Neue Konvertersysteme für die Methanol-Synthese*

K. Roel Westerterp, Michal Kuczynski,
Theo N. Bodewes
und Maarten S. A. Vrijland**

Um bei Gleichgewichtsreaktionen große Energieeinsparungen zu erreichen, muß man nicht nur bessere Katalysatoren entwickeln, sondern auch Verfahren mit einem höheren Umsatz im Reaktor, wenn möglich so hoch, daß auf eine Rezirkulation der Restgasen verzichtet werden kann. Zu diesem Zweck sind zwei neue Verfahren für die Methanol-Herstellung entwickelt worden; über das zweite wird zum ersten Mal berichtet. Die zwei neuen Reaktorkonzepte basieren auf dem Gas/Feststoff/Feststoff-Rieselreaktor GSSTFR und dem Reaktor mit Zwischenabzug des Produktes RSIPR. Beim GSSTFR-Prinzip wird das am Katalysator gebildete Produkt mit einem Feststoffadsorbens, das durch die Katalysatorschüttung herunterrieselt, direkt aus dem Reaktor entfernt. Umsätze von 100% werden auf einfache Art erreicht, die Rezirkulation entfällt. Die Einsparungen an Investitionskosten, Energie und Rohstoffbedarf werden diskutiert und mit dem Lurgi-Verfahren verglichen.

Beim RISPR werden mit einer selektiven Absorption des Methanols bei Reaktionstemperatur hohe Umsätze erreicht. Dazu wurde das Lösungsmittel Tetraethylenglykol-dimethylether TEGDME gewählt. Auch für dieses Verfahren werden ein Fließbild gezeigt und Einsparungen abgeschätzt. Die möglichen Einsparungen sind so vielversprechend, daß eine weitere Entwicklung in einer halbtechnischen Anlage empfohlen wird.

New converter systems for methanol synthesis. Far-reaching energy savings in equilibrium reactions requires development not only of better catalysts but also processes with higher conversions in the reactor; wherever possible, so high that recirculation of residual gases is unnecessary. With this aim in mind, two new processes have been developed for methanol production and this paper represents the first report about the second of these processes. The two new reactor concepts are based on the gas/solid/solid-trickling film reactor GSSTFR and the reactor with intermediate product removal RSIPR. In the case of the GSSTFR, the product formed at the catalyst is removed directly from the reactor with a solid adsorbent which moves down through the catalyst bed. Conversions of 100% are achieved in the simplest way – recirculation becomes unnecessary. Savings in investment costs, energy, and raw materials are discussed and compared with the Lurgi process. With the RISPR, high conversions are achieved by selective absorption of the methanol at the temperature of reaction. Tetraethylene glycoldimethylether, TEGDME, is selected as solvent for this purpose. A possible flow scheme is also shown for this process and savings are estimated. Possible savings are so promising that further development on a semi-industrial scale is recommended.

1 Einführung

Die heutige Methanol-Produktion basiert fast ausschließlich auf der katalytischen Umsetzung von Wasserstoff mit Kohlenmonoxid. Dafür wird in modernen Anlagen ein hochselektiver Kupfer-Katalysator eingesetzt, der für eine optimale katalytische Aktivität Reaktionstemperaturen von mindestens 480 K benötigt. Die Gleichgewichtsausbeute an Methanol der stark exothermen Reaktion

nimmt mit steigender Temperatur ab. Um sowohl eine hohe Reaktionsrate als auch einen guten Umsatz pro Durchgang zu erreichen, ist ein Reaktionsdruck von mindestens 4 MPa erforderlich. Um die Einsatzstoffe gut auszunutzen, ist Re-

cycling notwendig: Das Reichtgas aus dem Reaktor wird auf etwa 300 K abgekühlt, und Methanol kondensiert aus dem nichtumgesetzten Synthesegas aus. Die nichtumgesetzten Reaktanten werden rekomprimiert, wiederum aufgeheizt und für die weitere Umsetzung in den Reaktor zurückgeführt. In einer früheren Arbeit [1] ist das Einsparpotential der klassischen Methanol-Synthese untersucht worden: Wesentliche Ersparnisse bei den Investitionskosten sowie an Energie und bei den Rohstoffen können nur erreicht werden, wenn die Umsetzung pro Durchgang so verbessert wird, daß eine Rückführung nichtumgesetzten Synthesegases vermieden werden kann.

In diesem Beitrag werden zwei alternative Verfahren zur Produktion von Methanol vorgestellt: Der Gas/Feststoff/Feststoff-Rieselreaktor (Gas-Solid-Solid Trickle Flow Reactor: GSSTFR) und das Reaktorsystem mit Zwischenabzug des Produktes (Interstage Product Removal: RSIPR) [1, 2]. Für einen technischen und wirtschaftlichen Vergleich beziehen wir uns auf die Lurgi-Niederdruck-Methanol-Synthese [3], die als höchst effizientes, kommerziell verfügbares Verfahren einzuschätzen ist. Verfahrensschemata der alternativen Methanol-Syntheseverfahren werden vorgestellt und diskutiert. Die Wirtschaftlichkeitsuntersuchungen beziehen sich sowohl

* Vortrag von K. R. Westerterp auf dem Jahrestreffen der Verfahrens-Ingenieure, 21. bis 23. Sept. 1988 in Hannover.

** K. R. Westerterp, M. Kuczynski, T. N. Bodewes und M. S. A. Vrijland, Laboratorien für chemische Reaktionstechnik und Verfahrensentwicklung, Fakultät für Chemische Technologie der Technischen Universität Twente, Postfach 217, NL-7500 AE Enschede.

Abb. 2. Der GSSTFR-Rieselreaktor mit adiabatem Katalysatorbett als Reaktor für Gleichgewichtsreaktionen.

vorgeschlagen worden [1, 6–9]. Bei diesem Reaktionsprinzip (Abb. 2) wird das Reaktionsprodukt aus der Reaktionszone mit einem selektiven Adsorbens im Gegenstrom entfernt, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit für die Vorwärtsreaktion günstig und hoch bleibt. Dadurch wird ein vollständiger Umsatz der Reaktanten pro Durchgang möglich trotz der thermodynamischen Limitierung. Auf Abb. 3 sieht man wie der Feststoff über die Katalysatorkörner herunter rieselt. In Abb. 2 ist ein GSSTFR-Reaktor mit einem einzigen adiabaten Reaktionsbett skizziert. Das Betriebsverhalten eines solchen Reaktors ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden [9] und soll hier nicht in Einzelheiten wiederholt werden. Abb. 4 zeigt den vorgeschlagenen Prozeß mit einem isothermen gekühlten Röhrenreaktor und mit einem Reaktor mit adiabatem

Abb. 3. In einem Glasrohr rieselt das Feststoffadsorbens (weißes Pulver) über die Katalysatorschüttung (schwarze Körner) herunter, Gas strömt nach oben.

Abb. 4. Der GSSTFR (Rieselreaktor-)Prozeß; 1 Synthesegaskompressor; 2 Pneumatischer Förderer; 3 Zyklon; 4 Reaktor; 5–9 Feststoffbehälter (5 mit Synthesegas gefüllt; 6 in Betrieb, Abzug des Adsorbens; 7 in Betrieb, Füllung mit Adsorbens; 8 Austreiben des Synthesegases; 9 Expansion); 10 Kondensator; 11 Pumpe für flüssiges Methanol.

Beide Reaktortypen können eingesetzt werden: 4a Gekühlter Rohrreaktor vom Mantel- und Rohrtyp; 4b Folge von adiabaten Reaktionsbetten mit Zwischenkühlern.

Reaktionsbett und Zwischenkühlung. Im Prinzip kann der Reaktor mit einer beliebigen Reaktionsrate betrieben werden. In diesem Zusammenhang hier soll der Fall eines vollständigen Umsatzes pro Durchgang betrachtet werden: Dann besteht keine Notwendigkeit für eine Rückführung von Reaktanten, weil sie vollständig verbraucht werden, sofern sie mit stöchiometrischem Verhältnis zugeführt wurden. Ein Zentrifugalkompressor fördert das Synthesegas auf den Prozeßdruck. Dieser Gasstrom dient auch dazu, um in der Steigleitung das frische Adsorbens vom Behälter 6 in den gekühlten Röhrenreaktor zu transportieren. Nach der Abscheidung in einem Zyklon wird der Feststoffstrom am Kopf des Reaktors zugeführt, während das Synthesegas am unteren Reaktorende zugegeben wird. Der Reaktor selbst ist ein Mantel- und Rohrwärmeaustauscher – der Katalysator ist in den Röhren angeordnet. Der gesamte Produktstrom verläßt den Reaktor im adsorbierten Zustand. Das mit Methanol gesättigte Adsorbens wird in einem isolierten Vorratsbehälter gesammelt, der unter dem Konverter angeordnet ist. Um den Konverter kontinuierlich betreiben zu können, wird eine Batterie von Vorratsbehältern in einem abwechselnden fünfstufigen Zyklus von Adsorption und Regeneration betrieben. Die Größe der Vorratsbehälter hängt vom Adsorptionsvermögen des Adsorbens ab, die Anlagengröße und die Zykluszeit sind weitere Parameter. Sobald der Kessel 7 vollständig mit gesättigtem Adsorbens gefüllt ist, wird auf den nächsten Kessel umgeschaltet, und es erfolgt die Desorption. Obwohl das Adsorbens selbst mit Methanol gesättigt ist, besteht die Gasphase in den Vorratsbehältern aus Synthesegas, das natürlich vorher entfernt werden muß. Flüssiges Methanol wird am Boden des Kessels 8 eingespritzt und kommt in Kontakt mit dem heißen Adsorbens; das Methanol verdampft, und der Methanoldampf bewegt sich in einer Kolbenströmung nach oben. Sobald der Methanoldampf das Kesseldach erreicht hat, wird die Methanolzufuhr gestoppt. Nunmehr wird in Kessel 9 der Druck

langsam abgesenkt. Das heiße Adsorbens liefert die Verdampfungswärme für das Methanol und kühlt sich dabei um ca. 40 K ab. Nach der Desorption wird Kessel 5 wieder unter Druck gesetzt – dazu dient Synthesegas – es wird Prozeßdruck erreicht. Darauf erfolgt aus Kessel 6 die Versorgung mit frischregeneriertem Adsorbens. Statt fünf Kessel kann man natürlich auch einige Stufen zusammenfassen in einem einzigen Kessel oder wenige aber größere Kessel installieren.

In dem diskutierten System mit Rieselreaktor werden die Einsatzstoffe praktisch vollständig genutzt, so daß der Verbrauch an Einsatzmaterial etwa 10 bis 12 % niedriger ist als bei einer Lurgi-Anlage, in der diese Menge aus dem Recyclestrom als Entspannungsgas abgegeben wird. Allerdings gibt es einen zusätzlichen Druckverlust im Feststofflift, so daß das Synthesegas auf 6,6 MPa zurückverdichtet werden muß – in einer 1000-t/d-Methanol-Anlage ist dafür eine Leistung von 8,7 MW erforderlich. Die Methanol-Einspritzpumpe 11 hat einen Leistungsbedarf von ca. 140 kW. Der insgesamt niedrigere Energieverbrauch gestattet jetzt die Abgabe von 0,25 t Hochdruckdampf/t Methanol.

Bei einer Anlagenkapazität von 1000 t/d Methanol sind 50 t Katalysator notwendig. In Tab. 1 sind die Konverterdaten aufgelistet. Bereits weiter oben wurde darauf hingewiesen, daß bei der Expansion die Temperatur des Feststoffadsorbens abnimmt. Nach dem Wiedereintritt in den Reaktor nimmt der Feststoffstrom sehr schnell wieder Reaktionstemperatur an, weil das Wärmeangebot durch den Dampfmantel und wegen der freigesetzten Reaktionsenthalpie und der Adsorptionswärme sehr effektiv ist. Deshalb ist kein zusätzlicher Feststoffvorwärmer erforderlich: Um den Reaktor auf optimalem Temperaturniveau zu halten, muß einzig der Druck auf der Dampfseite geregelt werden.

In einer früheren Veröffentlichung [9] ist im einzelnen diskutiert worden, daß der Adsorbensmassenstrom eine sehr wichtige Betriebsgröße für den Rieselreaktor ist. Selbst kleine Änderungen in der Feststoffdurchflußrate können erhebliche Auswirkungen auf die Reaktionsdurchführung haben, insbesondere auf die spezifische Reaktionskapazität: Das Verhältnis von Massenfluß Adsorbens zum Massenfluß des Reaktanten bestimmt die Triebkraft der Reaktion. Darüber hinaus ist in einem Röhrenreaktor die gleichförmige Verteilung des Feststoffstromes notwendig, um das gleiche Gas/Feststoff-Verhältnis in allen Reaktionsrohren zu halten – nur dann haben die Reaktanten auch eine gleiche Verweilzeit. Es ist keinesfalls eine einfache Aufgabe, eine gleichmäßige Feststoffverteilung in einem Reaktor mit hunderten oder sogar tausenden von parallelen Rohren mit kleinen Durchmessern einzustellen. Die Entwicklung einer mechanischen Feststoffverteilereinrichtung für diesen Zweck steht noch aus.

Wir sind überzeugt, daß es ein weniger schwieriges Problem ist, eine gleichmäßige Feststoffverteilung in einem Katalysatorbett großen Durchmessers zu erreichen und als adiabaten Festbettreaktor zu betreiben; für diesen Fall könnten Elemente oberhalb des Katalysatorbettes eingebaut werden, wie sie für die Flüssigkeitsverteilung in großen Gas/Flüssigkeits-Kontaktapparaten verwendet werden. Eine Diskussionshierzu ist in einer früheren Veröffentlichung [9] enthalten und hat letztendlich dazu geführt, daß wir einen Rieselreaktor der diskutierten Art für die Methanol-Produktion bevorzugen, der vier gleichgroße adiabate Katalysatorbetten in Serie enthält, wobei unterhalb jedes Katalysatorbettes eine Kühlvorrichtung angeordnet ist. In diesen Kühlern werden die Reaktionsenthalpie und die Adsorptionswärme abgeführt, um die Temperatur in den Katalysatorbetten im gewünschten Temperaturbereich zu halten. In einem adiabaten Mehrbettreaktor vom diskutierten Typ GSSTFR mit zwischengeschalteter Kühlung sind sehr hohe spezifische Reaktionsraten ver-

wirklichbar. Für eine 1000-t/d-Methanol-Anlage sind lediglich 25 t Katalysator erforderlich. Der Verbrauch an Kühlwasser und der Energiebedarf für Kompression und Rezirkulation sowie die Erzeugung von Dampf sind vergleichbar mit der in einem isothermen GSSTFR-Reaktor; Zahlenwerte dazu sind in Tab. 1 enthalten.

4 Methanol-Anlage mit einem Reaktionssystem mit Zwischenabzug des Produktes

Statt das Methanol an einem Feststoff zu adsorbieren, ist es ebenso möglich, das Methanol selektiv in einer Flüssigkeit zu absorbieren. Diese Absorption wird vorteilhafterweise auf dem Temperaturniveau des Reaktors durchgeführt, um eine hohe energetische Effektivität zu gewährleisten. Eine alternative Lösung, um einen hohen Umsatz pro Durchgang zu erreichen, ist die Verwendung von mehreren Reaktoren des Lurgi-Typs mit Produktabsorbieren hinter jedem Reaktor. In den Absorbieren wird das Methanol bei Reaktionstemperaturen selektiv aus dem Reaktor-Reichgas entfernt. Auf diese Weise können hohe Reaktionsraten erzielt werden. Die Reaktorgröße nimmt jeweils ab, weil der Gasdurchsatz wegen des Reaktantenverbrauchs und der Produktabfuhr kleiner wird. Aus dem gleichen Grund nehmen die Absorberdurchmesser in Stromabwärtsrichtung ab. Der Durchsatz an Inertgasen bleibt in den aufeinander folgenden Reaktoren konstant, sofern man voraussetzen kann, daß sie nicht im Methanol-Lösungsmittel gleichzeitig absorbiert werden. Das bedeutet, daß die Konzentration der Inertgase in Stromabwärtsrichtung etwas zunimmt – die Reaktion wird ein wenig verlangsamt, weil es zu einer Verdünnung der Reaktanten kommt. Aus diesem Grund ist auch die benötigte Katalysatormenge in den Stromabwärtsreaktoren ein wenig größer.

Wenn die Absorber auf einem Temperaturniveau in der Nähe der Reaktionstemperatur betrieben werden, kann das aufwendige Abkühlen und Aufheizen des Gasstromes, das bei den herkömmlichen Methanol-Prozessen mit Kreisgasführung zum Standard des Verfahrens gehört, vermieden werden. In einer früheren Veröffentlichung [10] haben wir über binäre Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewichte von Methanol und verschiedenen temperaturbeständigen Flüssigkeiten berichtet. Tetraethylenglykoldimethylether (TEGDME) wurde wegen der guten Löslichkeit für Methanol ausgewählt. Außerdem hat dieses Lösungsmittel einen niedrigen Dampfdruck und ausgezeichnete thermische Stabilität. Die Anwendbarkeit von Tetraethylenglykoldimethylether für einen Methanol-Prozeß mit dem hier diskutierten Reaktortyp RSIPR wurde experimentell in vollem Umfang bestätigt [2].

Abb. 5 zeigt einen Methanol-Prozeß mit Reaktor mit Zwischenabzug des Produktes. Es werden vier gekühlte Röhrenreaktoren betrieben mit je einem Absorber hinter jedem Reaktor. Es ist eine Frage der Wirtschaftlichkeit, wie groß die Anzahl von Reaktoren und Absorbieren in einer Anlage ist. Das am Ende nicht umgesetzte Synthesegas wird als Brenngas verwendet. Im letzten Absorber wird das abzuführende Gas bei einer viel niedrigeren Temperatur behandelt, um die Methanol-Verluste gering zu halten. Etwa 94 % Umsatz an Kohlenmonoxid kann in der diskutierten Reaktorfolge mit vier Konvertern erreicht werden. Die CO_2 -Umsetzung wird kleiner sein, weil die spezifische Umsetzungsgeschwindigkeit von CO_2 kleiner ist als von Kohlenmonoxid. Die Reaktorkapazität ist im Durchschnitt höher als beim Lurgi-System wegen des im Durchschnitt niedrigeren Inertgasspiegels (keine Recyclierung). Tab. 1 enthält ebenfalls Zahlenmaterial für die vier Konverter. Im Prinzip werden alle Reaktoren auf dem gleichen Temperaturniveau betrieben, bei dem die isotherme

Abb. 5. Die RSIPR (Reaktor mit Zwischenabzug des Produktes)-Methanol-Anlage; 1 Frischgaskompressor; 2 Konverter, Reaktoren; 3 Absorber; 4 Kessel; 5 Lösungsmittelpumpe; 6 Methanol-Kondensator; 7 Durchflußregler.

Reaktionsrate im Durchschnitt am höchsten ist. Die Reaktoren können in einem gemeinsamen Dampfmantel installiert werden oder jeder Reaktor wird mit einem separaten Mantel ausgestattet. Nach unserer Meinung ist die letztere Ausführung zu bevorzugen, weil dann die Reaktoren unabhängig voneinander betrieben werden können. In den Stillstandszeiten der Reaktoren, z. B. für einen Katalysatorwechsel oder für eine Grundüberholung, kann die Gesamtanlage mit reduzierter Kapazität weiterbetrieben werden. Insgesamt werden 50 t Katalysator für eine Anlage mit dem diskutierten Reaktor benötigt bei einer 1000-t/d-Kapazität. Die Katalysatorverteilung und einige technische Einzelheiten der Reaktoren sind in Tab. 1 zusätzlich mitaufgeführt. Das Verhältnis von Lösungsmittel zu Methanol beträgt etwa 10 kg/kg bei Verwendung von TEGDME (Tetraethylglykoldimethylether). Die gesättigten Lösungsmittel strömen aus den Absorbern, werden zusammengeführt und dann auf Synthesegasdruck expandiert, so daß gleichzeitig absorbiertes Synthesegas vollständig desorbiert und zu dem Feedgasstrom in den Prozeß zurückgeführt werden kann. In einem 2. Entspannungsbehälter wird der Druck auf etwa 0,2 MPa herabgesetzt – bei diesem Druck werden praktisch das gesamte Methanol und Wasser desorbiert. Der Produktdampf wird für eine weitere Reinigung kondensiert. Das regenerierte Lösungsmittel wird in die Absorber zurückgeführt. Der gesamte Energieverbrauch der Pumpen ist weniger als 40 % der Kreisgaskompressorarbeit in einer herkömmlichen Methanol-Anlage. Der Leistungsbedarf des Feedgaskompressors ist gleich dem in einer herkömmlichen Methanolanlage. 0,25 t Hochdruckdampf/t Methanol können von der Anlage abgegeben werden.

An dieser Stelle ist nochmals darauf hinzuweisen, daß es eine Frage der Wirtschaftlichkeit ist, wieviele Einheiten der Kombination Reaktor und Absorber installiert werden. Überflüssig zu sagen ist, daß das Minimum eine Einheit ist. In diesem Fall muß das Restgas des Absorbers mit Hilfe eines Verdichters in den Reaktor zurückgeführt werden und die Investitions- und Betriebskostenersparnisse werden nur im Bereich der Methanol-Kondensation erzielt. Bei Installation von zwei oder mehr Einheiten Reaktor und Absorber werden die Investitions- und Betriebskosten auch in den Abschnitten für die Rekompensation und Rückführung reduziert und mit vier oder

mehr Einheiten entfällt die Rekompensation und Rückführung vollständig, wobei gleichzeitig ein Kohlenstoff-Umsatz erreicht ist, der den Kohlenstoff-Umsatz in einem Lurgi-Prozeß übertrifft.

5 Diskussion der Ergebnisse

Für einen Vergleich der alternativen Prozesse ist es zunächst notwendig, die wesentlichen Parameter, die die Wirtschaftlichkeit beeinflussen, zu bestimmen: Das sind die Investitionskosten, der Verbrauch an Einsatzmaterial und der spezifische Energiebedarf.

Zunächst soll ein Vergleich mit einer Lurgi-Anlage erfolgen.

5.1 Rieselsreaktor (GSSTFR) im Vergleich zum Lurgi-Niederdruckverfahren

Investitionskosten: In einem Prozeß mit Rieselsreaktor (GSSTFR) entfallen der Recyclekompressor und die Wärmeaustauscher im Recyclestrom. Die Katalysatormenge wird um 40 % bei einem gekühlten Röhrenreaktor und um 70 % in einem Reaktor mit mehreren adiabaten Reaktionsbetten und Zwischenkühlung herabgesetzt. Andererseits ist für den Rieselsreaktor ein größerer freier Raum zwischen den Katalysatorkörnern notwendig [6], so daß das Volumen des isothermen Reaktors gleich ist wie bei dem Lurgi-Reaktor, und für den adiabaten Reaktor ist das Volumen etwa 50 % kleiner. Wegen der besseren Ausnutzung des Synthesegases ist der Feedgaskompressor kleiner.

Ein erheblich kleinerer Methanol-Kondensator ist erforderlich, weil reines Methanol kondensiert wird, mit erheblich höheren Wärmeübergangskoeffizienten. Zusätzliche Investitionskosten fallen an für die Einrichtung und für die Rezirkulation des Feststoffadsorbens ebenso wie für dessen Speicherung. Der wesentlichste Kostenanteil entfällt auf die großen Feststoffkessel. Geringere zusätzliche Investitionskosten betreffen die Feststofftransporteinrichtung und die Gas/Feststofftrennung; von gleichfalls untergeordneter Bedeutung sind die Pumpen für das flüssige Methanol und die Gesamtmenge von etwa 180 t Adsorbens.

Einsatzstoffe und Energieversorgung: Ein praktisch vollständiger Umsatz von Kohlenmonoxid in Methanol wird beim Rieseleraktor (GSSTFR) erzielt, so daß im Prinzip der Verbrauch an Einsatzstoffen um 10 bis 12 % abgesenkt wird. Auch der Verbrauch von Kühlwasser wird um 50 % erniedrigt. Diese Einsparungen sind beim Rieseleraktor möglich, weil ein Recyclestrom nicht existiert und folglich nicht gekühlt werden muß. Die aufgrund der Reaktion freigesetzte Energie ist in einem Prozeß mit Rieseleraktor größer als der Energieverbrauch, so daß 0,25 kg Hochdruckdampf (2 MPa, 490 K) aus der GSSTFR-Anlage exportiert werden kann. Der Verbrauch an Kühlwasser beträgt ungefähr 19 m³/t Methanol.

Darüber hinaus können Einsparungen an Investitionskosten sowie an Einsatzmaterial und Energie im Bereich der Synthesegasherstellung erwartet werden. In einer Anlage vom Lurgi-Typ führt jede Abweichung vom stöchiometrischen Verhältnis im Feedgas sofort zu einer erheblichen Anhebung des Inertgasspiegels im Recyclestrom; folglich muß mehr Entspannungsgas abgegeben werden und die Gesamtumsatzrate vom Einsatzstoff im Methanol fällt ab. In einer Anlage mit Rieseleraktor kommt es bei einer Abweichung vom stöchiometrischen Verhältnis im Feed zu einem kleinen Überschuß einer der Reaktanten; dieser Überschuß kann am Kopf des Reaktors abgelassen werden (und z. B. als Brennstoff Verwendung finden), ohne daß der Reaktorbetrieb beeinträchtigt wird. Aus diesen Gründen ist der Aufwand für die Synthesegasherstellung kleiner, weil nämlich nicht in jedem Fall die kleinstmögliche Bildung von Inerten erzielt werden muß. Dieselbe Argumentation trifft auf eine Anlage mit einem Reaktorsystem mit Zwischenabzug zu.

5.2 Reaktor mit Zwischenabzug (RISPR) gegenüber Lurgi-Verfahren

Investitionskosten: Die wichtigste Einsparung an Investitionskosten wird erzielt, weil der Recycleloop entfällt. Folglich gibt es auch keine Wärmeaustauscher. Die Katalysatormenge ist um ungefähr 40 % niedriger und die Reaktorvolumina sind entsprechend kleiner. Der Frischgaskompressor hat die gleiche Größe wie in einer herkömmlichen Anlage. Die vier Füllkörperabsorber, die zwei Entspannungsbehälter, die Pumpe zur Rückführung des Lösungsmittels und das Lösungsmittel selbst, erfordern beim RISPR-Typ zusätzlich Investitionskosten. Diese Investitionskosten sind niedriger als die für einen Kreiskompressor, für die Wärmeaustauscher und das zusätzliche Reaktorvolumen. Im Bereich der Kondensation ist die benötigte Kühlfläche kleiner, weil Inertgas praktisch nicht vorhanden ist. Mithin sind die Gesamtinvestitionskosten des RISPR-Reaktorsystems mit Zwischenabzug des Produkts signifikant kleiner.

Einsatzstoffe und Energieversorgung: Prinzipiell ist der spezifische Einsatzstoffverbrauch beim RISPR-System gleich oder besser als bei einem konventionellen Prozeß – das hängt wesentlich ab von der Anzahl der Einheiten Reaktor/Absorber. Die Umsetzung von CO₂ erfolgt wesentlich langsamer als die Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff. Deshalb ist der CO₂-Gehalt im Entspannungsgas beim RISPR-System hoch. Einsparungen in dieser Hinsicht sind beim diskutierten System dann möglich, wenn das Synthesegas eine niedrige CO₂-Konzentration hat. Wegen der Einsparung der Rückführungsenergie kann das diskutierte System 0,25 kg Hochdruckdampf (Parameter: 2 MPa, 490 K) pro kg Methanol abgeben. Der Verbrauch an Kühlwasser ist auf 14 m³/t Methanol herabgesetzt.

Nunmehr sollen die drei Prozesse gleichzeitig bewertet werden und unter Berücksichtigung der experimentellen Ergeb-

nisse können die folgenden Schlußfolgerungen gezogen werden:

5.3 Schlußfolgerungen

Zur Bewertung und Beurteilung der beiden vorgeschlagenen Methanol-Herstellungsverfahren stehen lediglich experimentelle Ergebnisse aus einer Kleinanlage zur Verfügung. Wegen der noch unvollständigen Information muß jede Schlußfolgerung bezüglich der Wirtschaftlichkeit sorgfältig abgewogen werden. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind folgende Aussagen möglich: Die Methanol-Prozesse mit den beiden vorgeschlagenen Reaktoren GSSTFR und RISPR (der Feststoff-Rieseleraktor und der andere mit Zwischenabzug des Produktes) realisieren erhebliche Einsparungen an spezifischem Energieverbrauch, so daß Hochdruckdampf abgegeben werden kann, wohingegen beim herkömmlichen Prozeß lediglich der Energieeigenbedarf gedeckt wird. Der spezifische Verbrauch an Einsatzmaterial beim RISPR-Typ ist ähnlich oder kleiner als bei einem herkömmlichen System. Dagegen wird beim GSSTFR-Typ eine spektakuläre Verminderung des Verbrauchs an Einsatzstoffen realisiert: Es wird ein vollständiger Umsatz der Reaktanten bei einem einzigen Durchgang erreicht, so daß der Entspannungsgasstrom lediglich aus Inertgasen besteht. Wenn das Frischgas nicht stöchiometrisch ist, wird die überschüssige Komponente mit dem Abgas abgegeben. Diese Besonderheit hat auch einen günstigen Einfluß auf den Energie- und Einsatzstoffverbrauch im Bereich der Synthesegaserzeugung.

Die Investitionskosten beim RISPR-Typ sind signifikant kleiner als beim Lurgi-Verfahren: Der teure Kreiskompressor und die Wärmeaustauscher werden durch einfache Absorber, Entspannungsbehälter und Flüssigkeitspumpen für das Lösungsmittel ersetzt. Die Kosten für den Konverter und den Katalysator sind reduziert, weil höhere spezifische Umsatzraten erreicht werden. Der Recycleloop entfällt vollständig. Außerdem sind die Katalysatormenge und das Reaktorvolumen kleiner. Allerdings ist zu erwarten, daß die Gesamtinvestitionskosten beim GSSTFR-System gleich sind wie bei einer Lurgi-Anlage wegen der hohen Kosten für das Feststoffhandling, die bei kontinuierlicher Betriebsweise anfallen. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt kann allerdings noch keine zuverlässige Schätzung über die Kosten für das Feststoffsystem bei hohem Druck anzugeben: Das hängt damit zusammen, daß keine entsprechend zuverlässigen Daten für diese Hochdrucktechnologie zur Verfügung stehen.

Wir sind aber abschließend der Meinung, daß sowohl beim GSSTFR-Typ als auch beim RISPR-Typ eine wirtschaftliche Verbesserung gegenüber heutigen Methanol-Anlagen erreicht wird. Für eine endgültige Bewertung dieser beiden Prozesse ist weitere Entwicklungsarbeit an einer halbtechnischen Anlage erforderlich. Die Entwicklungsarbeit für das RISPR-System erscheint einfach, weil sie nur klassische Technologie mit Gasen und Flüssigkeiten betrifft.

Die Autoren danken der Universität Twente und der Royal Dutch Shell Gruppe für die finanzielle Unterstützung der Experimente am GSSTFR-Typ, der BASF AG, Ludwigshafen/Rh., für das Zurverfügungstellen des Katalysators und Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Cremer für das kritische Durchlesen des Manuskriptes.

Eingegangen am 5. Oktober 1988 [B 5474]

Literatur

- [1] Westerterp, K. R.; Kuczyński, M.: Hydrocarbon Process. (1986) Nr. 11, S. 80/83.
- [2] Westerterp, K. R.; Kuczyński, M.: in print (IEC Research).

- [3] Supp, E.: Chem. Technol. 3 (1973) Nr. 7, S. 430/435.
 [4] Kuczynski, M.; Browne, W. I.; Fontein, H. J.; Westerterp, K. R.: Chem. Eng. Process. 21 (1987) S. 179/191.
 [5] Seyfert, W.; Luft, G.: Chem.-Ing.-Tech. 57 (1985) S. 482.
 [6] Westerterp, K. R.; Kuczynski, M.: Chem. Eng. Sci. 42 (1986) S. 1539/1551.
 [7] Kuczynski, M.; Pieters, R. T.; Oyevaar, M. H.; Westerterp, K. R.:

- Chem. Eng. Sci. 42 (1987) S. 1887/1898.
 [8] Kuczynski, M.; van Ooteghem, A.; Westerterp, K. R.: Colloid Polymer Sci. 264 (1986) S. 362/7.
 [9] Westerterp, K. R.; Kuczynski, M.: Chem. Eng. Sci. 42 (1987) S. 1871/1885.
 [10] Kuczynski, M.; 't Hart, W.; Westerterp, K. R.: Chem. Eng. Process. 20 (1986) S. 53/58.

Die Rolle der Sensoren in der Verfahrenstechnik*

Helmut Raab**

Sensoren dienen in der Verfahrenstechnik in erster Linie zur Informationsbeschaffung aus einem laufenden Prozeß, um dessen verfahrenstechnische Führung optimal zu gewährleisten. Neue Meßmethoden für klassische Meßgrößen und die Weiterentwicklung der Gerätetechnik haben die Möglichkeiten der Informationsgewinnung verbessert und damit die Auslegung verfahrenstechnischer Anlagen beeinflusst. Statistisch belegt wird die starke Zunahme der Sensoren und die zunehmende Erfassung von Bilanzgrößen und der Produktzusammensetzung. Die Veränderungen in der Verfahrenstechnik bestimmen das Anforderungs- und das Einsatzprofil der Sensoren. Die Mikroelektronik erlaubt die Erweiterung des Funktionsvorrates und der Informationsinhalte. Damit entsteht eine neue Generation von Sensoren, die nicht nur dazu beiträgt, die erhöhten meßtechnischen Ansprüche zu erfüllen, sondern auch die „Handhabbarkeit“ der modernen Sensortechnik durch die Instandhaltung ermöglicht.

The role of sensors in process engineering. The principal function of sensors in process engineering is to obtain information about an ongoing process in order to ensure optimum management of that process in terms of process engineering. New methods of measuring conventional parameters, and recent advances in instrumentation technology, have improved ways of obtaining information and so influenced the interpretation of process engineering installations. Statistical evidence confirms a sharp increase in the number of sensors, and the increasing tendency to record flow and level measurements and product composition. Changes occurring in process engineering determine the requirements sensors have to meet and the ways in which they can be used. Microelectronics makes it possible to extend the range of functions available and the information content. This is giving rise to a new generation of sensors which are not only helping to meet the higher measurement standards required but are also making modern sensor technology more "user friendly", specially for maintenance.

1 Einführung

Mit den Mitteln der Prozeßleitechnik wird der Informationsfluß in der durch die Verfahrenstechnik bestimmten chemischen Produktion ermöglicht. Eine wesentliche Aufgabe übernehmen dabei die Sensoren [1]. Um diesen Zusammenhang zu verstehen, ist es nützlich, zunächst einen Blick auf die Struktur der Leitechnik zu werfen. In der Darstellung einer Pyramide ist der hierarchische Aufbau der Leitebenen und des damit befaßten Personenkreises gut erkennbar (Abb. 1). Die Pyramidensegmente lassen sich in dieser Darstellung als Maß für die, vom verfahrenstechnischen Prozeß nach oben gehenden Informationen auffassen. Weiterhin wird sichtbar, daß die Feldebene die Vermittlerrolle zwischen dem Prozeß und den Prozeßführungsebenen übernimmt. Wo stehen die Sensoren in dieser Strukturdarstellung? Sie sind Bestandteil der Feldebene wie Abb. 2 zeigt. Hier sind die

wichtigsten Funktionen, die in der Feldebene erfüllt werden sollen, dargestellt.

Abb. 1. Struktur der Leitechnik in der verfahrenstechnischen Produktion; betroffener Personenkreis.

* Vortrag auf dem Jahrestreffen der Verfahrens-Ingenieure, 20. bis 23. Sept. 1988 in Hannover.
 ** Dr. H. Raab, BASF AG, 6700 Ludwigshafen/Rh.