktors und des Entgasungstopfes. Deshalb mußten Maßnahmen vorgesehen werden, die eine regelmäßige Reinigung des Umlauföls bewirkten, oder es mußten die Betriebsbedingungen so geändert werden, daß die Entstehung dieser Harze verhindert wurde.

Wegen der Zerstörung der Anlage durch Kriegseinwirkung und der später nicht mehr erfolgten Wiederinbetriebnahme konnten Methoden zur Beseitigung der Störungen nicht mehr entwickelt werden.

#### 2.5.2.2 Suspensionsfallrohrreaktor nach Kölbel/Ackermann

Der in der Abb. 2.5.4 dargestellte Reaktor ähnelt bis auf das Traggerüst dem in Abb. 2.4.1 dargestellten und in 2.4.1 beschriebenen Festbettfallrohrreaktor.

An Stelle des dabei in stückiger Form verwendeten Katalysators kommt hier "staubfein" zermahlener Katalysator zum Einsatz, der in einer hochsiedenden Fraktion von Kohlenwasserstoffölen suspendiert wird.

Dieser Reaktortyp ist in zwei Größen ausgeführt worden. Die kleinere Version enthielt ungefähr 100 l Öl, in denen 12 kg Katalysator suspendiert waren (120 g/l). Der Synthesegasdurchsatz lag mit 10 m<sup>3</sup>/h (n) in der Größe des Durchsatzes des Festbett-Typs. Die Temperatur lag bei 250 °C, der Druck bei 13 bar. Mit einer Ausbeute von 157 g/m<sup>3</sup> (n) CO und H<sub>2</sub> errechnet sich für den Suspensionsreaktor eine Produktleistung von rd. 38 kg/d. Damit erwies sich der Suspensionsreaktor unter vergleichbaren Bedingungen dem Festbettreaktor überlegen.

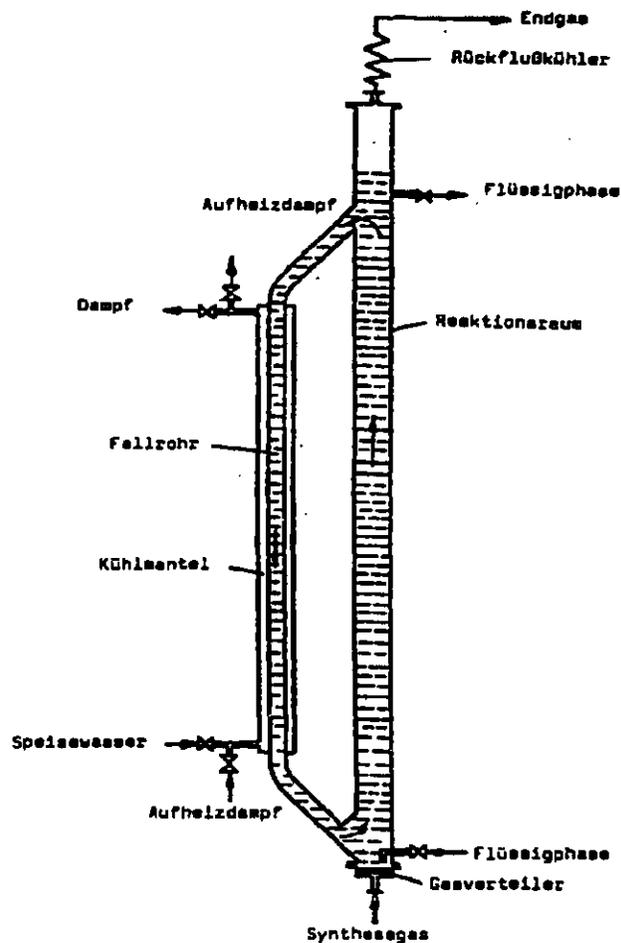


Abb. 2.5.4: Suspensionsfallrohrreaktor nach Kölbl/Ackermann /4/

Der zweite Reaktor ist im großtechnischen Maßstab ausgeführt worden. Seine Höhe betrug 17 m. Er wurde gefüllt mit einer Suspension aus  $13,5 \text{ m}^3$  Öl, in der 2 800 kg Katalysator enthalten waren (207 g/l). Der Synthesedruck lag zwischen 16 und 26 bar, die Temperatur knapp unter  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Der Synthesegasdurchsatz variierte im Bereich von 900 bis  $1\,100 \text{ m}^3/\text{h}$  (n). Ausbeute und Produktzusammensetzung waren nahezu identisch mit denen des kleineren Reaktors. Somit ergibt sich eine Leistung von 3,4 bis 4,1 t/d.

Diese Reaktoren mit umlaufender Suspension bewährten sich im Dauerbetrieb nicht /3/. Schon nach kurzer Zeit wurden Schädigungen des Katalysators festgestellt, die mit dem durch den Kreislauf beeinflussten Lösungsverhalten von Wasser und Kohlendioxid ursächlich in Verbindung gebracht wurden. Die Weiterentwicklung wurde zugunsten des Typs Suspensionsblasensäule eingestellt.

### 2.5.2.3 Slurry-phase-Kreislaufreaktor des U.S. Bureau of Mines

Dieser Slurry-phase-Prozeß ist ungefähr zur gleichen Zeit (um 1950) wie das Expanded-bed-Verfahren entwickelt worden. Es handelt sich um einen Prozeß, der - ähnlich wie bei den Fallrohrreaktoren nach Kölbel/Ackermann - mit einem durch Konvektion, also ohne Kreislaufpumpe, bewirkten Suspensionskreislauf arbeitet.

Der Prozeß ist in einer Versuchsanlage im Technikumsmaßstab durchgeführt worden. Abb. 2.5.5 zeigt das Fließbild der Anlage.

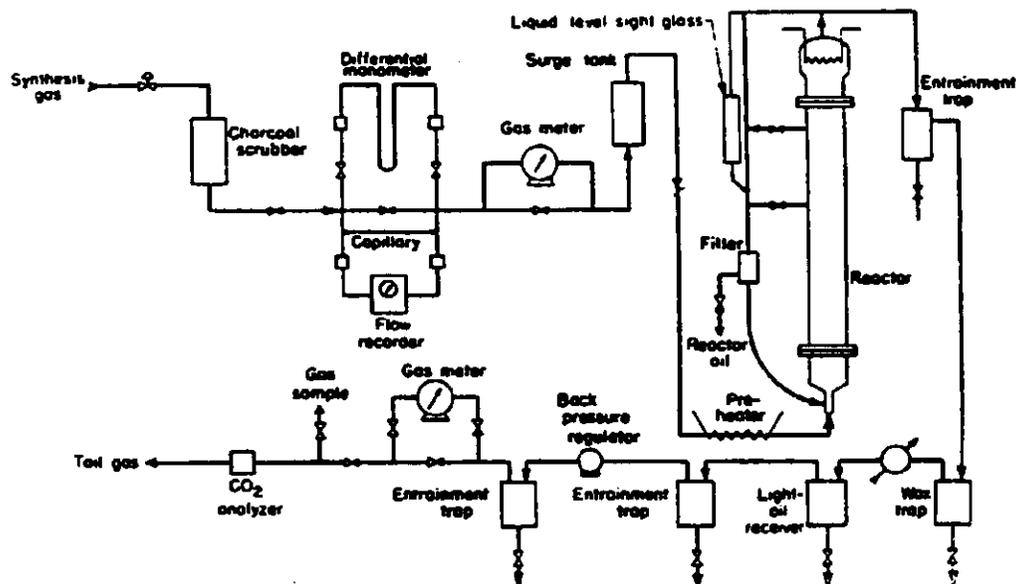


Abb. 2.5.5: Fließbild der Slurry-phase-Kreislaufanlage des U.S. Bureau of Mines /9/

Das Synthesegas wird - nach Passieren der Reinigungs- und Meßeinrichtungen und eines Pufferbehälters - vorgeheizt am Boden des Reaktors zugegeben. Ursprünglich sind poröse Platten als Gasverteiler eingesetzt worden. Wegen des hohen Druckverlustes sind sie später eliminiert worden, wobei keinerlei Unterschied bezüglich der Produktbildung festgestellt werden konnte.

Das den Reaktor am Kopf verlassende Gas wird zum Abtrennen mitgerissener Suspension und der kondensierten Produkte durch verschiedene Abscheider geführt. Über die Druckregelung und verschiedene Meßeinrichtungen verläßt das Gas als Endgas die Anlage.

Der Reaktor ist mit einem Rückflußkühler ausgerüstet, der einen Teil der gasförmigen Produkte und die verdampfte Flüssigphase zurückhält.

Nur ein kleiner Teil der Reaktionswärme wird durch die Kühlung der verdampfenden Flüssigphase abgeführt. Der größere Teil der Reaktionswärme wird in dem Rückführteil, hier vermutlich durch Strahlung, abgegeben.

Eine genauere Darstellung des verwendeten Reaktors und seiner Zusatzeinrichtung zeigt Abb. 2.5.6. Der Reaktor (a) besteht aus einem Rohr mit einem Innendurchmesser von ca. 70 mm und einer Höhe von rd. 3 m. An seinem oberen Ende befindet sich der Reaktorkopf (e) mit dem Rückflußkühler, an seinem unteren Ende sind die Synthesegaszufuhr (h) und die Entleerungsstutzen (q) angebracht. Über zwei Verbindungsleitungen (g) ist die Kreislaufleitung (b) angeschlossen. Über ein poröses Metallfilter (f) wird das katalysatorfreie Produkt (r) entnommen. Über die Rückführleitung (c) fließt die Suspension wieder in den Reaktor. Über die Beschickungsvorlage (p) mit der Druckanzeige (i), der Beschickungsverbindung (l) und der Druckentlastung (o) wird der Reaktor beschickt. Im Abscheider (n) mit der Verbindung zur Produktgewinnung (m) wird mitgerissene Suspension aufgefangen. Die Meßeinrichtung für den Flüssigkeitsstand (d) ist dampfbeheizt. Temperaturmeß- (j) und Suspensionsprobenahmestellen (k) sind ebenfalls vorhanden.

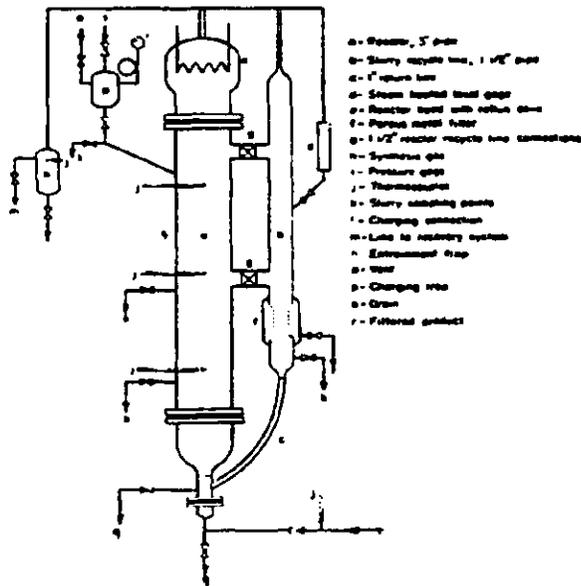


Abb. 2.5.6: Slurry-phase-Reaktor des U.S. Bureau of Mines /13/

Das gesamte System konnte mit 17 l Suspension gefüllt werden, davon betrug der Reaktoranteil 13,5 l.

Bei den Versuchen wurde Katalysator mit Korngrößen kleiner als  $63 \mu\text{m}$  eingesetzt. Die Katalysatorkonzentration lag im Bereich von 300 bis 370 g/l Suspension.

Der Druck wurde im Bereich von rd. 8 bis 18 bar variiert, die Temperatur von 250 bis 275 °C.

Die Raumgeschwindigkeit, bezogen auf das Suspensionsvolumen, lag zwischen  $130$  und  $300 \text{ h}^{-1}$ . Das bedeutet einen Synthesegasstrom in der Größenordnung von 2 bis  $5 \text{ m}^3/\text{h}$  (n). Bei Ausbeuten an  $\text{C}_3+$ -Produkten von  $90 \text{ g}/\text{m}^3$  (n) Synthesegas errechnet sich eine maximale Produktionsleistung von rd. 11 kg/d.

Dieser Kreislaufreaktor ist nicht weiterentwickelt worden. Spätere Versuche wurden in Reaktoren mit stationärer Suspension durchgeführt.

Schwierigkeiten traten bei diesem Reaktor insofern auf, als die Suspendierung sich nicht immer aufrechterhalten ließ. Durch Katalysatorabsetzungen und Kohlenstoffanlagerungen sank der Gasumsatz. Außerdem nahm die Katalysatoraktivität ständig ab.

### 2.5.3 Verfahren mit stationärer Suspension

Verfahren mit stationär im Reaktor angeordneter Suspension sind in Deutschland schon Ende der 30er Jahre untersucht worden. 1940 hat Roelen mit einer Anlage im kleintechnischen Maßstab vor allem chemische Aspekte der FT-Synthese in der flüssigen Phase untersucht. Diese Arbeiten wurden bald eingestellt.

Die von Kölbel/Ackermann während des Krieges begonnenen Arbeiten an diesem Verfahren wurden fortgesetzt und führten Anfang der 50er Jahre zum Bau der halbtechnisch ausgelegten Rheinpreußen-Koppers-Synthese.

In Großbritannien wurde 1949 am Institute of Petroleum mit der experimentellen Untersuchung dieses Slurry-phase-Verfahrens begonnen. Eine Anlage im Pilot-Maßstab wurde bis 1961 betrieben.

#### 2.5.3.1 Roelen-Reaktor

Die von Roelen bei der Ruhrchemie eingesetzte Apparatur ist in Abb. 2.5.7 zu sehen. Der Reaktor bestand aus einem 5 m langen Rohr mit einem Durchmesser zwischen 20 und 30 cm. Sein Volumen lag demzufolge zwischen 160 und 350 l. Zur Temperierung diente ein mit Wasser gefüllter Mantel. Die Reaktionswärme wurde durch eine Dampferzeugung abgeführt. Der elektrische Heizer diente dazu, den Reaktor auf Synthesetemperatur zu bringen. Das Gas wurde ursprünglich durch eine Glas-Fritte am Boden des Reaktors eingeleitet. Später wurde der Gasverteiler weggelassen, da sich keinerlei Unterschied beim Fahren ohne Gasverteiler bemerkbar machte. Die dampfförmigen Produkte wurden durch 2stufiges Kondensieren gewonnen. Zur Aufrechterhaltung des Flüssigkeitsstandes im Reaktor wurde flüssige Phase durch ein Filter am Kopf des Reaktor abgezogen.

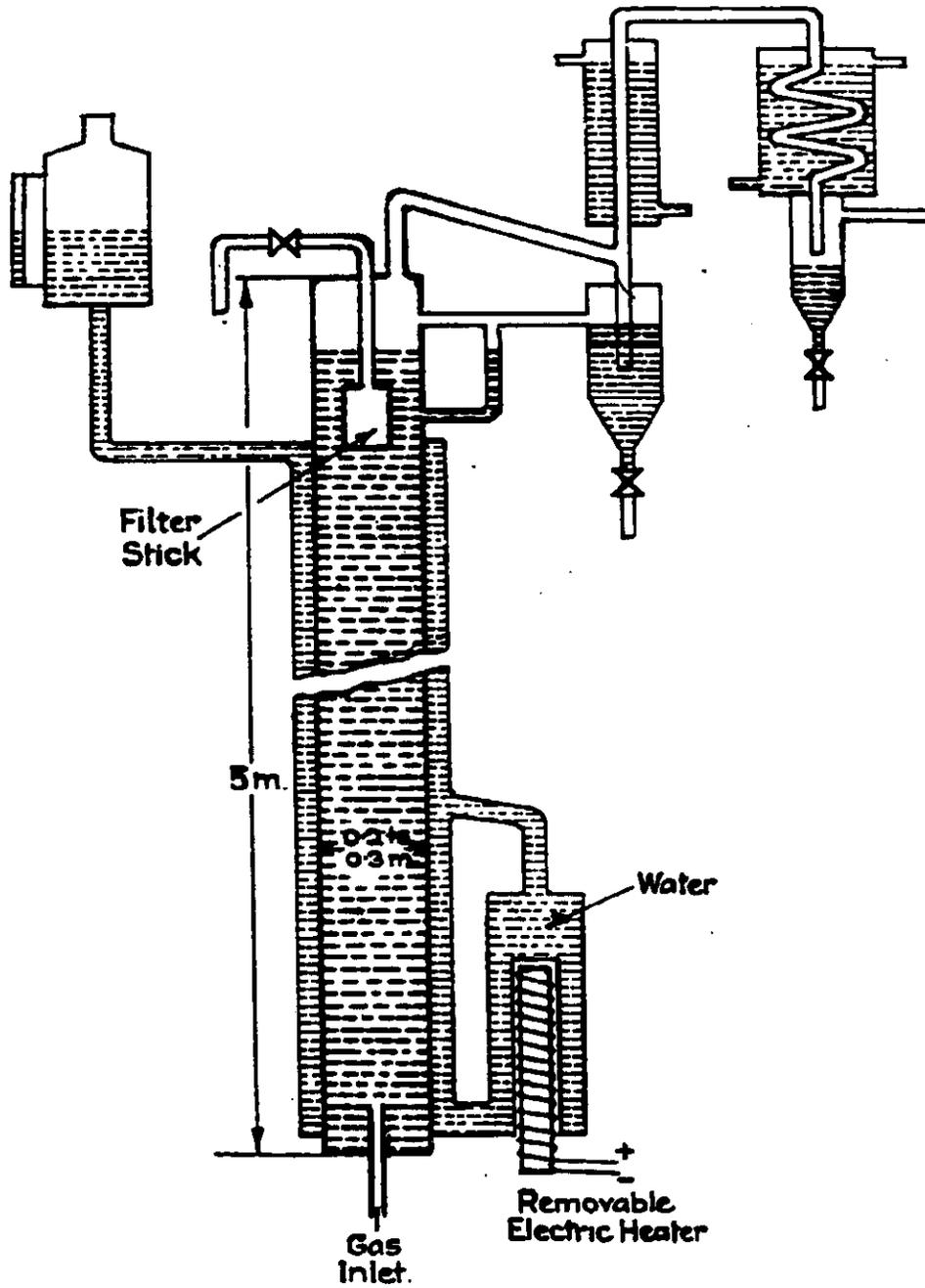


Abb. 2.5.7: Schematische Darstellung des Suspensionsreaktors von Roelen /15/

Der Reaktor wurde teils mit, teils ohne Gaskreislauf gefahren. Der Gaskreislauf wurde bevorzugt, weil er zu einer besseren Katalysatorverteilung und stabileren Suspension beitrug.

Als Besonderheit ist hier nicht mit reinem Synthesegas, also CO und H<sub>2</sub>, gefahren worden, sondern mit Wassergas, das neben CO und N<sub>2</sub> noch CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> enthält. Unter den herrschenden Bedingungen, 240 °C und 11 bar, waren soviel flüssige Produkte entstanden, daß ständig Flüssigphase abgezogen werden mußte, um den Stand im Reaktor konstant zu halten. Aufgrund dieser relativ starken Wachsbildung war von der ursprünglich eingesetzten Flüssigphase nach einiger Zeit nichts mehr im Reaktor vorhanden. Diese Erkenntnis führte dazu, daß später Wachse als Standardflüssigphase eingesetzt wurden.

### 2.5.3.2 Slurry-phase-Verfahren des U.S. Bureau of Mines

Die letzten Versuche mit dem Slurry-phase-Verfahren in den 50er Jahren sind in einem Reaktor mit stationärer Suspension durchgeführt worden. Abb. 2.5.8 zeigt das Fließbild der benutzten Anlage.

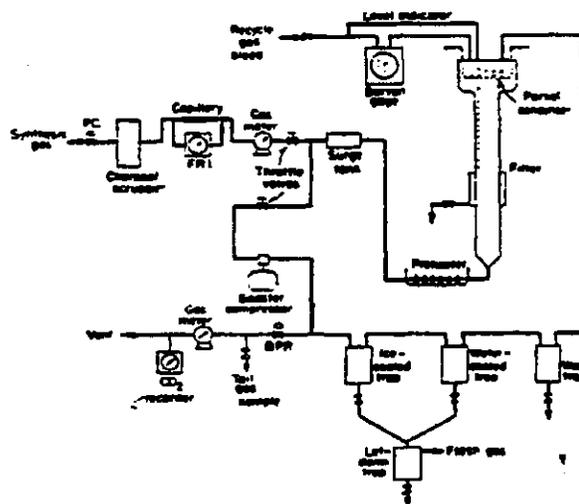


Abb. 2.5.8: Fließbild des Slurry-phase-Verfahrens mit stationärer Suspension des U.S. Bureau of Mines /16/

Das Synthesegas wird - nach Passieren einer Reinigungsstufe, Meß- und Regeleinrichtungen und eines Pufferbehälters - am Boden des Reaktors eingeleitet. Der Bodeneinlaß ist konisch ausgebildet. Wahlweise kann dem Synthesegas Kreislaufgas zugespeist werden. Das frische Synthesegas und das Kreislaufgas werden gemeinsam vor Eintritt in den Reaktor durch einen Vorheizer aufgeheizt. Das den Reaktor verlassende Gas kann nach Durchlaufen der Produktabscheider zum Teil - durch den Kreislaufkompressor auf den erforderlichen Druck gebracht - als Kreislaufgas eingesetzt werden.

Der Reaktor selbst entspricht in seinen Abmessungen dem Reaktionsteil des Slurry-phase-Kreislaufreaktors mit einem Innendurchmesser von ca. 70 mm und einer Höhe von rd. 3 m. Das ergibt ein ungefähres Reaktionsvolumen von 12 l. Geändert worden sind gegenüber der Kreislaufversion - neben dem Wegfallen des Kreislaufteils - der Kopf des Reaktors, die Suspensionsstandmessung und die Ausschleusung der Flüssigphase.

Als wichtigste Änderung ist die Querschnittserweiterung des Reaktorkopfes zu sehen. Er ist jetzt so geräumig geworden, daß durch Absenken der Strömungsgeschwindigkeit keine Suspension mehr in die Produktgasleitung mitgerissen wird; das vorher benötigte Suspensionsabscheidegerät konnte entfallen. Außerdem wurde dadurch Raum geschaffen zum Zerstören/Rückhalten des durch die Blasenströmung entstehenden Schaumes und zum Puffern des auszuschleusenden Überschußöls. Der Rückflußkühler im Kopf wurde behalten.

Die Flüssigphase wird durch ein in den Reaktor eingeschweißtes poröses Rohrstück periodisch abgezogen. So wird die reine Flüssigkeit abgeführt, der Katalysator bleibt im Reaktor. Zur Aufrechterhaltung des Druckes ist dieses Rohrstück mit einem Mantel versehen worden.

Während früher ein beheiztes Schauglas zur Standanzeige benutzt worden ist, wird jetzt der Flüssigkeitsstand durch eine Diffe-

renzdruckmessung zwischen Kreislaufgas und einem in der Suspension befindlichen Tauchrohr angezeigt. Die Wärmeabfuhr erfolgt nur zum kleineren Teil durch den Rückflußkondensator, der Hauptanteil der Reaktionswärme wird bei dieser Versuchsanlage vermutlich durch Abstrahlung von der Reaktorwandung abgeführt.

Es wurden Raugeschwindigkeiten gefahren im Bereich von 200 bis  $500 \text{ h}^{-1}$ , was einen ungefähren Synthesegaseintrittsstrom von 2,5 bis  $6 \text{ m}^3/\text{h}$  (n) bedeutet. Der Druck lag bei 21 bar, die Temperatur wurde von 220 bis 260 °C geändert. Die Angabe der Produktleistung entfällt, weil mit einem besonderen Katalysator - zur vermehrten Bildung sauerstoffhaltiger Produkte - gearbeitet wurde.

Auch hier war eine stetig stattfindende Katalysatorzerkleinerung zu beobachten, die nicht auf mechanischen Abbau, sondern auf Zerkleinerungen durch die Sprengwirkung angelagerten Kohlenstoffs zurückzuführen war. Von den bei Versuchsbeginn eingesetzten Katalysatorkörnern - gerade kleiner als  $60 \mu\text{m}$  - waren nach einiger Zeit nur noch wenige größer als  $1 \mu\text{m}$ .

Sonstige Nachteile, den Reaktor selbst betreffend, sind nicht bekannt.

### 2.5.3.3 Verfahren des DSIR

Ab 1949 wurde in England vom Department of Scientific and Industrial Research (DSIR) in der Fuel Research Station, Greenwich am Flüssigphaseverfahren gearbeitet. Man beschränkt dabei nur den Weg der Blasensäule mit stationär angeordneter Suspension.

Die ersten Versuche wurden durchgeführt in einem elektrisch beheizten Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 5 cm und einer Höhe von 120 cm ( $V = 2,4 \text{ l}$ ) /17/. Es wurde normalerweise mit Füllmengen zwischen 0,5 und 1,5 l Suspension gearbeitet. Die Katalysatorkonzentration lag zwischen 200 und 500 g/l Suspension.

Die Korngröße des Katalysators war gerade kleiner als 90  $\mu\text{m}$ .

Der maximale Gasdurchsatz zur Aufrechterhaltung einer gleichmäßigen Suspension betrug unter Reaktionsbedingungen 50 l/h. Bei einem Betriebsdruck von 21 bar und Temperaturen von 265 °C bedeutete das einen Mindesteinsatzgasstrom in den Reaktor von 500 bis 600 l/h (n). Bei Raugeschwindigkeiten von 100 bis 200  $\text{h}^{-1}$ , bezogen auf das Reaktionsvolumen, errechnet sich ein Synthesefrischgaseinsatz in der Größenordnung von 200 bis 450 l/h (n). Bei der deshalb erforderlichen Kreislauffahrweise wurde mit einem Verhältnis Kreislaufgas/Frischgas von 2 und größer gearbeitet.

In dieser kleinen Anlage sind Vergleichsversuche zu verschiedenen Gasphasenverfahren durchgeführt worden. Dabei erwies sich das Flüssigphasenverfahren den Gasverfahren bezüglich der Selektivität und Flexibilität überlegen.

Deshalb wurde eine Pilot-Anlage gebaut, die bis Mitte 1961 im Warren Spring Laboratory betrieben worden ist /18/. Diese Anlage bestand aus einer Synthesegaserzeugung durch Kohlevergasung einschließlich Gasreinigung, der Synthese und der Produktaufarbeitung.

Sie wurde für einen Durchsatz von 70  $\text{m}^3/\text{h}$  (n) Synthesegas und eine Produktion von 350 bis 450 l/d Flüssigprodukte ausgelegt. Der Reaktor bestand aus einem Rohr mit einem Innendurchmesser von rd. 25 cm und einer Länge von ca. 9 m. Die Reaktionsraumgrenzhöhe lag bei ca. 6,5 m. Die Kühleinrichtung im Reaktor bestand aus einem Bündel von vier Rohren mit einem Innendurchmesser von rd. 25 mm. Der freie Reaktionsraum betrug so rd. 270 l. Die Reaktionswärme wurde durch die Verdampfung von Druckwasser in den Rohren abgeführt. Dampf und Wasser wurden in einer Dampftrommel oberhalb der Reaktionszone getrennt. Das "kalte" Wasser lief einem unterhalb des Reaktors befindlichen Wasservorheizer zu, von dem es in das untere Ende des Rohrbündels aufstieg (Thermosyphonkreislauf). Oberhalb der Kopfverteilung der

Kühlrohre war eine aus spiralförmigem Blech bestehende Einrichtung zum Zurückhalten und Zerstören des Schaumes angeordnet. Darüber, leicht unterhalb des Gasauslasses, war ein Demister angebracht. Er bestand aus einem Paket kegelförmiger Stahlflechtle mit einer Maschenweite von 90  $\mu\text{m}$ .

Das Gas wurde mit Hilfe einer einzelnen Düse mit einer Bohrung von 19 mm verteilt. Die Düse war in einem einfachen Kugelrückschlagventil eingebaut. Es wurde ohne Gaskreislauf gefahren.

Die Höhe des Suspensionsstandes im Reaktor wurde mit Hilfe einer radioaktiven Dichtemessung bestimmt.

Das Halten des Flüssigphasenstandes war hier nur durch den Abzug von Suspension möglich. Die anfallende Menge an hochsiedenden Produkten war so hoch, daß ein Abziehen von Flüssigphase durch Filter nicht genügte. Deshalb mußten besondere Vorrichtungen zum Trennen von Flüssigkeit und Katalysator und Wiedereinschleusen des Katalysators in den Reaktor vorgesehen werden.

Die üblichen Betriebsbedingungen lagen bei einem Druck von ca. 11 bar und einer Temperatur von 260 bis 280 °C. Bei Raumgeschwindigkeiten im Bereich von 200  $\text{h}^{-1}$  und einem Suspensionsvolumen von rd. 320 l ergaben sich Synthesegasdurchsätze von rd. 65  $\text{m}^3/\text{h}$  (n). Es wurden Ausbeuten an  $\text{C}_{5+}$ -Produkten von im Durchschnitt ca. 85  $\text{g}/\text{m}^3$  (n) Einsatzgas erzielt. Damit lag die Produktion bei 130 kg/d.

#### **Betriebserfahrungen:**

Das hier eingesetzte CO-reiche Gas führte kontinuierlich zur Kohlenstoffbildung und dadurch zur Zerkleinerung des Katalysators. Das führt zu Schwierigkeiten bei der Abtrennung der feinen Partikel aus der ausgeschleusten Suspension. Sedimentation nur aufgrund der Erdbeschleunigung ist wegen des großen Zeitaufwandes nur sehr bedingt möglich. Durch den Einsatz von Geräten zur beschleunigten Sedimentation konnten diese Probleme überwunden werden. Mit diesen Hilfen war es möglich, den Reaktor in Perioden von 400 bis 500 h zu betreiben. Dabei mußte zur Aufrechterhaltung

des Gasumsatzes die Temperatur allmählich bis auf 275 °C angehoben werden. Nach diesem Stadium wurde der Gehalt an freiem Kohlenstoff so hoch, daß die Zähigkeit der Suspension stark zunahm und den Stofftransport stark verschlechterte. Nach weiterer Betriebszeit gelierte der gesamte Inhalt des Reaktors, so daß der Betriebs abgebrochen werden mußte.

Unter dem Aspekt der mechanischen Funktionsweise sowie der Beherrschung der Wärmeabfuhr arbeitete die Anlage voll befriedigend.

#### 2.5.3.4 Rheinpreußen-Koppers-Verfahren

Dieses Verfahren ist das überhaupt im größten Maßstab angewendete Verfahren. Nach der Erprobung des Verfahrenprinzips Blasensäule mit stationärer Suspension in einem Laborreaktor mit nur 6 l wirksamen Reaktionsraum (Volumen der Suspension einschließlich Volumen des enthaltenen Gases), wurde Anfang der 50er Jahre eine Demonstrationsanlage mit einem Reaktor von 10 m<sup>3</sup> Reaktionsraum gebaut. Abb. 2.5.9 zeigt das vereinfachte Fließbild der halbtechnischen Anlage.

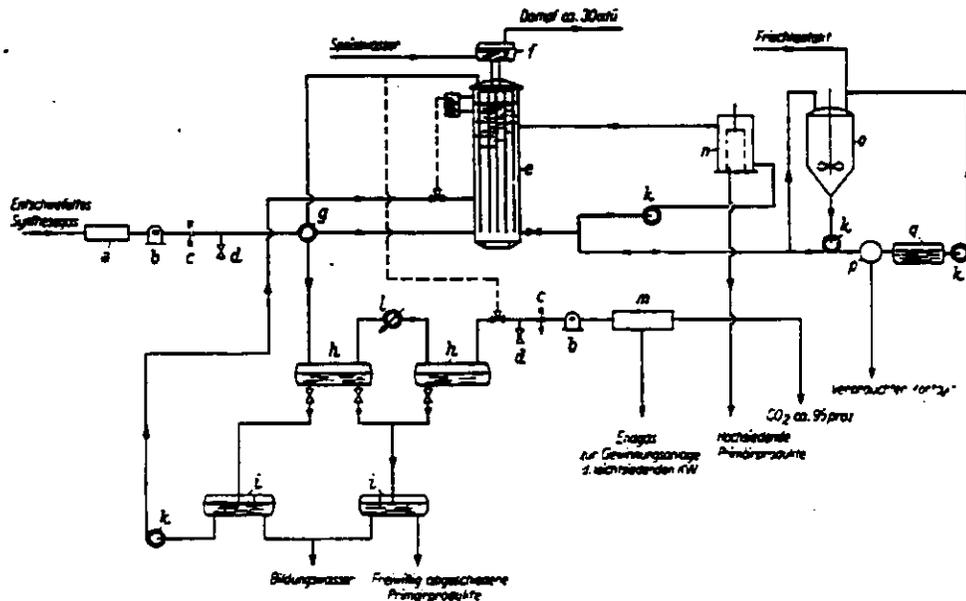


Abb. 2.5.9: Fließbild der halbtechnischen Anlage des Rheinpreußen-Koppers-Verfahrens /19/

Das Synthesegas wird nach Wärmetausch mit dem Produktgas dem "Ofen" genannten Reaktor vom Boden zugeführt. Der Reaktor wird ohne Gaskreislauf betrieben. Das den Ofen verlassende Gas wird zur Gewinnung der kondensierbaren Anteile mehrstufig abgekühlt. In einer  $\text{CO}_2$ -Reinigungsanlage wird das Endgas von  $\text{CO}_2$  befreit und der Gewinnungsanlage für die  $\text{C}_{2+}$ -Produkte zugeführt.

Der Reaktor, dessen genauere Abmessungen nicht veröffentlicht worden sind, besteht aus einem zylindrischen Druckbehälter mit einem Höhe/Durchmesser-Verhältnis von 6:1 /6/. Am Kopf des Reaktors sind Kühlrohre eingehängt, die von Druckwasser durchflossen werden und durch Bildung von Dampf die Reaktionswärme abführen. Es sind ummantelte Rohre, deren Zentralrohre am unteren Ende offen sind. Durch diese Zentralrohre, deren gemeinsames Sammelrohr unterhalb des Wasserstandes in der Dampftrommel endet, strömt Wasser nach unten und dann in den Mantel. Hier verdampft es teilweise und steigt aufgrund der Thermosyphonwirkung in den Gasraum der Dampftrommel.

Bei einer Fahrweise, bei der aufgrund geringerer Bildung von flüssiger Phase der Suspensionsstand sinkt, wird, von einem Schwimmerstandregler gesteuert, höhersiedendes Produkt nachgepumpt. Steigt wegen verstärkter Bildung flüssiger Phase der Flüssigkeitsstand im Reaktor, wird am Boden des Reaktors Suspension entnommen und über einen Druckfilter im Kreislauf wieder in den Reaktor gepumpt. Der gefilterte Anteil der Suspension wird als katalysatorfreies Produkt entnommen.

Im Anmischbehälter wird der Katalysator suspendiert; die Suspension wird am Boden des Reaktors zugepumpt. Dies erfolgt nicht nur zur erstmaligen Füllung des Reaktors. Während des Betriebes kann auch ständig Suspension mit verbrauchtem Katalysator entnommen werden. In einer Zentrifuge wird der Katalysator abgetrennt, die flüssige Phase wird als Anmischöl verwendet und, mit frischem Katalysator beladen, wieder in den Reaktor gepumpt.

Die Suspension im Reaktor hatte einen Katalysatorgehalt zwischen 5 und 15 Massen-%. Die Korngröße lag zwischen 5 und 50  $\mu\text{m}$ .

Ein entscheidendes Problem war, für eine gleichmäßige Gasverteilung im gesamten Reaktionsraum zu sorgen. Um die Nachteile der Ölkreislaufverfahren auszuschließen, durfte sich dabei keine Flüssigkeitskreislaufströmung ausbilden. Durch den Einbau geeigneter Einbauten ist dies gelungen /20/. Allerdings geht nicht klar hervor, welche Version zur Anwendung gekommen ist. Es zeigte sich, daß dadurch im Großreaktor bezüglich Umsatz und Ausbeute die gleichen Ergebnisse wie im Laborreaktor erzielt worden sind (vergl. Tab. 2.5.1). Mit den angegebenen Werten läßt sich eine Produktionsleistung von ca. 9 t/d an  $\text{C}_{3+}$ -Produkten abschätzen.

Die Anlage wurde nur für vergleichsweise kurze Zeit betrieben; nähere Betriebserfahrungen sind nicht bekannt.

Tab. 2.5.1: Betriebsdaten und Ergebnisse der Flüssigphase-synthese nach dem Rheinpreußen-Koppers-Verfahren /11/

a) halbtechnische Anlage; b) Laboratoriensofen

	a	b
Wirksamer Reaktionsraum (Volumen Suspension einschl. dispergiertem Gas) [l]	10000	6
Katalysator [kg Fe]	880	0,4
Synthesegas-Druck [at]	12	11
Synthesegas [Vol.-Verh. CO : H <sub>2</sub> ]	1,5	1,5
Synthesegas-Menge [Nm <sup>3</sup> /h]	2700	1,3
Lineare Geschwindigkeit des komprimierten Gases bei Betriebstemperatur, bezog. auf den freien Reaktorquerschnitt [cm/s]	9,5	3,5
Angewandtes CO + H <sub>2</sub> insgesamt [Nm <sup>3</sup> /h]	2300	1,1
pro m <sup>3</sup> Reaktionsraum [Nm <sup>3</sup> /h]	230	183
pro kg Fe [Nm <sup>3</sup> /h]	2,6	2,45
Mittlere Synthesetemperatur °C	268	266
CO-Umsatz %	91	90
CO + H <sub>2</sub> -Umsatz %	89	88
Syntheseprodukte, bezog. auf eingesetztes CO + H <sub>2</sub>		
Kohlenwasserstoffe C <sub>1</sub> [g/Nm <sup>3</sup> ]	178	176
C <sub>1</sub> + C <sub>2</sub> [g/Nm <sup>3</sup> ]	12	11
C <sub>3</sub> [g/Nm <sup>3</sup> ]	166	165
O-haltige Produkte im Synthesewasser [g/Nm <sup>3</sup> ]	3	2
Kammelt-Ausbeute an Produkten C <sub>3</sub> *, incl. O-Produkten in 24 h [kg/m <sup>3</sup> Reakt.-Raum]	930	740