

2.6 Abschließende Betrachtung

Über einige Verfahren und Reaktoren lagen zum Teil weitgehende Informationen vor. So ist beispielsweise beim Expanded-bed-Verfahren des U.S. Bureau of Mines sogar von bis ins konstruktive Detail gehenden Einzelheiten berichtet worden, während bei anderen Verfahren nur recht grobe Angaben zur Verfügung standen. So läßt sich zusammenfassend auch nur eine relativ allgemein gehaltene Beurteilung geben.

Grundsätzlich sind alle Flüssigkeitskreislaufverfahren mit dem Nachteil behaftet, daß mit dem Kreislauföl unter Umständen erhebliche Mengen an gelöstem CO_2 und H_2O zurückgeführt werden /6/. Von den Reaktionsbedingungen abhängig, kann so viel gelöst sein, daß beim Zusammentreffen mit dem Synthesegas die CO_2 - bzw. H_2O -Anteile in beiden Phasen einer schon teilweise abgelaufenen Reaktion entsprechen. Geringere Gasumsätze und schnellere Katalysatorschädigungen können die Folge sein. Hier könnte eine Zwischenentspannung der umlaufenden Phase Abhilfe schaffen, doch würde das einen nicht unerheblichen Aufwand bedeuten.

Bleibt man bei den praktizierten Kreislaufverfahren, so traten bei allen Verfahren mit Suspensionskreisläufen zum Teil erhebliche Schwierigkeiten bzw. Störungen auf. Beim Schaumverfahren waren es Katalysator/Harz-Anbackungen, beim Kreislauf-slurry-Prozeß des U.S. Bureau of Mines traten Suspensionsentmischungen auf, beim zum Suspensionskreislaufverfahren entarteten Expanded-bed-Prozeß bereiteten vor allem Erosionen die größten Probleme. Über den Suspensionsfallrohrreaktor von Kölbel/Ackermann lagen diesbezüglich keine Erfahrungen vor.

Der Expanded-bed-Prozeß führt wegen der unaufhaltsam stattfindenden Katalysatorzerkleinerung zum Suspensionskreislauf und den damit verbundenen Schwierigkeiten.

Bei den Festbett-Prozessen sind vom Fallrohrreaktor nach Kölbel/Ackermann keine diesbezüglichen Daten bekannt.

Das Verfahren des U.S. Bureau of Mines konnte wegen des Zusammenbackens des Katalysatorbettes nur mit massiven Drehspänen als Katalysatoren weitgehend störungsfrei arbeiten, doch gab es wegen anderer Produktzusammensetzungen Probleme durch Verarmen der Flüssigphase an Hochsiedern.

Über das Duftschmidt-Verfahren liegen praktisch keine Daten über die gemachten Betriebserfahrungen vor, insbesondere nicht darüber, ob es zu den bei anderen Festbettverfahren beobachteten Zusammenbackungen kam. Da der Bau einer Großanlage vorgesehen war, ist zu vermuten, daß der Betrieb bei den angewendeten Bedingungen zufriedenstellend verlief. Problematisch bleibt die Kopplung von Druck, Temperatur und Flüssigphasenzusammensetzung.

Alles in allem scheint der Typ Blasensäulenreaktor mit stationärer Suspension am meisten für die Durchführung der FT-Synthese in der flüssigen Phase geeignet zu sein. Das scheint durch den als erfolgreich bezeichneten Betrieb der Rheinpreußen-Koppers-Demonstrationsanlage Bestätigung zu finden, wenngleich aufgrund der nur kurzen Betriebszeit und aus Gründen des Wahrens von Know-how keine Angaben über die vorliegenden Erfahrungen gemacht wurden.

Die wesentlich ausführlicheren Angaben über den DSIR-Reaktor scheinen dies auch zu bestätigen. Die dort geschilderten Schwierigkeiten durch das Anreichern der Flüssigphase mit freiem Kohlenstoff hängen von den jeweiligen Betriebsbedingungen ab und sind gegebenenfalls nicht zu umgehen. Unter diesen Bedingungen treten solche Probleme auch bei den anderen Reaktortypen auf, wo sie aber bedeutend eher zu einer unzulässigen Betriebsbeeinträchtigung führen würden.

3 Standardbedingungen

3.1 Gliederung der Anforderungsliste

Die Darstellung im vorangehenden Kapitel liefert Informationen über Prozeßbedingungen bei den bislang betriebenen FT-Anlagen. Für den Vergleich von Reaktortypen als Ziel dieser Untersuchung ist es unerlässlich, jene Bedingungen so zu vereinheitlichen, daß ein direkter Vergleich der verschiedenen denkbaren Bauformen von FT-Reaktoren möglich wird. Zudem mangelt es bei den meisten der vorangehend zitierten Arbeiten an Informationen über exakte, für verfahrenstechnische Auslegungsrechnungen benötigte physikalische Daten, sowohl über Stoffeigenschaften als auch über Betriebsbedingungen. Dieses Kapitel dient dazu, zum einen bekannte FT-Prozeßbedingungen zu standardisieren, zum anderen vernünftige, praxisrelevante Daten dort vorzugeben und aus verbalen Informationen zu extrahieren, wo sie zur verfahrenstechnischen Berechnung von FT-Reaktoren benötigt werden.

Im Rahmen einer streng geordneten Vorgehensweise werden in der nachfolgenden Betrachtung zunächst alle Prozeßvorgaben aufgelistet. Eine solche - unreflektierte - Aufzählung wird auch als "ATTRIBUTE-LISTING" bezeichnet /21/. Sodann erfolgt die Gliederung der Vorgaben, wobei ein Gliederungskriterium die Unterteilung in quantitative und qualitative Aussage ist. Quantifizierbare Vorgaben dienen der Berechnung von Standardwerten für FT-Flüssigphasereaktoren. Aus qualitativen Vorgaben können Standardbedingungen nur verbal abgeleitet werden. Die damit angedeutete Vorgehensweise in diesem Kapitel ist in Abb. 3.1.1 schematisiert dargestellt.

Da die Unterteilung in quantitative und qualitative Vorgaben ein sehr grobes Gliederungsraster darstellt, werden ihm weitere überlagert. In Tab. 3.1.1 erfolgt die spaltenweise Einteilung von Vorgaben nach Prozeßschritten geordnet. Jene Schritte sind im folgenden Kapitel beschrieben. Die zeilenweise Gliederung erfolgt danach, ob die Randbedingungen durch die physikalischen Eigenschaften der beteiligten Stoffe oder durch Betriebs- und Konstruktionsdaten vorgegeben werden.

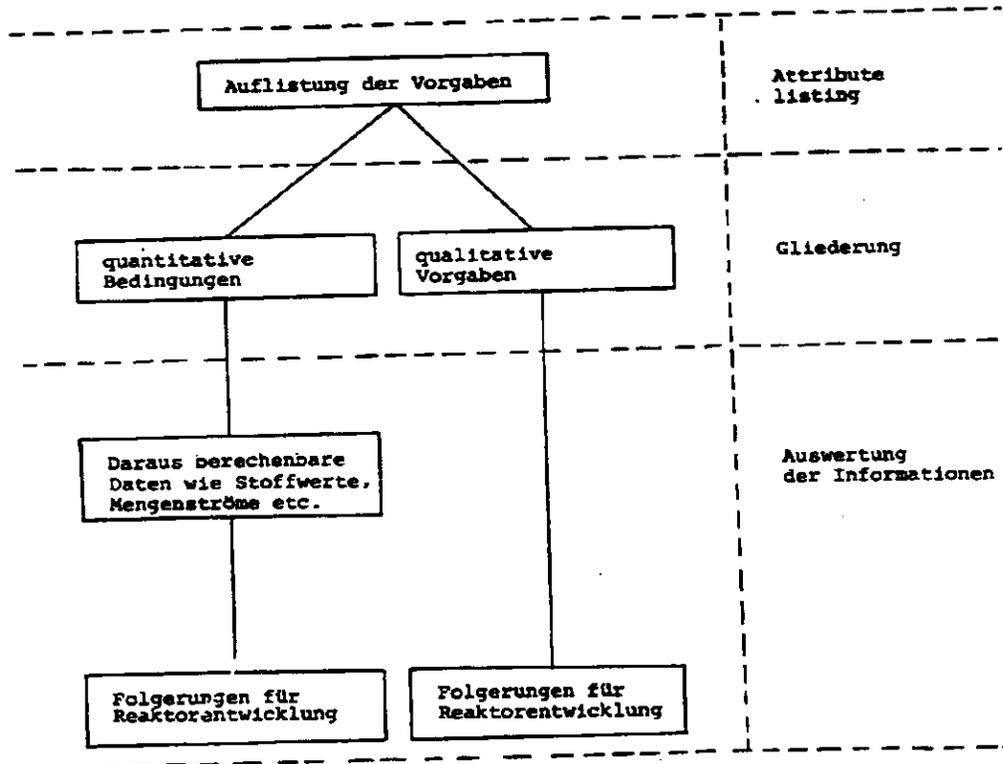


Abb. 3.1.1: Vorgehensweise bei der Erarbeitung von Standardbedingungen

Bei der nachfolgenden Verarbeitung der Vorgaben aus Tab. 3.1.1 werden zunächst die qualitativen Informationen betrachtet - durch eingeklammerte Ordnungszahlen gekennzeichnet:

Die Bedingung, den Reaktionsumsatz auf Werten über 0,8 zu halten, resultiert aus den üblichen Wirtschaftlichkeitsüberlegungen. Sie ist im vorliegenden Fall besonders bedeutungsvoll, denn zum einen ist das Edukt - das Synthesegas - bereits sehr wertvoll /22/ - und das weitgehend unabhängig von seiner Herstellung -, zum anderen sind die Syntheseprodukte Rohstoffe, deren Verkaufswert marktorientiert ist und deshalb unabhängig vom Aufwand des Herstellungsverfahrens

Tab. 3.1.1.: Auflistung der Vorgaben für die FT-Reaktorkonzeptionen (ΔH_R = Reaktionsenthalpie)

Stoffliche Vorgaben	Eckdaten	Stoffübergang der Edukte von Gas in Flüssigkeit	Stofftransport der Edukte in Flüssigkeit	Diffusion der Edukte an Katalysatoroberfläche, Nebenreaktionen	Reaktion	Diffusion d. Produkte an Katalysatoroberfläche, Nebenreaktionen	Stofftransport der Produkte in Flüssigkeit	Stoffübergang der Produkte von Flüssigkeit in Gas	Produkttransport
	Zusammensetzung Eduktgas	Zusammensetzung Flüssigphase	Zusammensetzung Flüssigphase	Zusammensetzung Flüssigphase Stoichiometrie ΔH_R Umsatz z.B. Reaktionsordnung Hohe Selektivität	Katalysatorleistung Katalysatormenge Stoichiometrie ΔH_R Umsatz z.B. Reaktionsordnung Hohe Selektivität	Zusammensetzung Flüssigphase Stoichiometrie ΔH_R Umsatz z.B. Reaktionsordnung Hohe Selektivität	Zusammensetzung Flüssigphase	Zusammensetzung Flüssigphase	Zusammensetzung Produktgas
Betriebl. und konstruktionsbedingte Vorgaben	Druck und Temperatur des Eduktgases (aus Kohleverbrennung) Keine Kreisgasführung Teilzeitbetrieb möglich			Katalysator homogen verteilt Geringe mechanische Belastung des Solids Isothermie Vernachlässigung der Flüssigkeit Axielles Reaktionsprofil	Druck, Temperatur (Reaktionsbedingungen) Katalysator homogen verteilt Geringe mechanische Belastung des Solids Isothermie Vernachlässigung der Flüssigkeit Axielles Reaktionsprofil	Katalysator homogen verteilt Geringe mechanische Belastung des Solids Isothermie Vernachlässigung der Flüssigkeit Axielles Reaktionsprofil			Keine Kreisgasführung

VERTEILUNG DER GASPASE IM REAKTOR

festgelegt werden muß. Bekanntlich steht die Herstellung durch die FT-Synthese in Konkurrenz zur bislang weit wirtschaftlicheren petrochemischen Darstellung der Produkte.

Die Möglichkeit, den Umsatz ausschließlich durch Umwälzen des Eduktes und Abtrennung der Produkte zu steigern, ist sehr aufwendig, da Edukt und Produkte gasförmig anfallen. Ohne Produktabtrennung wird beim Gaskreislauf die Olefinausbeute durch verstärkte Hydrierung vermindert. Die Verfahren der notwendigen Gastrennung sind so energie- und investitionsintensiv, daß von vornherein davon auszugehen ist, daß der geforderte Umsatz mit einem Gasdurchlauf zu erzielen ist.

Bei den nachfolgenden Betrachtungen zur Stöchiometrie wird vereinfachend mit einem einhundertprozentigen Umsatz gerechnet. Die Apparateauslegung auf dieser Basis enthält damit einen Sicherheitszuschlag.

Neben der Forderung nach hohem Umsatz steht eine solche nach großer Selektivität in bezug auf kurzkettige Olefine. Der FT-Prozeß als Folge labiler chemischer Zustände /23/ bietet verschiedene Möglichkeiten, die Produktpalette gezielt einzustellen. Nachfolgend wird davon ausgegangen, daß dazu auch eine enge Verweilzeitverteilung des Edukt- und Produktstroms im Reaktor notwendig ist. Diese Bedingung ist nicht allgemein anerkannt.

Die verwendeten Katalysatoren sind Feststoffe /24/, die durch Fällung hergestellt werden /25/. Als Äquivalentdichte des reinen Katalysatormaterials wird ein Erfahrungswert von

$$e_S = 2\ 250\ \text{kg/m}^3$$

angesetzt.

Es muß davon ausgegangen werden, daß ein geeigneter Synthesereaktor im Teillastbetrieb gefahren können werden muß.

3.2 Berechnung von Standardwerten

Die Verarbeitung der Vorgaben aus Tab. 3.1.1 erfolgt in diesem Unterkapitel. Jene Bedingungen gestatten es, einige der für die Reaktordimensionierung relevanten Daten zu berechnen.

Jene Daten dienen im weiteren als Richtwerte für die verfahrenstechnische Reaktorauslegung. Der Genauigkeitsanspruch - insbesondere jener der Stoffdatenberechnung - ist in diesem Rahmen so hoch, wie die Bestimmung der Daten mit vernünftigem Rechenaufwand durchzuführen ist. Die Fehler - speziell bei der Anwendung inkrementaler Berechnungsmethoden - dürften im Rahmen von $\pm 20\%$ liegen.

Zusammensetzung des Eduktgases

Das für die Reaktion benötigte Synthesegas besteht im wesentlichen aus CO und H₂. Den nachfolgenden Betrachtungen liegt ein Molverhältnis von H₂ zu CO von 3 zu 4 zugrunde /26/.

Reaktionsbedingungen

Aufgrund der Voruntersuchungen /25/ werden folgende Reaktionsbedingungen für die Synthese festgelegt:

$$\text{Reaktionsdruck } p_R = 25 \text{ bar}$$

$$\text{Reaktionstemperatur } T_R = 560 \text{ K bzw. } \sqrt{T}_R = 287 \text{ }^\circ\text{C}$$

Mit diesen Werten wird im weiteren gerechnet.

Zusammensetzung des Produktgases

Aus Laboruntersuchungen /25/ liegen Informationen über ein charakteristisches Produktspektrum bei der FT-Synthese vor. Es ist in Abb. 3.2.1 dargestellt.

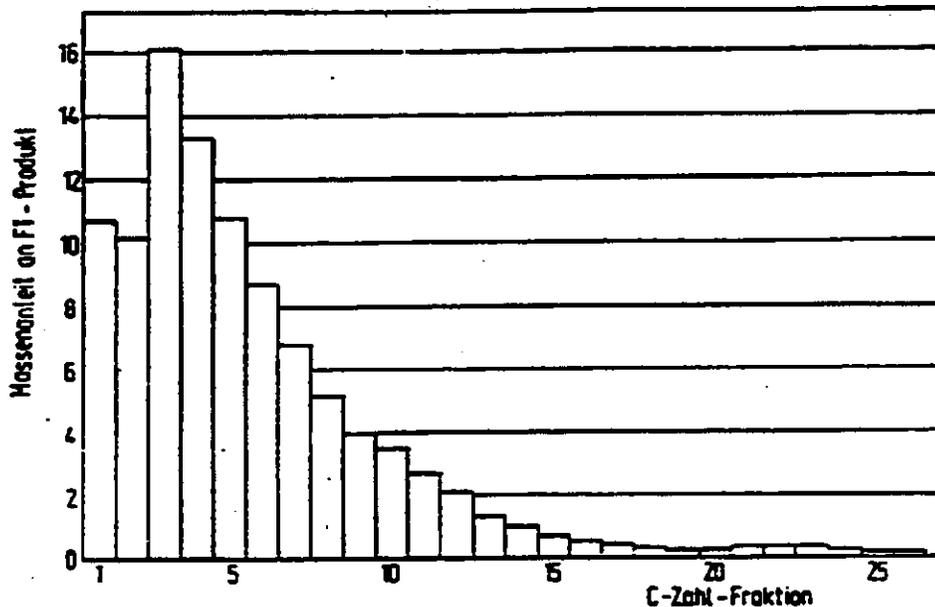
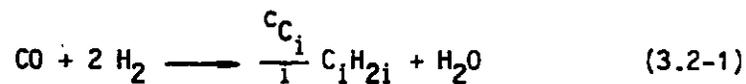


Abb. 3.2.1: Charakteristisches Produktspektrum der FT-Synthese /25/

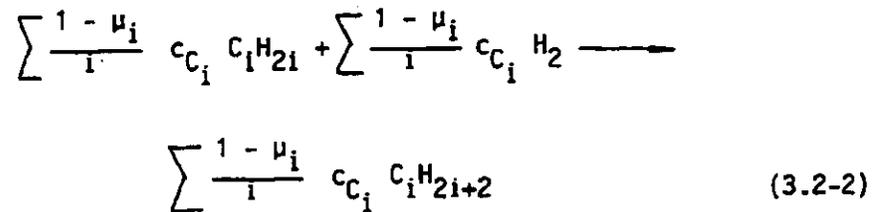
Auf die ansatzweise durchgeführte, aber äußerst rechenaufwendige Methode, kennzeichnende Stoffwerte für jede C-Zahl-Fraktion zu bestimmen und dann Mittelwerte daraus zu bilden, wird hier verzichtet. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß speziell die Stoffwerte der Gasphase bei der verfahrenstechnischen Reaktor- auslegung relativ gering gewichtet werden, bietet es sich an, nach dem im folgenden dargestellten, vereinfachten Verfahren vorzugehen.

Dazu wird von der stöchiometrischen Beziehung für die Bildung von Olefinen ausgegangen:

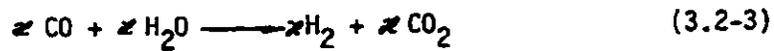


Darin sei c_{C_i} der Anteil des Kohlenstoffs, der im Kohlenwasserstoff mit i C-Atomen im Molekül gebunden ist.

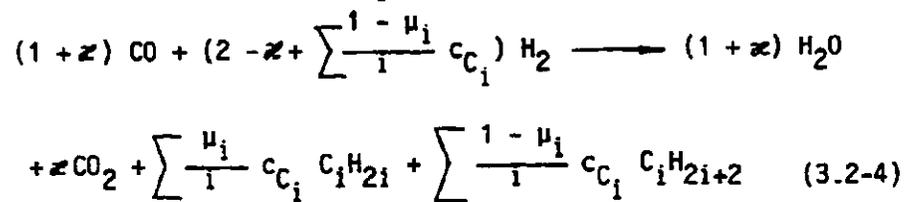
Ein Teil der primär gebildeten Olefine wird anschließend zu Paraffinen hydriert. Ist μ_i der verbliebene Olefinanteil der C-Zahl-Fraktion i , so gilt für die Umsetzung folgende stöchiometrische Beziehung:



Für die CO-Konvertierung gilt folgende Beziehung, wobei x für den Anteil der konvertierten Mole steht:



Faßt man die drei in den Gleichungen (3.2-1) bis (3.2-3) vorgestellten Reaktionen zusammen, so folgt daraus eine stöchiometrische Gleichung, in der die Größen c_{C_i} , μ_i und x unbekannt sind:



Für die Olefinanteile μ_i an den C-Zahl-Fractionen werden folgende Erfahrungswerte angesetzt /26/:

$$\mu_1 = 0, \text{ (die } C_1\text{-Fraktion enthält kein Olefin);}$$

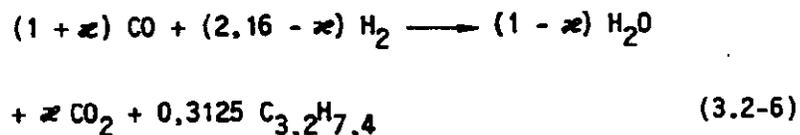
$$\mu_2 = 0,6; \quad \mu_3 = 0,8; \quad \mu_4 = 0,8$$

Von der C_5 -Fraktion an ist der Olefinanteil durch die Beziehung

$$\frac{1 - \mu_i}{i} = \text{const.} = 0,04 \quad (3.2-5)$$

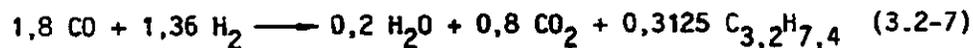
vorgegeben.

Aus dem in Abb. 3.2.1 dargestellten Produktspektrum folgt, daß im Mittel 3,2 C-Atome im Molekül vereinigt sind; aus den durch die μ_i -Werte festgelegten Olefinanteilen folgt, daß im Mittel 3,2 C-Atome 7,4 H-Atome im Molekül enthalten. Durch Einsatz dieser Werte in Gleichung (3.2-4) erhält man die Beziehung (3.2-6):



Aufgrund der Reaktionsbedingungen ist - wie Versuchsergebnisse gezeigt haben - mit einem Konvertierungsanteil von $x = 0,8$ zu rechnen.

Setzen wir ihn in Gleichung (3.2-6) ein, so folgt Gleichung (3.2-7):



Für die Stoffwerte der in dieser Gleichung auftretenden Komponenten mit Ausnahme des Kohlenwasserstoffes werden die für die Reaktionsbedingungen geltenden Literaturdaten herangezogen /27/. Für die Bestimmung der Stoffdaten des Kohlenwasserstoffes werden inkrementale Methoden angewandt /28/:

- a) Berechnung der kritischen Temperatur T_c nach Moritz,
- b) Berechnung des kritischen Drucks p_c nach Lydersen,
- c) Berechnung der Dichte am kritischen Punkt - ρ_c - nach Lydersen,
- d) Berechnung der reduzierten Daten unter Reaktionsbedingungen,
- e) Berechnung der Dichte unter Reaktionsbedingungen,
- f) Berechnung der Viskosität unter Reaktionsbedingungen.

Für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit versagen die zugänglichen inkrementalen Methoden. Es wird mit dem Wert für Ethylen unter Reaktionsbedingungen gearbeitet.

Es ergeben sich die in Tabelle 3.2.1 aufgelisteten Stoffwerte.

Dabei bedeuten: M_m = molare Masse, ρ_{GO} = Dichte des Gases unter Normbedingungen; ρ_{GR} = Dichte des Gases unter Reaktionsbedingungen; η_{GR} = dynamische Viskosität unter Reaktionsbedingungen und λ_{GR} = Wärmeleitfähigkeit unter Reaktionsbedingungen.

Tab. 3.2.1: Stoffwerte der Komponenten von Ein- und Austrittsgasstrom

	$\frac{M_m}{\frac{kg}{kmol}}$	$\frac{\rho_{GO}}{\frac{kg}{m^3}}$	$\frac{\rho_{GR}}{\frac{kg}{m^3}}$	$\frac{\eta_{GR}}{\frac{10^{-6} kg}{m s}}$	$\frac{\lambda_{GR}}{\frac{W}{m K}}$
CO	28	1,25	15,24	38,9	0,039
H ₂	2	0,09	1,10	13,45	0,255
H ₂ O	18	0,81	9,88	16,1	0,035
CO ₂	44	1,96	23,90	28,5	0,030
C ₃ H _{7,4}	45,8	2,04	24,90	16,8	0,044

Für die Dichten von Ein- und Austrittsgasströmen wird unter Berücksichtigung von Gl. (3.2-7) über die Mittelwertbildung

$$\rho_G = \sum \rho_{Gi} x_i \quad (3.2-8)$$

gerechnet. Daraus ergibt sich für die Dichte des Gasaustrittsstroms unter Reaktionsbedingungen $\rho_{G\omega} = 22,00 \text{ kg/m}^3$ ($\rho_{G\omega 0} = 1,81 \text{ kg/m}^3$). Das in den Synthesereaktor eintretende Gas hat eine Dichte von $\rho_{G\alpha} = 9,15 \text{ kg/m}^3$ ($\rho_{G\alpha 0} = 0,76 \text{ kg/m}^3$).

Die Viskosität von Gasgemischen wird nach Herning und Zipperer (s. dazu /28/) bestimmt. In erster Näherung ist allerdings nach der einfachen Mischungsregel zu verfahren. Aus

$$\eta_G = \sum \eta_{Gi} x_i \quad (3.2-9)$$

folgt für die Viskosität des Gaseintrittsstroms

$$\eta_{G\alpha} = 27,37 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{m s}}$$

und für die des Gasaustrittsstroms

$$\eta_{G\omega} = 24,36 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{m s}}$$

Die genauen Berechnungen liefern Werte von $\eta_{G\omega} = 23,66 \cdot 10^{-6} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $\eta_{G\alpha} = 27,48 \cdot 10^{-6} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Als Fazit dieser Rechnung ist festzuhalten, daß sich die Viskosität des Gases vom Ein- zum Austritt so gut wie nicht ändert.

Für die Wärmeleitfähigkeit der Gasgemische müssen infolge der strukturell unterschiedlichen Komponenten genaugenommen auch unterschiedliche Berechnungsmethoden angewendet werden. Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß die mit der einfachen Mischungsregel

$$\lambda_G = \sum \lambda_{Gi} x_i \quad (3.2-10)$$

gewonnenen Ergebnisse nicht genau genug sind. So ergibt sich für

den Gaseintrittsstrom nach Gl. (3.2-10) eine Wärmeleitfähigkeit von $\lambda_{G\alpha} = 0,132 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Genauere Rechnungen mit der Formel von Brokaw (s. dazu /28/) für Gasgemische, die neben schwereren Komponenten auch H_2 oder He enthalten, führen zu

$$\lambda_{G\alpha} = 0,092 \frac{\text{W}}{\text{m K}}.$$

Für den Gasaustrittsstrom folgt unter Anwendung von Gl. (3.2-10) ein Wert von $\lambda_{G\omega} = 0,0341 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Rechnungen nach einer Gleichung von Lehmann (s. dazu auch /28/) für Gemische mit einer polaren Komponente - hier Wasserdampf - liefern den rund 10 % davon abweichenden Wert von

$$\lambda_{G\omega} = 0,0382 \frac{\text{W}}{\text{m K}},$$

welcher hier als Standard Verwendung findet.

Der Eintrittsstrom besitzt infolge seines hohen H_2 -Gehaltes eine vergleichsweise große Wärmeleitfähigkeit.

Zusammensetzung der Flüssigphase

Die Flüssigphase in FT-Synthesereaktoren besteht aus hochsiedenden Paraffinen /25/. Aus Mangel an Daten über in praxi eingesetzte Gemische (z. B. Vestowax¹⁾) wird mit Normalalkanen gerechnet; und zwar $\text{C}_{38}\text{H}_{78}$, $\text{C}_{43}\text{H}_{88}$ und $\text{C}_{50}\text{H}_{94}$. Einige Daten dieser Stoffe sind in der Literatur beschrieben /29/, so daß stichprobenweise Überprüfungen der inkrementalen Berechnungen des vollständigen Datensatzes möglich sind. Die Flüssigkeitsdichten sind in Abb. 3.2.2 über der Temperatur aufgetragen. Unter Reaktionsbedingungen muß mit einer mittleren Dichte von 700 kg/m^3 gerechnet werden.

Der Darstellung in Abb. 3.2.3 folgend entspricht die Viskosität unter Reaktionsbedingungen etwa der von Wasser unter Normalbedingungen. Die Übereinstimmung von Literaturwerten mit berechneten Kurven ist genügend gut; es wird eine dynamische Viskosität η_L von $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$ festgelegt.

¹⁾ Handelsname der Fa. Veba

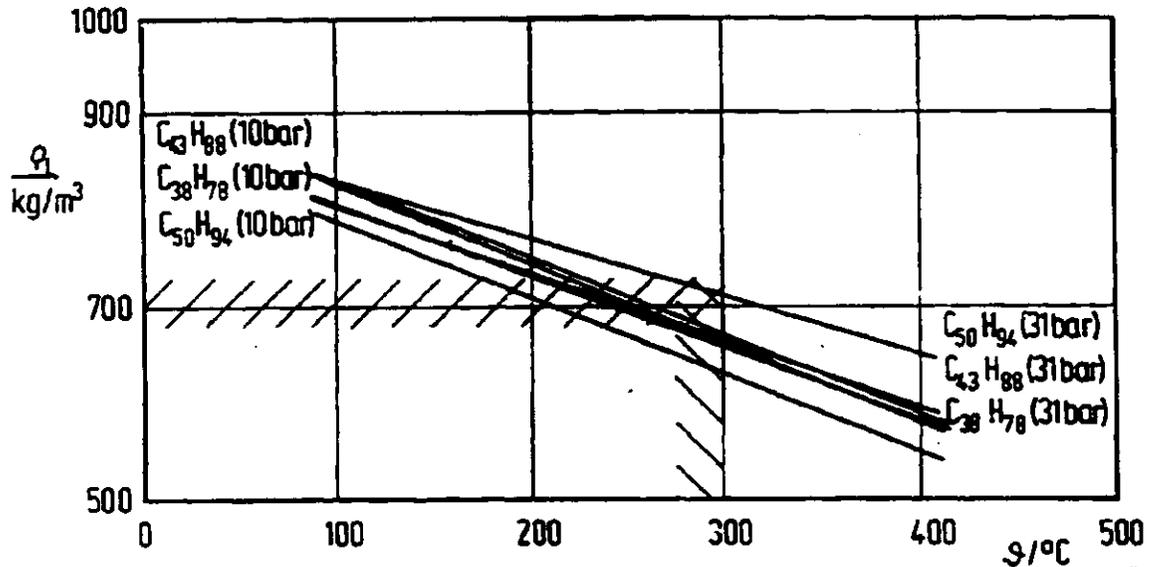


Abb. 3.2.2: Flüssigkeitsdichten langkettiger Kohlenwasserstoffe, nach inkrementalen Methoden berechnet

Die Berechnungsunterlagen sind nicht dargestellt, desgleichen jene für die spez. Wärmekapazitäten, dargestellt in Abb. 3.2.4, und der Wärmeleitfähigkeiten. Unter den Reaktionsbedingungen muß mit $c_L = 3\,000\text{ W s kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ gerechnet werden.

Die Wärmeleitfähigkeit wird mit der Gleichung von Weber (s. dazu /28/) bestimmt. Es ergibt sich ein Wert um $\lambda_L = 0,07\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$.

Unter Berücksichtigung der Trouton'schen Regel wird der Bereich der Siedetemperaturen des Flüssigkeitsgemisches bei 25 bar zu Werten um ca. 1 160 K bestimmt.

In der Liste der Stoffdaten fehlt die Grenzflächenspannung σ_{LG} . Erfahrungsgemäß muß dafür ein vergleichsweise geringer Wert angenommen werden /26/, größenordnungsmäßig jener von Hexan und Luft /30/,

$$\sigma_{LGO} = 18,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}$$

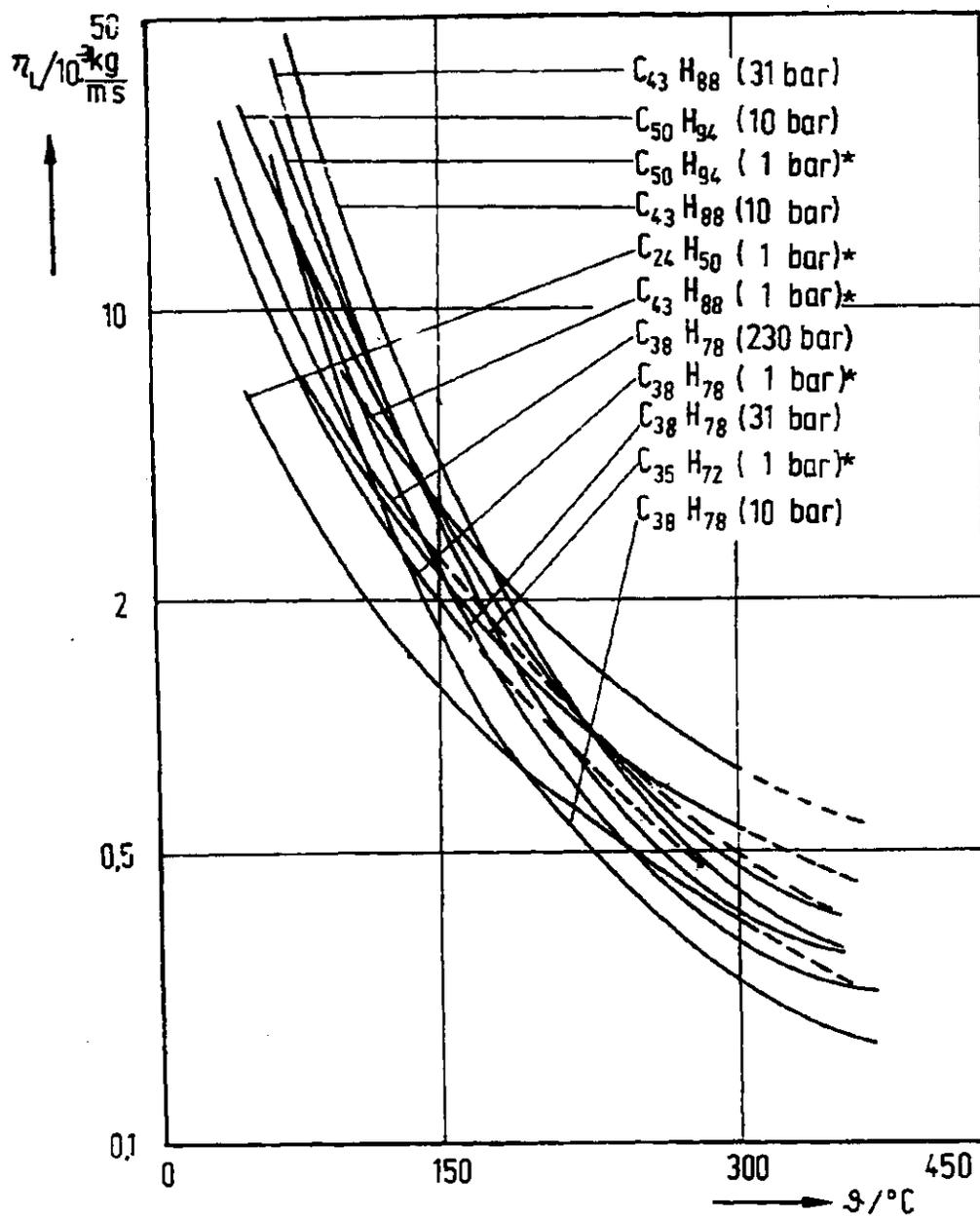


Abb. 3.2.3: Viskosität von flüssigen Paraffinen,
 nach inkrementalen Methoden berechnet
 und gemessen (*)

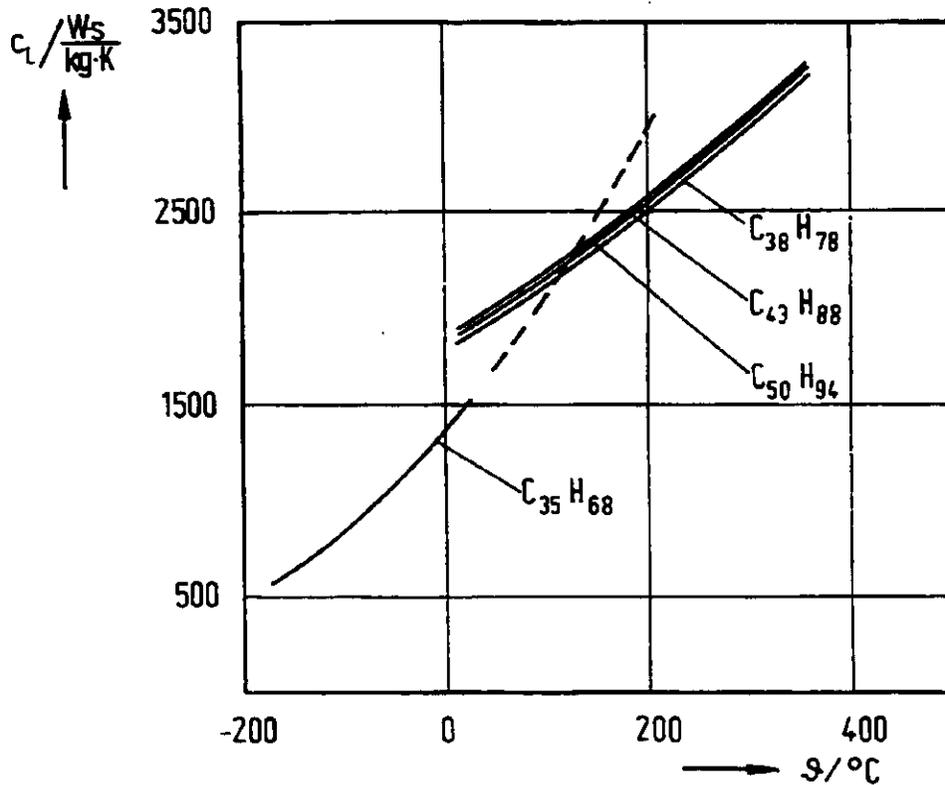


Abb. 3.2.4: Wärmekapazität von flüssigen Paraffinen (c_L), nach inkrementalen Methoden berechnet und aus Literaturwerten

Unter dem Einfluß von Druck und Temperatur ändert sich σ_{LG} in bekannter Weise /114/:

$$\frac{\sigma_{LG}}{\sigma_{LG0}} = \frac{(e_L - e_G)^4}{(e_{L0} - e_{G0})^4}$$

Für Hexan-Luft folgt daraus unter FT-Reaktionsbedingungen:

$$\sigma_{LG} = 17,0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}$$

Die Änderung mit Druck und Temperatur ist gering. Der vorgegebene Standardwert hat nur abschätzenden Charakter.

Mengenstrom Produkt

Aus Wirtschaftlichkeitsüberlegungen läßt sich eine untere Grenze der Menge an Syntheseprodukten ableiten, von der an eine Vergrößerung der Produktionskapazität keine Senkung des spezifischen Investitionsbedarfs mehr nach sich zieht. Eine Vervielfachung der Kapazität würde die gleiche Vervielfachung der Investitionen bedeuten, anstelle größerer Einzelaggregate würden mehrsträngige Anlagen erforderlich werden. Diese Grenze liegt für komplette FT-Produktionsanlagen in der Größenordnung von $1 \cdot 10^6$ t/a FT-Produkte /25/. Bei einer Betriebsstundenzahl von rd. 6 000 h/a führt das zu Produktgasströmen für unser mittleres FT-Produkt von größenordnungsmäßig $80\,000\text{ m}^3/\text{h}$ unter Normbedingungen.

Der den weiteren Rechnungen zugrundeliegende Wert für den Produktvolumenstrom unter Normbedingungen beträgt $80\,750\text{ m}^3/\text{h}$, was einen Volumenstrom unter Reaktionsbedingungen von rd. $6\,630\text{ m}^3/\text{h}$ bedeutet.

Aus der Kenntnis der Stöchiometrie (Gl. (3.2-7)) läßt sich daraus der Gesamtgaseintrag von ca. $67\,000\text{ m}^3/\text{h}$ unter Reaktionsbedingungen bestimmen. Der Gasstrom vermindert sich zum Reaktoraustritt hin auf $27\,830\text{ m}^3/\text{h}$.

Reaktionsenthalpie

Die Reaktionsenthalpie als Summe von CH_2 - und CO_2 -Bildungsenthalpie liege hier bei etwa 200 kJ pro mol CH_2 . Aus rechen-technischen Gründen werden hier $205,5\text{ kJ}$ angesetzt.

Pro Mol des charakteristischen FT-Produkts nach Gl. (3.2-6) entstehe eine um das Verhältnis der molaren Massen ($45,8/14 = 3,27$) vergrößerte Enthalpie, nämlich 672 kJ pro gebildetem $\text{C}_{3,2}\text{H}_{7,4}$. Dann ist insgesamt bei einem Molenstrom von

$$\dot{N} = 80\,750 \frac{\text{m}^3}{\text{h}} \cdot \frac{1\text{ kmol}}{22,4\text{ m}^3} = 3\,605\text{ kmol/h}$$

mit einem Energieanfall von

$$\dot{Q} = 2,42 \cdot 10^9 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = 672 \cdot 10^3 \text{ kW}$$

$$\dot{Q} \approx 670 \text{ MW}$$

zu rechnen.

Katalysator

Für den Katalysator wird - unabhängig von seiner Entstehung und Zusammensetzung - mit einer Äquivalentdichte von 2250 kg/m^3 gerechnet.

In Suspensionsreaktoren wird mit Partikeldurchmessern von $50 \mu\text{m}$ gerechnet; die Feststoffbeladung beträgt 267 g Feststoff pro Liter Flüssigkeit, entsprechend einer volumetrischen Feststoffkonzentration von

$$\tilde{\epsilon}_S \approx 12 \%$$

In Festbettreaktoren wird mit kugelförmigen Feststoffen im Durchmesserbereich von 3 bis 6 mm gerechnet; hier werden 3 mm als Standarddurchmesser gewählt.

Die Raumgeschwindigkeit des Gases im Reaktor

Den Informationen von Hubert und Tillmetz /26/ folgend wird mit einer Raumgeschwindigkeit des Gases von 500 h^{-1} gerechnet. Unter Raumgeschwindigkeit versteht man den pro Reaktionsraumvolumen durchgesetzten Frischgasvolumenstrom bezogen auf Normzustand. Gleichung (3.2-11) zeigt die formelmäßige Definition der mittleren Raumgeschwindigkeit w_{G0rel} . Dabei sind \dot{V}_{G0} der Frischgasvolumenstrom im Normzustand und V_{R} das Reaktionsvolumen. In den weiteren Beziehungen bedeutet w_{GLO} die Leerrohrgasgeschwindigkeit unter Normbedingungen, A_{R} die Reaktorquerschnittsfläche, h_{R} die Reaktorhöhe, w_{G0} die tatsächliche Geschwindigkeit unter Normbedingungen und ϵ_{G} den relativen Volumenanteil (Hold-up)

$$w_{GOrel} = \frac{\dot{V}_{GO}}{V_R} = \frac{w_{GLO} A_R}{h_R A_R} = \frac{w_{GO}}{h_R \epsilon_G} \quad (3.2-11)$$

Die Raumeschwindigkeit ist Berechnungsgrundlage für die mittlere Verweilzeit der Gasphase (τ_G). Den Ergebnissen der Voruntersuchungen /25/ folgend sollte sie einen Wert von ca.

$$\tau_G \equiv \frac{h_R}{w_{GO}} = 30 \text{ s}$$

besitzen /26/.

Berechnungen aus Detailinformationen

Es existieren einige weitere Hinweise, die eine Berechnung von Kenndaten für die Reaktorauslegung ermöglichen. An einer Laborblasensäule (DN 25) ohne Flüssigkeitsdurchsatz wurde festgestellt /26/, daß ca. 60 % der Reaktion im unteren Reaktordrittel ablaufen. Dort fällt auch ein adäquater Anteil an Reaktionswärme an. Die Gasleerrohrgeschwindigkeiten betragen bei jenen Untersuchungen maximal 3 cm/s, die Begasung erfolgte per Sinterboden. Dieser, in Blasensäulen im Labormaßstab gebräuchliche Gasverteiler wurde auch in den nachfolgend zitierten Untersuchungen verwendet.

Zaidi et al. /31/ untersuchten an einer Blasensäule ($d_K = 40 \text{ mm}$; $h_K = 3 \text{ m}$), die ebenfalls ohne Flüssigkeitsdurchsatz betrieben wurde, den Reaktionsablauf bei der CO-Konvertierung. Sie kann offenbar als eine mit der FT-Synthese vergleichbare Modellreaktion betrachtet werden. Die Untersuchungen bei Gasgeschwindigkeiten bis zu $w_{GL} = 3,8 \text{ cm/s}$ und bei Katalysatorkonzentrationen bis zu $c_S = 0,14$ (Katalysatortyp Girdler 66 B) zeigten, daß der Stoffübergang vom Gas in die Flüssigkeit nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Prozesses sein kann. Die Berechnungen unter der Annahme, der am Katalysatorkorn auftreffende CO-Anteil werde sofort abreagiert, führten immer zu weit höheren Umsätzen als gemessen. In den zitierten Untersuchungen wurde mit Feststoffen von ca. 1 μm Durchmesser gearbeitet. Nun ist bekannt, daß hohe Konzentrationen an kleinen Feststoffpartikeln zu einer Wechselwirkung zwischen Gas-Flüssig- und

Flüssig-Feststoff-Stoffübergangsparemtern führen können, wenn Feststoffe in die Gas-Flüssig-Grenzschicht eindringen /32/. Bei einer Modellreaktion beginnt dieses Wechselspiel bereits bei Katalysatorkonzentrationen von $c_S = 10 \%$ /33/.

In welcher Weise die vorab genannten Informationen auf andere Apparate als die untersuchten Blasensäulen übertragbar sind, kann jeweils nur grob abgeschätzt werden.

Die Reaktionsbedingungen sollen so weit wie möglich konstant gehalten werden. Im gesamten Reaktionsraum müssen deshalb isotherme Bedingungen herrschen. Auch die Temperaturen an den zur Wärmeabfuhr notwendigen Kühlflächen dürfen nur geringfügig unterhalb der Reaktionstemperatur liegen. Beim indirekten Wärmeübergang durch Trennwände hindurch ist mit einer maximalen Temperaturdifferenz zwischen Kühlmittel und Reaktionstemperatur von 20 K zu rechnen /26/.

3.3

Zusammenstellung der Auslegungsbedingungen

Aus der Anforderungsliste werden Daten für die Reaktorauslegung berechnet, die in Tab. 3.3.1 noch einmal zusammengefaßt sind. Der zur Reaktorauslegung notwendige Parametersatz ist damit nicht vollständig. Es fehlen die reaktionskinetischen Größen. Jene Daten sind bislang nicht in Abhängigkeit von verfahrenstechnischen Größen untersucht worden. Die in den nachfolgenden Kapiteln beschriebene Auslegung von Reaktortypen erfolgt daher nur anhand solcher Kennwerte, welche die fluid-dynamischen sowie Stoff- und Wärmeübergangsvorgänge berücksichtigen. Mikro- und makrokinetische Abläufe, aus deren Kenntnis das Produktspektrum u. U. abschätzbar würde, bleiben außer acht.

Die vorangehend erhaltenen Informationen entstammen ausschließlich Untersuchungen an Laborblasensäulen. Die Zielvorstellung, einen vom Reaktortyp unabhängigen Parametersatz zur Verfügung zu haben, ist also nicht erfüllt. Unter Berücksichtigung der Unkenntnis über reaktionskinetische Daten muß daraus gefolgert werden, daß die nachfolgende Betrachtung von Reaktorkonzepten

nur eine Entscheidungshilfe für die Wahl geeigneter Bauformen darstellt. Sie kann nicht die unter praxisnahen Bedingungen - z. B. in Pilotanlagen - gewonnenen Untersuchungsergebnisse vorwegnehmen. Immerhin wird mit dieser Untersuchung ein erster Versuch unternommen, die FT-Flüssigphasesynthese unter verfahrenstechnischen Problemstellungen zu betrachten. In welcher Weise fluiddynamische sowie Stoff- und Wärmeübergangsparameter letztendlich Umsatz und Reaktionsprodukt beeinflussen, kann nur tendenziell abgeschätzt werden.

Tab. 3.3.1: Zusammenfassung der aus Standardbedingungen berechneten Auslegungsdaten

1. Stoffgrößen:	
1.1. Gasphase (unter Reaktionsbedingungen)	
$\rho_{G\alpha} = 9,15 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$\rho_{G\omega} = 22,00 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
$\tau_{G\alpha} = \tau_{G\omega} \approx 27 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$	
$\lambda_{G\alpha} = 0,092 \frac{\text{W}}{\text{m K}}$; $\lambda_{G\omega} = 0,0382 \frac{\text{W}}{\text{m K}}$	
1.2. Flüssigphase (unter Reaktionsbedingungen)	
$\rho_L = 700 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	
$\tau_L = 0,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$	
$C_L = 3\,000 \frac{\text{W s}}{\text{kg K}}$	
$\lambda_L = 0,07 \frac{\text{W}}{\text{m K}}$	
$\sigma_{LG} = 17 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{s}^2}$	
1.3. Feststoffphase	
$\rho_S = 2\,250 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	
$d_S = 3 \text{ mm}$ (Festbett); $50 \text{ }\mu\text{m}$ (Suspensionsreaktor)	
2. Betriebsgrößen (unter Reaktionsbedingungen):	
$\dot{V}_{G\alpha} = 67\,000 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$; $\dot{V}_{G\omega} = 27\,830 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$; $\dot{V}_{GP} = 6\,630 \frac{\text{m}^3}{\text{h}}$	
$\dot{Q} = 670 \text{ MW}$	
$\tau_G = 30 \text{ s}$ (Raumgeschwindigkeit ca. $500 \frac{1}{\text{h}}$)	