

# Kobalt-basierte Fischer-Tropsch Synthese und CO-Konvertierung für CO-reiche Synthesegase

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte  
DISSERTATION

von  
Dipl.-Ing. Régis D. Edzang Edzang  
aus Libreville in Gabun

Referent: Prof. Dr.-Ing. Georg Schaub

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Roland Dittmeyer

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juli 2015

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Hintergrund .....	1
2	Zielsetzung der Arbeit .....	4
3	Literaturübersicht .....	5
3.1	Fischer-Tropsch-Synthese .....	5
3.1.1	Gesamtverfahren.....	5
3.1.2	Mechanismen und Produktverteilung.....	10
3.1.3	Reaktoren für die Tieftemperatur-Synthesevariante .....	14
3.1.4	Kobalt-basierte FT-Katalysatoren.....	17
3.2	CO-Shift.....	19
3.2.1	Thermodynamik .....	19
3.2.2	Verfahrensvarianten .....	20
3.2.3	Kupfer-basierte Katalysatoren .....	21
3.3	Kombinationen der Reaktionen Fischer-Tropsch und CO-Shift.....	22
3.3.1	Bi- und multifunktionelle Katalysatoren .....	22
3.3.2	Physikalische Mischung der Katalysatoren Co und Cu .....	23
4	Vorgehensweise und Methoden.....	26
4.1	Experimentelle Vorgehensweise .....	28
4.1.1	Beschreibung der Versuchsanlage.....	28
4.1.2	Verwendete Katalysatoren und Versuchsdurchführung.....	30
4.2	Analytik.....	32
4.3	Versuchsauswertung und Definitionen .....	34
4.4	Rechnerische Vorgehensweise.....	36
4.4.1	Reaktormodell und Stoffmengenbilanzen .....	36
4.4.2	Ermittlung der Parameter zur Formalkinetik.....	37
4.5	Schüttungsaufbau und Versuchsprogramm .....	38
4.5.1	Schüttungsaufbau .....	38
4.5.2	Versuchsprogramm .....	39
5	Ergebnisse und Diskussion .....	42

5.1	Rechnerische Vorbetrachtungen auf Basis von Literaturinformationen	42
5.1.1	Übersicht und Annahmen	42
5.1.2	Aktivität der Co-basierten FT-Synthese und in-situ CO-Shift-Reaktion	45
5.1.3	Produktverteilung und in-situ CO-Shift-Reaktion	47
5.2	CO-Shift-Katalysator Cu separat (Referenz)	49
5.2.1	Vorversuche: Einfluss des unterstöchiometrischen $H_2O/CO$ -Eintrittsverhältnisses auf den Umsatz und die Selektivität	49
5.2.2	Katalysatorstabilität	51
5.2.3	Einfluss auf Umsatz und Ausbeute	52
5.2.4	Auswertung der Formalkinetik und Abschätzung des Stofftransporteinflusses	53
5.3	Fischer-Tropsch-Katalysator Co separat (Referenz)	55
5.3.1	Katalysatorstabilität	55
5.3.2	Einfluss auf Umsatz und Ausbeute	55
5.3.3	Einfluss auf die Kohlenwasserstoff-Produktverteilung	57
5.3.4	Auswertung der Formalkinetik und Abschätzung des Stofftransporteinflusses	59
5.3.5	Einfluss des $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnisses auf Stabilität, Aktivität und Kohlenwasserstoff-Produktverteilung	61
5.4	Zweischicht-Anordnung	66
5.4.1	Stabilität der Katalysatoren	66
5.4.2	Einfluss auf Umsatz und Ausbeute	67
5.4.3	Einfluss des Cu-Katalysators auf die Kohlenwasserstoff-Produktverteilung	68
5.4.4	Auswertung der Formalkinetik und Abschätzung des Stofftransporteinflusses	71
5.5	Physikalische Mischung	73
5.5.1	Stabilität der Katalysatoren	73
5.5.2	Einfluss auf Umsatz und Ausbeute	74
5.5.3	Einfluss auf die Kohlenwasserstoff-Produktverteilung	75

5.5.4	Auswertung der Formalkinetik und Abschätzung des Stofftransporteinflusses .....	77
5.6	Vergleich der Schüttungsanordnungen .....	79
5.6.1	Einfluss auf die CO-Shift-Aktivität .....	79
5.6.2	Einfluss auf die FT-Aktivität .....	81
5.6.3	Einfluss auf die Kohlenwasserstoff-Produktverteilung .....	83
5.6.4	Einfluss auf die effektive Formalkinetik .....	86
6	Rechnerische Fallstudien .....	93
6.1	Untersuchte Reaktor-Anordnungen und Betriebsbedingungen .....	93
6.1.1	Konventionelle Anordnung der Reaktoren (Referenz) .....	94
6.1.2	Dreischichtreaktor (DSR) .....	95
6.1.3	Mikrostrukturierter Membranreaktor (MMR) .....	98
6.2	Vergleich der Rechenergebnisse .....	102
7	Schlussfolgerungen und Ausblick .....	105
7.1	Schlussfolgerungen .....	105
7.2	Ausblick .....	108
8	Zusammenfassung .....	109
9	Summary .....	117
10	Literaturverzeichnis .....	126
11	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis .....	140
11.1	Lateinische Symbole .....	140
11.2	Griechische Symbole .....	142
11.3	Indizes .....	143
11.4	Abkürzungen .....	143
12	Anhang .....	146
12.1	Ergänzungen zur Literatur .....	146
12.1.1	Synthesegaserzeugung und technische FT-Reaktoren .....	146
12.1.2	Thermodynamische Aspekte .....	147
12.2	Ergänzungen zu Vorgehensweise und Methoden .....	148
12.2.1	Verwendete Stoffe .....	148
12.2.2	Gaschromatographie .....	148

12.2.3	Dampf-Flüssigkeit-Betrachtungen mit Aspen .....	153
12.3	Ergänzungen zum Reaktormodell.....	153
12.3.1	Annahme des Pfropfstromreaktors.....	153
12.3.2	Annahme der isobaren und isothermen Betriebsweise .....	156
12.3.3	Einfluss des Stofftransports.....	157
12.3.4	Einfluss des Wärmetransports .....	164
12.4	Ergänzungen zu den Ergebnissen.....	165
12.4.1	Ermittlung des H <sub>2</sub> /CO-Verhältnisses in Katalysatornähe .....	165
12.4.2	Ergänzendes zu FT-Messungen mit Co separat.....	166
12.4.3	Ergänzendes zu den experimentellen Anordnungen .....	168
12.4.4	Ergänzendes zu den Analysen der Katalysatoren .....	170
12.4.5	Ergänzendes zur Stabilität des Cu-Katalysators.....	174
12.4.6	Fehlerbetrachtung .....	175

# 1 Einleitung und Hintergrund

Flüssige Energieträger spielen in einer globalisierten Welt mit vernetzten Gesellschaften eine herausragende Rolle. Sie sind der Garant für die Mobilität von Menschen und Gütern am Land, über See und in der Luft. 2012 betrug der Endenergieverbrauch des Verkehrs in Deutschland mehr als 60 Millionen Tonnen Öläquivalent. Über 90 % davon sind auf Kraftstoffe aus dem endlichen Energierohstoff Mineralöl zurückzuführen (AGEB 2013). Abschätzungen zu Folge kann der weltweite Bedarf an flüssigen Kraftstoffen im Mobilitätsbereich zwischen 2010 und 2040 um 63 % ansteigen (EIA 2013). Gleichzeitig soll der Ausstoß der Treibhausgase aus Klimaschutzgründen nicht weiter zunehmen. Dazu haben sich führende Industriestaaten im Rahmen eines Klimagipfels der Vereinten Nationen 2012 in Doha erneut verpflichtet.

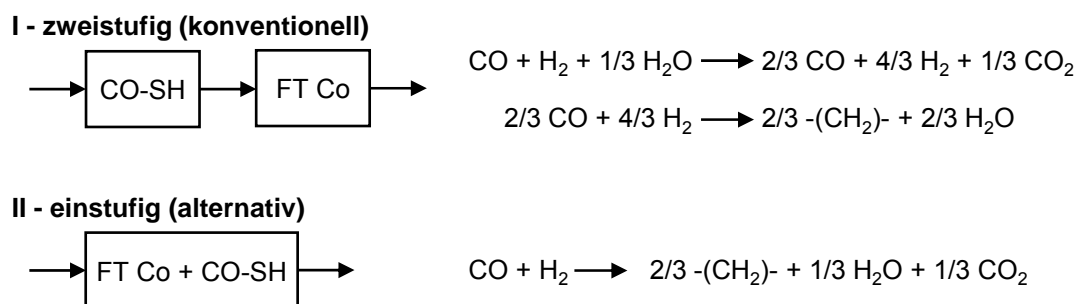
Möglichkeiten zur Reduzierung der Erdölabhängigkeit sind vorhanden und Gegenstand der Forschung. Flüssige Kraftstoffe aus Biomassen besitzen vergleichbare Energiedichten wie konventionelle Kraftstoffe und bieten technisch erprobte und CO<sub>2</sub>-neutrale Alternativen zur Substitution des Erdöls. In Lagerung und Handhabung ähneln sie den konventionellen Kraftstoffen und erlauben die Nutzung der bestehenden Verteilungsinfrastruktur (FNR 2007). Die globale Produktion von Bioethanol und Biodiesel hat sich in zehn Jahren mehr als vervierfacht und betrug 2013 65,3 Millionen Tonnen Öläquivalent (BP 2014). Sie werden konventionellen Kraftstoffsorten zur Minderung des Erdölbedarfs zugemischt. Die Zumischung der Biokraftstoffe ist im Hinblick auf charakteristische Verbrennungsprozesse in üblichen Verbrennungsmotoren nur bis zu einem begrenzten Anteil zulässig (Schaub und Vetter 2007).

Durch den Einsatz synthetischer Kohlenwasserstoffe können höhere Zumischungsanteile erzielt werden. Ihre Herstellung geht über die Synthesegas-erzeugung und -umsetzung in Endprodukte, die große Ähnlichkeit mit den konventionellen Kraftstoffen zeigen. Dies macht eine Obergrenze des Zumischungsanteils überflüssig. Synthetische Diesel-Kraftstoffe, als Beispiel, weisen mit einer Cetanzahl von über 70 ein gutes Zündverhalten auf. Sie bestehen überwiegend aus Alkanen mit vernachlässigbaren Anteilen an Aromaten und Schwefel-, Schwermetall- und Stickstoffverbindungen (de Klerk 2011). Aufgrund dieser günstigen Zusammensetzung kann die Anwendung des synthetischen Diesel-Kraftstoffes einen wichtigen Beitrag leisten zur Reduzierung der Emission von unverbrannten Kohlenwasserstoffen, CO, Feinstaub und NO<sub>x</sub> im Straßenverkehr (Gill et al. 2011). Derartige synthetische Kraftstoffe können über den Weg der Fischer-Tropsch-Synthese gewonnen werden.

Die Fischer-Tropsch (FT)-Synthese ist ein technisch komplexer Prozess zur Produktion von Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Kettenlänge, ausgehend vom Synthesegas. Je nach Synthesever variante und Auslegung der Produktaufbereitung können verschiedene Kraftstoffe und besondere Chemikalien hergestellt werden (Maitlis 2013). Die Erzeugung des notwendigen Synthesegases erfolgt heute großtechnisch aus den Kohlenstofflieferanten Kohle oder Erdgas generiert (coal-to-liquid, CTL bzw. gas-to-liquid, GTL). Sasol betreibt seit 1955 CTL-Anlagen in Südafrika (Steynberg 2004). Heute stehen mit Oryx und Pearl zwei moderne GTL-Anlagen in Katar. Die Oryx FT-Anlagen wurden auf Basis der Sasol-Technologie entwickelt und können eine Produktionskapazität von 17 000 Barrel pro Tag und Reaktor erreichen (de Klerk et al. 2013). Die Pearl FT-Anlagen von Shell können bis zu 140 000 und 120 000 Barrel pro Tag flüssiger Produkte bzw. kurzkettiger Kohlenwasserstoffe produzieren (Shell).

Aus ökologischen und politischen Gründen finden vor allem in der Europäischen Union FT-Forschungsarbeiten mit Biomasse als erneuerbarem Rohstoff statt (biomass-to-liquid, BTL). Vereinzelt wurden bereits FT-BTL-Anlagen in kleinem Maßstab betrieben, z.B. bei ECN Biomass in den Niederlanden (Boerrigter et al. 2002) oder CHP Güssing in Österreich (Rauch et al. 2010). Die geringe volumenspezifische Energiedichte und regional begrenzte Verfügbarkeit des Rohstoffes Biomasse zwingen zum Bau kleiner Anlagen, zur Abdeckung der ganzen Prozesskette nahe dem Ort der Biomasse-Erzeugung. Kleine FT-Anlagen können allerdings nicht ohne weiteres gewinnbringend betrieben werden. Dieses Hemmnis könnte mit einer dezentralen Überführung der Biomasse in ein energetisch dichteres Zwischenprodukt mit anschließendem Transport zu einer wirtschaftlichen FT-Großanlage überwunden werden (Karlsruher bioliq-Prozess, Dahmen et al. 2012).

Als Katalysator für die FT-Synthese zeigt Kobalt eine günstige Aktivität und Selektivität. Dieser Katalysator benötigt allerdings  $H_2$ -reiche Synthesegase mit einem  $H_2/CO$ -Verhältnis nahe 2. Die Vergasung fester Rohstoffe liefert i. A. ein  $CO$ -reicheres Synthesegas mit einem für die Synthese unterstöchiometrischen  $H_2/CO$ -Verhältnis. Deshalb bedarf es einer Einstellung des  $H_2/CO$ -Verhältnisses, vor der  $Co$ -FT-Synthese. Dies geschieht heutzutage mithilfe der  $CO$ -Konvertierung, auch  $CO$ -Shift ( $CO$ -SH) genannt. Eine Alternative, der  $Co$ -basierten FT-Synthese die Funktion der  $CO$ -Shift-Reaktion zu verleihen, könnte durch die Zugabe von  $CO$ -Shift-aktiven Katalysatoren bestehen. Die zwei Einstellungsmöglichkeiten des  $H_2/CO$ -Verhältnisses sind in Abbildung 1.1 dargestellt.



**Abbildung 1.1:** Möglichkeiten zur Einstellung des  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnisses für die Co-FT-Synthese ausgehend von CO-reichem Synthesegas ( $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ ) und entsprechende Brutto-Reaktionsgleichungen

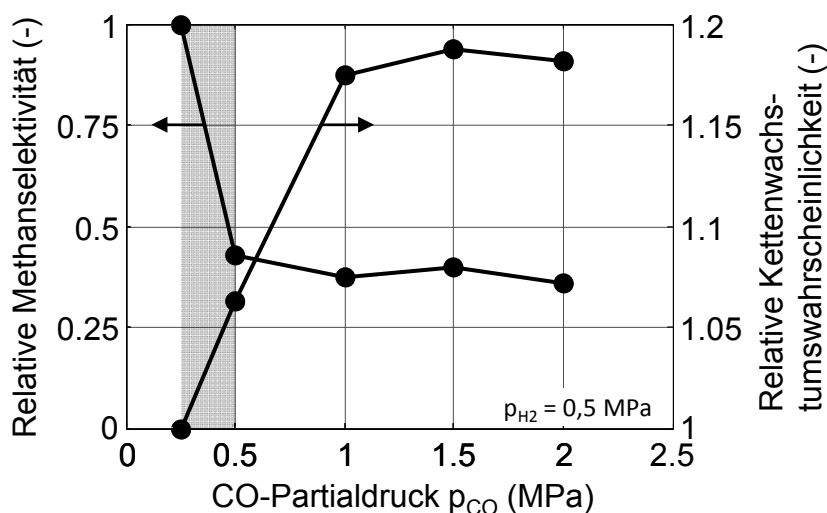
Die Herstellung synthetischer Kraftstoffe ist kostenintensiver als die Produktion von Erdöl-Kraftstoffen in heutigen Raffinerien. Optimistische Schätzungen zu Folge kann sie im Vergleich um mehr als einen Faktor 1,5 teurer sein (Schaub und Edzang 2011). Eine Kombination des Co-Katalysators mit einem CO-Shift-Kontakt, z. B. Cu, in einem einzigen Reaktor kann für die Synthese von wirtschaftlichem Vorteil sein. Die Einsparung eines Shift-Reaktors macht den FT-Prozess einfacher. Außerdem könnte eine kontrollierte in-situ Erzeugung von  $\text{H}_2$  zusammen mit dem hohen CO-Partialdruck eine positive Wirkung auf die Selektivität zu den länger-kettigen Kohlenwasserstoffen haben. Zudem reagiert das bei der Synthese gebildete Wasser teilweise ab, sodass hohe Wasserdampfpartialdrücke vermieden werden, die eventuell zu einer unerwünschten Deaktivierung des Katalysators führen (Rohde 2011).

Der Nutzen der Kombination von Co- und Cu-Katalysatoren in einer physikalischen Mischung zur Synthese von langkettigen Kohlenwasserstoffen ist kontrovers diskutiert. Frühere Untersuchungen mit physikalisch gemischten Katalysatoren zeigen eine hohe Selektivität zu den Zielprodukten (Post und Sie 1985, Tominaga et al. 1987) und eine gute Katalysatorstabilität (Chanenchuk et al. 1991). Lualdi et al. 2011 zeigen hingegen eine systematische Abnahme der FT-Aktivität in Anwesenheit des Cu-Katalysators und Lillebø et al. 2013 vermuten einen Verlust der FT-Aktivität durch die Berührung der beiden Katalysatoren. Zusätzliche Forschungsarbeiten können helfen, weitere Aufschlüsse über den Einfluss der physikalischen Mischung auf die FT-Synthese zu gewinnen. Weiterführend können neuartige Katalysatoranordnungen im Hinblick auf CO-reiche Synthesegase die Co-basierte FT-Synthese attraktiver darstellen.



## 2 Zielsetzung der Arbeit

CO-reiche Synthesegase können die Selektivität kraftstoffrelevanter Fischer-Tropsch-Produkte verbessern, weil hohe CO-Partialdrücke die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit positiv beeinflussen. Steigende Werte der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit erhöhen die Bildung langkettiger Kohlenwasserstoffe  $C_{5+}$ . Gleichzeitig nimmt dabei die Bildung kürzerkettiger Produkte und Methan ab. Abbildung 2.1 zeigt den Einfluss des CO-Partialdrucks auf Methanselectivität und Kettenwachstumswahrscheinlichkeit sowie das Potential einer Variation des  $H_2/CO$ -Verhältnisses. Außerdem ist stöchiometrisch ein  $H_2/CO$ -Verhältnis von 2 erforderlich für einen vollständigen CO-Umsatz. Ohne die CO-Konvertierung (CO-Shift) ist der CO-Umsatz bei niedrigeren  $H_2/CO$ -Verhältnissen aufgrund des  $H_2$ -Mangels begrenzt.



**Abbildung 2.1:** Potential der CO-Partialdruck-Erhöhung bei konstantem  $H_2$ -Partialdruck zur Verbesserung der Produktverteilung. Unterlegung: Bereich von  $H_2/CO$  zwischen 2 und 1. Co-Katalysator,  $T = 180\text{ °C}$ , Punkte auf Basis Schulz et al. 1995

Vor diesem Hintergrund sollen Untersuchungen zur Kombination eines Cu-Shift-Katalysators mit einem Co-FT-Katalysator in einem einzigen Reaktor erfolgen. Dabei stehen folgende Aspekte im Vordergrund:

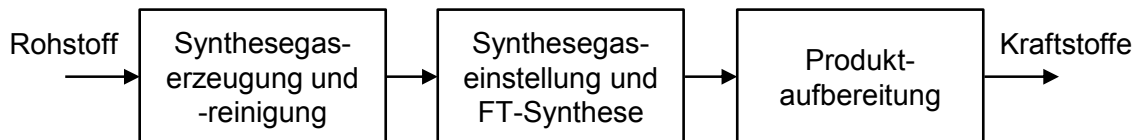
- Untersuchung zur Stabilität, Aktivität und Selektivität der Katalysatoren bei unterstöchiometrischen Verhältnissen  $H_2/CO$  und  $H_2O/CO$ ,
- Korrelation und mathematische Beschreibung des Einflusses von Reaktionstemperatur, Edukt-Volumenstrom und -Zusammensetzung,
- Untersuchung der gegenseitigen Beeinflussung der verwendeten Katalysatoren bei Anordnung in physikalischer Mischung und Zweischicht,
- Modellgestützter Vergleich neuartiger Reaktor-Anordnungen.

## 3 Literaturübersicht

### 3.1 Fischer-Tropsch-Synthese

#### 3.1.1 Gesamtverfahren

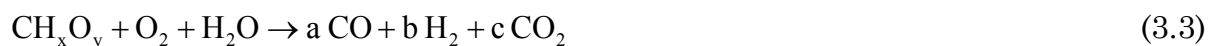
Die Fischer-Tropsch (FT)-Synthese ist ein technischer Prozess zur industriellen Herstellung synthetischer Kohlenwasserstoffe. Mehrere Verfahrensschritte sind dazu notwendig, die vereinfacht in Stufen zusammengefasst werden können (Abbildung 3.1). Für die Synthesegaserzeugung kommen großtechnisch Erdgas und Kohle als Rohstoffe zum Einsatz. Auch Biomassen können als Ausgangstoffe dienen. Bei einigen neuen Anlagen kommen Kohle/Biomasse-Mischungen zum Einsatz (Liu et al. 2011). Die Wahl des Rohstoffs entscheidet über das Synthesegase-Produktionsverfahren.



**Abbildung 3.1:** Vereinfachtes Grundfließbild zur Herstellung synthetischer Kraftstoffe durch die FT-Synthese

#### Synthesegaserzeugung

Ausgehend vom Erdgas ergibt sich das Synthesegas über die Reformierung oder die Partialoxidation. Bei der Reformierung reagieren Methan und Wasserdampf in einer endothermen Reaktion (Gleichung 3.1). Ni-basierte Kontakte dienen als Katalysator. Die benötigte Reaktionsenergie kann allotherm durch einen Wärmetauscher oder autotherm durch direkte Teilverbrennung des Erdgases aufgebracht werden (Steam Methan Reforming, SMR bzw. autothermal Reforming, ATR). Bei der Partialoxidation reagiert Methan mit Sauerstoff in einer exothermen Reaktion (POX, Gleichung 3.2). Edelmetall-basierte Katalysatoren können die scharfen Betriebsbedingungen der Partialoxidation mindern (CPOX). So lässt sich z. B. die Temperatur oder der O<sub>2</sub>-Bedarf senken. Tabelle 12.1 gibt eine Übersicht über ausgewählte Betriebsbedingungen der Dampfreformierung und der Partialoxydation vom Erdgas (s. Kapitel 12.1.1).



Aus festen Rohstoffen wird das Synthesegas über den Weg der Vergasung erzeugt, wobei z. B.  $O_2$  und  $H_2O$  als Vergasungsmittel fungieren (Gleichung 3.3). Neben Kohle und Biomasse können andere organische und feste Stoffe eingesetzt werden. Dazu zählen Rückstände aus der Erdölveredelung oder Plastikabfall. Die Beschaffenheit des Einsatzstoffes (z. B. Partikelgröße, chemische Zusammensetzung oder Feuchtigkeit) und das gewünschte Endprodukt beeinflussen die Vergaserauswahl. Die Vergaser werden als Wanderbett-, Wirbelschicht- oder Flugstrom-Reaktoren gebaut (abgekürzt WB, WS bzw. FS). Die einzelnen Vergaser unterscheiden sich in Bauart, Reaktionsführung und Betriebsbedingungen, welche die Zusammensetzung des Synthesegases beeinflussen. Der Flugstromvergaser, zum Beispiel, liefert aufgrund der hohen Temperaturen ein teer- und phenol-freies Produkt, was die Synthesegasreinigung vereinfachen kann. Details über die Vergasung fester Rohstoffe befinden sich in Tabelle 12.2 (s. Kapitel 12.1.1) sowie bei Reimert und Schaub 2006.

#### **Synthesegasreinigung**

Ein Reinigungsschritt ist der Synthesegaserzeugung angeschlossen, um Schadstoffe wie S- und N-Verbindungen, HCl, Teere sowie Staub abzuscheiden. Die Gestaltung ist vom verwendeten Rohstoff bestimmt. Ausgehend vom Erdgas bestehen die Schadstoffe hauptsächlich aus S-Verbindungen. Der Großteil davon wird vor der Synthesegaserzeugung abgeschieden (Hydrierung zu  $H_2S$  mit anschließender Ab- oder Adsorption). Die Abscheidung des eventuell im Synthesegas befindlichen Rest-Schwefels erfolgt durch Sorptionsverfahren.

Ausgehend von festen Rohstoffen erlaubt eine Reihe von Sekundär-Maßnahmen die Reinigung des Synthesegases. Die Entfernung von Staub und Teeren kann durch Filtration als trockenes Verfahrensprinzip zur Partikelabscheidung erfolgen. Der Abscheidungsgrad muss bei eins liegen zur Vermeidung von Störungen in nachgeschalteten Anlagenteilen (Zennaro et al. 2013). Das in Kohle und Biomasse enthaltene Cl geht bei der Vergasung teilweise in HCl über, welches aus Korrosionsschutzgründen weitestgehend entfernt werden muss. Dazu können (quasi)-trockene oder nasse Sorptionsverfahren (Wäsche) zum Einsatz kommen.

S- und N-Verbindungen sind sehr kritische Stoffe für die anschließenden katalytischen Prozessschritte, weil sie eine schnelle Katalysatordeaktivierung bewirken. Vor der Co-basierten FT-Synthese müssen z. B. die Anteile von Schwefel und Stickstoff im Synthesegas unter 20 ppb bzw. 10 ppb betragen

(Bartholomew et al. 2005). Dies gelingt durch chemische und physikalische Wäsche (Waschmittel z.B. Methyldiethanolamin MDEA bzw. Methanol) und den Einsatz sogenannter Polzeifilter. Auch die CO<sub>2</sub>-Abscheidung aus dem Synthesegas erfolgt durch Wäschen.

### Synthesegaseinstellung

Die FT-Reaktion erfordert nach der Stöchiometrie ein H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis von zwei (Gleichung 3.4). Das H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis im Synthesegas kann von diesem Wert abweichen, denn es hängt vom Erzeugungsverfahren und verwendeten Rohstoff ab (Tabelle 3.1). In diesem Fall bedarf es einer Synthesegaseinstellung, welche je nach verwendeten FT-Katalysatoren ex-situ oder in-situ geschehen kann (Abbildung 3.2). Im Allgemeinen ist das Synthesegas aus Erdgas H<sub>2</sub>-reich (H<sub>2</sub>/CO ≥ 2). Bei einem H<sub>2</sub>-Überschuß kann die Einstellung des H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses durch direkte Zufuhr von zusätzlichem CO oder durch Abscheidung von H<sub>2</sub>, z. B. mittels Druckwechselabsorption, erfolgen.



**Tabelle 3.1:** Typische Bereiche des H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses im Synthesegas nach verwendeten Rohstoffen.

	Erdgas	Kohle	Biomasse
H <sub>2</sub> /CO (-)	1,7 – 3,8 <sup>a</sup>	0,5 – 1,4 <sup>b</sup>	0,72 – 1,6 <sup>b, c, d, e</sup>

a Zennaro et al. 2013

b Basis Reimert und Schaub 2006

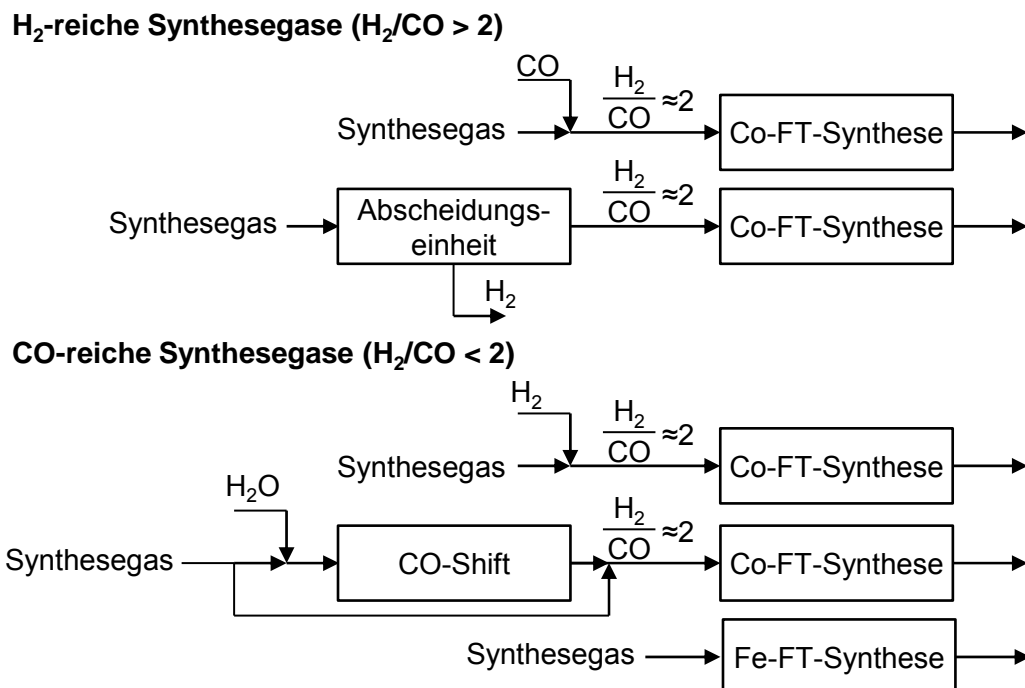
c Raffelt et al. 2006

d Ekbohm et al. 2003

e Hofbauer et al. 2000

Anders als beim Erdgas ist das Synthesegas aus festen Rohstoffen meist CO-reich (H<sub>2</sub>/CO < 2). Die Co-basierten FT-Katalysatoren haben in der Regel keine Aktivität für die CO-Shift-Reaktion (Gleichung 3.5) und erfordern deshalb ein stöchiometrisch nahes H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis im Synthesegas. Die Einstellung des H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses kann gegebenenfalls durch direkte Zufuhr von H<sub>2</sub> gelingen. Eine andere Möglichkeit ist es, Wasserdampf dem CO-reichen Synthesegas in einer anschließenden CO-Shift-Stufe zuzugeben. Näheres über die CO-Shift-Reaktion findet sich in Kapitel 3.2. Anders als Co-Katalysatoren besitzen Fe-FT-Katalysatoren neben ihrer FT-Aktivität auch eine CO-Shift-Aktivität. Bei der Fe-basierten FT-Synthese kann deshalb die Einstellung des H<sub>2</sub>/CO-

Verhältnisses in-situ erfolgen. Dies erlaubt die Umsetzung CO-reicher Synthesegase in einer einzigen katalytischen Prozessstufe.



**Abbildung 3.2:** Mögliche Wege zur Einstellung des  $H_2/CO$ -Verhältnisses im Synthesegas

### Fischer-Tropsch-Synthese und Verfahrensvarianten

Die eigentliche Fischer-Tropsch-Synthese ist eine heterogen katalysierte und stark exotherme Reaktion, bei der CO und H<sub>2</sub> in unterschiedliche Kohlenwasserstoffe und Wasserdampf umgesetzt werden. Alle organischen Produkte sind der Einfachheit halber in Gleichung 3.4 als  $-(CH_2)$ -zusammengefasst. Als Katalysatoren kommen verschiedene Metalle der Gruppe VIII in Frage. Industriell von Bedeutung sind jedoch nur Fe- und Co-basierte Katalysatoren wegen ihrer gute Aktivität, Selektivität und Stabilität. Auch wirtschaftliche Kriterien spielen bei der Katalysatorauswahl eine Rolle. Ruthenium ist um den Faktor 48 teuer als Co und um Größenordnungen teuer als Fe. Daher ist Anwendung von Ru als FT-Katalysator nicht wirtschaftlich (Dry 2004a). Co- und Fe- basierte FT-Katalysatoren kommen in verschiedenen technischen Reaktoren zum Einsatz, die sich hinsichtlich der Wärmabfuhr und der Fest/Flüssigkeit-Trennung unterscheiden (Dry 2002).

Die Synthesetemperatur ist im Hinblick auf die Selektivität (Kapitel 3.1.2) eine wichtige Betriebsbedingung und bestimmt über die Nomenklatur der Verfahrensvariante. Die Tieftemperatur-FT-Synthese wird mit Co- oder Fe-basierten Katalysatoren bei Temperaturen unter 250 °C betrieben (low-

temperature, LT), unter Verwendung von 3-Phasen-Blasensäulen- oder Festbettreaktoren mit Rohrbündeln. Die Hochtemperatur-FT-Synthese verläuft in Wirbelschichtreaktoren mit Fe-basierten Katalysatoren bei 300 – 350 °C (high-temperature, HT). Eine neue Verfahrensvariante auf der Basis von Fe-Katalysatoren ist in Entwicklung, die Mitteltemperatur-FT-Synthese im 3-Phasen-Blasensäulen-Reaktor bei 270 – 290 °C (medium-temperature, MT, Jian Xu et al. 2013). Die wichtigsten technischen FT-Reaktoren sind in Abbildung 12.1 dargestellt (s. Kapitel 12.1.1).

Katalysator und Verfahrensvariante bestimmen wesentlich über die Zusammensetzung des FT-Produkts (Tabelle 3.2) und damit die Gestaltung der nachfolgenden Produktaufbereitung.

**Tabelle 3.2:** Typische Zusammensetzung des FT-Produkts nach Katalysatoren und Verfahrensvarianten, de Klerk und Maitlis 2013

C-Fraktionen	Stoffklasse	Zusammensetzung (Ma.-%)		
		Co-LTFT	Fe-LTFT	Fe-HTFT
C <sub>1</sub>	Alkane	5,6	4,3	12,7
C <sub>2</sub>	Alkene	0,1	1	5,6
	Alkane	1	1	4,5
C <sub>3 - 4</sub>	Alkene	3,4	6	21,2
	Alkane	1,8	1,8	3
C <sub>1 - 5</sub>	O-haltige	1,6	4,2	9,7
C <sub>5 - 10</sub>	Alkene	7,8	7,7	25,8
	Alkane	12	3,3	4,3
	Aromaten	0	0	1,7
	O-haltige	0,2	1,3	1,6
C <sub>11 - 22</sub>	Alkene	1,1	5,7	4,8
	Alkane	20,8	13,5	0,9
	Aromaten	0	0	0,8
	O-haltige	0	0,3	0,5
C <sub>23+</sub>	Alkene	0	0,7	1,6
	Alkane	44,6	49,2	0,4
	Aromaten	0	0	0,7
	O-haltige	0	0	0,2

## Produktaufbereitung

Das Rohprodukt der FT-Synthese ist ein Mehrphasengemisch aus einer Vielzahl an Kohlenstoffverbindungen (Alkane, Alkene und sauerstoffhaltige) und Wasser. Durch sukzessive Abkühlung und Kondensation erfolgt die Trennung in verschiedenen Kohlenstofffraktionen (s. Tabelle 3.2). Die Fraktion C<sub>5-20</sub> kann zu Benzin, Kerosin und Diesel veredelt werden. Die Verfahren dazu basieren auf den Erdölraffinerie-Prozessen, wie z. B. das Isomerisieren, das Reformieren oder das Hydrotreating. Sie sind für die speziellen Anforderungen der FT-Synthese angepasst und optimiert.

Die Oligomerisierung und das Hydrocracken spielen eine wichtige Rolle zur Erhöhung der Ausbeute flüssiger Kraftstoffe. Die Alkene C<sub>3-4</sub> können zu größeren Ketten reagieren, durch Oligomerisierung mit sauren Katalysatoren (z. B. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 140 – 160 °C). Die Oligomerisierung kommt überwiegend bei der Fe-HTFT-Synthese zum Einsatz für die Produktion vom Benzin-Kraftstoff (Sasol Secunda oder PetroSA Mossgas, beide in Südafrika). Die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe C<sub>21+</sub> werden durch das Hydrocracken zu kürzeren Ketten gespalten (300 – 400 °C, 3 – 7 MPa). Dazu können Edelmetalle auf sauren Trägern als Katalysatoren dienen. Das Hydrocracken kommt bei der Co-LTFT-Synthese zur Herstellung von Mitteldestillat-Produkten zum Einsatz (SMDS Bintulu, Malaysia oder Oryx GTL, Katar).

Aufgrund der Vielfalt an Kohlenwasserstoff-Produkten eignet sich die FT-Synthese zur Produktion von Kraftstoffen und Chemikalien, wie Lösungsmittel und spezielle Wachse. Die Koproduktion ist wirtschaftlich attraktiv, weil die Chemikalien in der Regel höhere Erlöse bringen als die Kraftstoffe. Die Gestaltung der Aufbereitungsstufe entscheidet über die Art und Qualität der Endprodukte. Ausführlich ist die Produktaufbereitung bei der FT-Synthese von de Klerk 2010 und Calemma und de Klerk 2013 beschrieben.

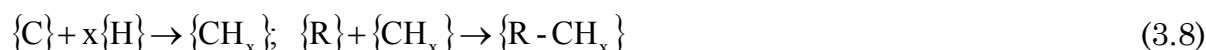
### 3.1.2 Mechanismen und Produktverteilung

#### Mechanismen

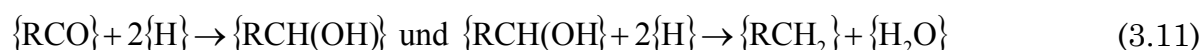
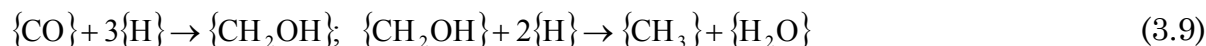
Die FT-Synthese führt in erster Linie zur Bildung linearer Kohlenwasserstoffketten als Alkane und Alkene (Gleichung 3.4) an der Oberfläche des Katalysators. Dabei können sauerstoffhaltige organische Verbindungen als Nebenprodukte entstehen (s. auch Kapitel 12.1.2). In der Literatur finden sich mehrere Mechanismen zur Beschreibung der Produktbildung über die Bildung verschiedener Oberflächenspezies. Demnach verläuft die FT-Reaktion als eine Polymerisation in unterschiedlichen Schritten wie (1) Adsorption der Edukte, (2)

Bildung eines Monomer-Bausteins und Kettenstart, (3) Kettenwachstum, (4) Kettenabbruch und (5) Produktdesorption (Claeys 1997, van der Laan und Beenackers 1999). Die meisten der Mechanismen basieren auf zwei Modellvorstellungen: die dissoziative und die assoziative Aktivierung von CO (Maitlis 2013).

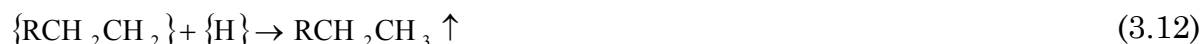
Die dissoziativen Mechanismen gehen von einer CO-Spaltung unter Bildung reaktiver atomarer {C}- und {O}-Oberflächenspezies aus (Gleichung 3.6). Entsprechendes geschieht mit H<sub>2</sub> (Gleichung 3.7). Die atomaren Spezies bilden {CH<sub>x</sub>}-Spezies, welche zu längeren Kohlenwasserstoffketten polymerisieren (Gleichung 3.8). Zu den dissoziativen Mechanismen gehört der Carbid-Mechanismus.



Bei den assoziativen Mechanismen geschieht zunächst eine wasserstoff-assoziierte CO-Spaltung zur Bildung einer Monomethyl-Spezies (Gleichung 3.9). Das Kettenwachstum erfolgt über eine {CO}-Anlagerung zwischen Alkyl-Gruppe und Katalysatoroberfläche (ohne CO-Spaltung, Gleichung 3.10) mit anschließender Hydrierung (Gleichung 3.11). Zu den assoziativen Mechanismen zählt der CO-Insertion-Mechanismus.



Bei allen Mechanismen können verschiedene Teilreaktionen den Kettenabbruch hervorrufen. Eine {H}-Einbindung oder -Abspaltung unter Bildung eines Alkans bzw. Alkens, gefolgt von einer Desorption, beendet das Kettenwachstum (Gleichungen 3.12 und 3.13). Gleichungen 3.14 und 3.15 zeigen den Kettenabbruch unter Bildung von Aldehyden bzw. Alkoholen.





### Produktverteilung und Kettenwachstumswahrscheinlichkeit

Die Vielfalt der gebildeten organischen Produkte erschwert die genaue mathematische Beschreibung der Produktverteilung der FT-Reaktion. Mit dem nach Anderson, Schulz und Flory genannten Modell (ASF-Modell) gelingt es, eine näherungsweise gute Aussage über die Produktverteilung zu treffen (Anderson et al. 1951, King et al. 1981). Das Modell betrachtet die FT-Reaktion als eine ideale Polymerisation mit einer konstanten Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$ . Diese ist von der C-Zahl im Molekül  $N_c$  unabhängig und steht im festen Zusammenhang mit der Produktverteilung, welche als Stoffmengenanteil  $y_n$  oder Massenanteil  $y_m$  ausgedrückt werden kann (Gleichungen 3.16 bzw. 3.17). Der Massenanteil kann vereinfacht als Kohlenstoff-Molanteil  $y_C$  angegeben werden.

$$y_n = (1 - \alpha) \cdot \alpha^{N_c - 1} \quad (3.16)$$

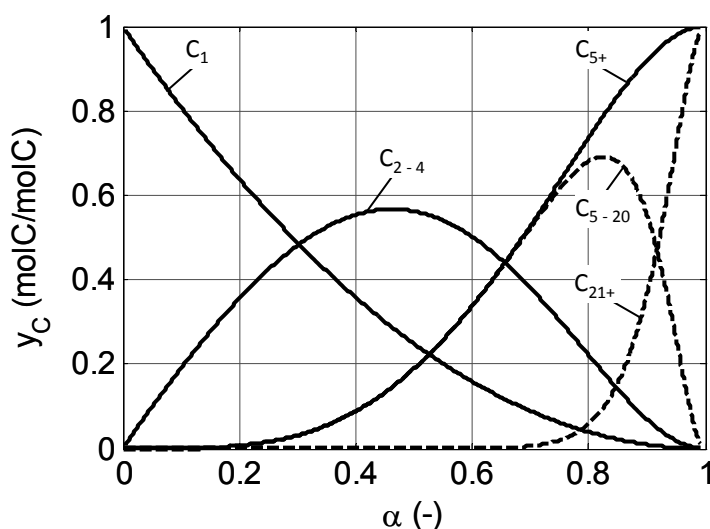
$$y_m = y_C = N_C \cdot (1 - \alpha)^2 \cdot \alpha^{N_c - 1} \quad (3.17)$$

Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  steht für das Verhältnis der Wachstumsrate zur Summe aus Wachstumsrate  $r_w$  und Abbruchrate  $r_{Ab}$  (Gleichung 3.18, van der Laan und Beenackers 1999). Sie bestimmt über die Produktverteilung und damit über die Selektivität der FT-Produkte. Abbildung 3.3 zeigt eine Verschiebung der Produktverteilung hin zu den hohen Kohlenwasserstoffen  $C_{5+}$  mit steigendem  $\alpha$ . Dabei sinkt der Anteil kleinerer Kohlenwasserstoff-Moleküle. Unter der Annahme eines idealisierten ASF-Modells besteht die Produktverteilung bei einem  $\alpha$ -Wert von 0,9 aus 92 molC-% Kohlenwasserstoffen  $C_{5+}$ . Dabei beträgt der Methananteil 1 molC-%. Zur Produktion kraftstoffrelevanter Kohlenwasserstoffe ( $C_{5-20}$ ) sollte die FT-Synthese  $\alpha$ -Werte von über 0,9 erzielen. Im anschließenden Produktaufbereitungsschritt können die längeren Kohlenwasserstoffe  $C_{20+}$  zur gewünschten Fraktion zugeschnitten werden und damit kann die Selektivität der Kraftstoffe erhöht werden (s. Produktaufbereitung, Kapitel 3.1.1).

$$\alpha = \frac{r_w}{r_w + r_{Ab}} \quad (3.18)$$

Eine ideale Produktverteilung nach dem ASF-Modell ist nur möglich, wenn die Bedingungen ( $T$ ,  $H_2/CO$ ,  $p_i$ ) um jedes Aktivzentrum gleich und konstant bleiben würden. Dies ist bei heterogenen Reaktionen wie der FT-Synthese meist nicht der Fall. Deshalb weicht die reale Produktverteilung von dem idealen ASF-Modell ab. Auch Sekundärreaktionen der Alkene können zur abweichenden ASF-Produktverteilung führen (Schulz 1999, Pukas und Hurlbut 2003). Bei FT-

Messungen ist z. B. der Methananteil oft deutlich höher als die Vorhersage des ASF-Modells.



**Abbildung 3.3:** Zusammenhang von Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  und Produktverteilung unter der Annahme eines idealen ASF-Modells

Die Synthesebedingungen beeinflussen die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (Tabelle 3.3). Hohe  $\alpha$ -Werte werden beispielweise durch niedrige Temperaturen, niedrige  $H_2$ - und hohe  $CO$ -Partialdrücke begünstigt. Steigende Temperatur wie steigender  $H_2$ -Partialdruck verstärken die Bildung von Methan und weiteren gesättigten Kohlenwasserstoffen, die nicht zum Kettenwachstum beitragen (Dry 1989, de Deugd 2004). Der Einfluss der Verweilzeit  $\tau$  auf die Produktverteilung ist in der Fachliteratur umstritten. Iglesia et al. 1993 zeigt eine Abnahme der  $C_1$ -Selektivität und eine gleichzeitige Zunahme der  $C_{5+}$ -Selektivität mit steigender Verweilzeit. Dies wird mit der Readsorption und des anschließenden Sekundärkettenwachstums der 1-Alkene erklärt. Andere Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Produktverteilung bei vernachlässigbarem Diffusionseinfluss unabhängig von der Verweilzeit ist (Kuipers et al. 1996, Sari et al. 2009).

**Tabelle 3.3:** Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$ . (+) Zunahme, (-) Abnahme bei steigender Größe, ( $\pm$ ) nicht eindeutig

	T	p	$H_2/CO$	$\tau$
Kettenwachstumswahrscheinlichkeit $\alpha$	-	+	-	$\pm$

### 3.1.3 Reaktoren für die Tieftemperatur-Synthesevariante

Die Tieftemperatur-FT-Synthese ist besonders gut geeignet für die Herstellung von Mitteldestillatprodukten und Wachsen. Dazu eignen sich am besten Co-basierte Katalysatoren, die ein alkanreicherer FT-Produkt liefern (s. Tabelle 3.2) und eine höhere FT-Aktivität als Fe-basierte Katalysatoren besitzen (Dry 2002).

#### Stand der Technik

Bei der Tieftemperatur-Synthese sind eine Gas-, Flüssig- und Festphase an der exothermen FT-Reaktion beteiligt, welche großtechnisch in Blasensäulenreaktoren oder Rohrbündel-Festbettreaktoren durchgeführt wird. Eine schematische Darstellung der zwei Reaktorarten zeigt Abbildung 12.1, im Anhang.

Der Rohrbündelreaktor besteht aus einer Vielzahl Rohren, die mit Katalysator gefüllt sind. Die Abfuhr der entstehenden Wärme gelingt durch siedendes Wasser, welche die Rohre umgibt. Die Temperaturregelung erfolgt durch Druckänderung auf der Seite des Kühlmediums. Die Gewährleistung einer effizienten Wärmeabfuhr zur guten Temperaturkontrolle in der Katalysatorschüttung ist eine Herausforderung. Der kleine Innendurchmesser der Rohre und die Gefahr einer starken inneren Stofftransportlimitierung legen die maximale Katalysatorgröße fest ( $< 5$  mm). Kleine Katalysatorpartikeln ( $< 1$  mm) sind hinsichtlich Vermeidung vom hohen Druckverlust sinnvoll. Gase und Flüssigkeiten fließen nach unten ab und sammeln sich am unteren Reaktorende, wo sie sich trennen lassen. Das Katalysatorbett bleibt im Reaktor fest gebaut. Die einfache Trennung der drei Phasen ist eine der Vorteile des Festbettreaktors. Mit derartigen Reaktoren produziert die Firma Shell 14700 Barrel am Tag in Bintulu, Malaysia sowie nach erfolgreichem Scale-up und Optimierung die weltweit größte FT-Anlage mit einer Produktionskapazität von 140000 Barrel flüssiger Produkte am Tag (Pearl GTL, Katar).

Bei Blasensäulenreaktoren wird das Synthesegas durch einen Verteiler in die Suspensionsphase von unten eingeleitet. Die Suspension besteht aus fein verteilten Katalysatorpartikeln und flüssigem FT-Produkt. Die kleine Partikelgröße von etwa 0,05 – 0,2 mm erlaubt einen vernachlässigbaren inneren Stofftransporteinfluss und eine gute Katalysatorausnutzung. Durch den guten Rückvermischungsgrad (verursacht durch die Aufwärtsbewegung der Gasblasen) kann über einen in der Suspension angeordneten Wärmetauscher die Reaktionswärme hocheffizient abgeführt werden. Dies ermöglicht eine nahezu isotherme Fahrweise der Synthese. Die Gasphase strömt durch die Suspension

durch und verlässt den Reaktor an dessen oberem Ende. Das Flüssigprodukt tritt über einen seitlichen Auslass zur Trennung vom Katalysator aus. Die größte Herausforderung hier ist die Trennung der festen und flüssigen Phasen. Die Oryx GTL-Anlage in Katar wird mit Blasensäulenreaktoren betrieben mit einer Produktion von 34000 Barrel am Tag. Weitere FT-Anlagen mit gleicher Technologie befinden sich im Bau (z. B. Escavros GTL, Nigeria).

Rohrbündel- und Blasensäulen-Reaktoren besitzen jeweils Vor- und Nachteile (Tabelle 3.4). Weitere technische Details finden sich in der Literatur (z. B. Espinoza et al. 1999, Dry 2002, Guettel et al. 2008, und de Klerk et al. 2013).

**Tabelle 3.4:** Ausgewählte typische Merkmale von Festbettreaktoren FBR und Blasensäulenreaktoren BSR, (+) vorteilhaft, (–) nachteilhaft

	FBR	BSR	Bemerkungen
T-Kontrolle	–	+	hocheffiziente Wärmeabfuhr beim BSR
p-Verlust	–	+	hoher Druckverlust beim FBR
Fest/Flüssig-Trennung	+	–	störanfällig beim BSR wegen sehr kleiner Partikeln
Katalysatorlebensdauer	+	–	langsame Deaktivierung von oben nach unten beim FBR
Katalysatornutzung	–	+	Einfluss durch inneren Transport gering beim BSR
Katalysator-austausch	–	+	kontinuierlich möglich beim BSR
Betriebsweise	+	–	stabile Betriebsweise beim FBR
Scale up	+	–	einfacher beim FBR durch Erhöhung der Rohranzahl

Zennaro 2013 behandelt Wirtschaftlichkeitsaspekte des FT-Prozesses auf der Basis heutiger Technologien. Er schätzt die Investition für eine typische FT-GTL-Anlage mit einer Tagesproduktion von 17000 Barrel auf über zwei Milliarden US Dollar ab. Die wirtschaftliche Tendenz, große Anlage zu bauen sowie die hohen Investitionen sind für Investoren und Unternehmer ein großes Risiko. Der Bau kleinerer und effizienterer Anlagen (< 2000 Barrel am Tag) kann dieses wirtschaftliche Hemmnis mindern. Dazu können innovative und verbesserte Technologien im Bereich der Synthesegaserzeugung, der FT-Synthese und der Produktaufbereitung einen wichtigen Beitrag leisten (Maitlis und de Klerk 2013).

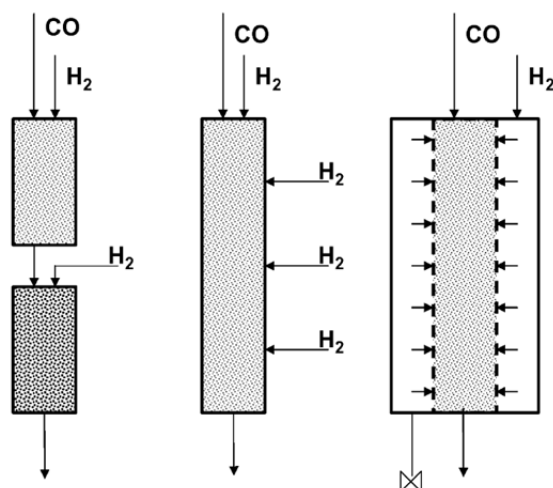
## Membranreaktor und mikrostrukturierter Reaktor

Verschiedene neue Reaktor-Anordnungen werden zurzeit untersucht mit dem Ziel der Intensivierung der Tieftemperatur-FT-Synthese. Ziel dabei ist eine Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute und Verbesserung der Produkt-selektivität mittels verbesserter Wärmeabfuhr und/oder Reduzierung des Porendiffusionseinflusses (de Deugd 2004, Kapteijn et al. 2005, Guettel et al. 2008, Hooshyar et al. 2012, Becker et al. 2014 und Park et al. 2014). Nachfolgend werden zwei Beispiele vorgestellt, der Membranreaktor und der mikrostrukturierte Reaktor.

Die Produktverteilung der FT-Synthese hängt vom  $H_2/CO$ -Verhältnis ab. Die Selektivität zu den länger-kettigen Kohlenwasserstoffen  $C_{5+}$  steigt und die zu den kürzeren Kohlenwasserstoffketten sinkt, wenn das  $H_2/CO$ -Verhältnis kleiner als 2 ist (s. Produktverteilung, Kapitel 3.1.2, Tabelle 3.3). Niedrige  $H_2/CO$ -Verhältnisse führen allerdings zu kleineren Umsätzen, weil die FT-Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt (s. Kapitel 3.1.4) und weil  $H_2$  zur  $CO$ -Umsetzung fehlt. Durch den Einsatz eines Reaktors mit definierten  $H_2$ -Zufuhrstellen kann die  $Co$ -basierte FT-Synthese, ausgehend von  $CO$ -reichem Synthesegas, eine hohe Selektivität der FT-Produkte  $C_{5+}$  bei optimalem Umsatz liefern (Sharifnia et al. 2005). Eine kontinuierliche  $H_2$ -Zufuhr entlang der Schüttung kann durch die Integration einer geeigneten Membran im FT-Reaktor gelingen (Bradford et al. 2005, Khassin et al. 2005, Guettel et al. 2008 sowie Bayat und Rahimpour 2012). Eine Herausforderung ist dabei allerdings die Erzielung eines ausreichend schnellen Stofftransports durch die Membran (Bradford et al. 2005). Abbildung 3.4 veranschaulicht schematisch unterschiedliche  $H_2$ -Zufuhrmöglichkeiten: (1) zwei FT-Schüttungen in Serie mit  $H_2$ -Zufuhr zwischen den beiden Schüttungen, (2) ein FT-Reaktor mit mehreren  $H_2$ -Zufuhrstellen und (3) ein FT-Reaktor mit integrierter Membran zur kontinuierlichen  $H_2$ -Zufuhr entlang der Schüttung.

Mikrostrukturierte Reaktoren weisen sehr gute Eigenschaften hinsichtlich der Wärmeübertragung auf, wegen ihrer kompakten Bauweise mit vielen kleinen Kanälen (Klemm et al. 2004). Der mikrostrukturierte Reaktor erlaubt deshalb den Einsatz von hochaktiven und unverdünnten  $Co$ -basierten FT-Katalysatoren bei guter Temperaturkontrolle. Dabei kann der  $Co$ -Katalysator als feste Schüttung montiert werden (Deshmukh et al. 2010, Firma Velocys Inc.) oder an der Reaktorwand als Schicht aufgebracht werden (Myrstad et al. 2009, Almeida et al. 2013). Guillou et al 2008 stellen einen mikrostrukturierten Reaktor vor mit drei  $H_2$ -Zufuhrstellen zur Erhöhung der Selektivität der Produkt  $C_{5+}$  und Halbierung der Selektivität der Kohlenwasserstoffe  $C_{1-4}$ . Mikrostrukturierte

Reaktoren bestehen aus Modul-Einheiten, welche ein Scale-up oder Scale-down erleichtern können. Dies kann für kleine und mobile FT-Anlagen von Vorteil sein (z. B. mit Erdöl-Begleitgas, Erdgas von entlegenen Feldern oder Biomasse als Rohstoff).



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung unterschiedlicher  $H_2$ -Zufuhrmöglichkeiten für die FT-Synthese mit CO-reichem Synthesegas. Guillou et al. 2008

### 3.1.4 Kobalt-basierte FT-Katalysatoren

Co-basierte Katalysatoren sind i. d. R. stabile und sehr aktive LTFT-Katalysatoren mit guter Selektivität zu langkettigen und gesättigten Kohlenwasserstoffen. Sie eignen sich gut für die Produktion von Diesel-Kraftstoffen (s. Produktaufbereitung, Kapitel 3.1.1). Aufgrund des hohen Co-Preises ist es wichtig, die verwendete Co-Masse optimal zu nutzen. Dies erfolgt durch Aufbringung des Aktivmetalls auf einen porösen und stabilen Träger (z. B. durch Imprägnierung). Die Erzielung einer großen Co-Oberfläche erfolgt über eine hohe Dispersion auf dem Träger. Als Trägermaterial kommen  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  oder  $TiO_2$  in Frage (Dry 2004b).

Zur Erlangung der FT-Aktivität muss das Kobalt in seine metallische Form gebracht werden. Dies geschieht durch Reduktion mit  $H_2$  bei Temperaturen über  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Derartig hohe Temperaturen können den Katalysator noch vor der Synthese zerstören (Sintern). Durch die Einbringung von Edelmetallen als Promotor kann die Absenkung der Reduktionstemperatur auf unter  $400\text{ }^\circ\text{C}$  gelingen. Dabei bleibt die FT-Selektivität des Co-Katalysators unbeeinflusst, während die Hydriereschwindigkeit vom CO erhöht werden kann. Als Promotoren können Pt, Ru oder Re dienen (Schanke et al. 1995, Vada et al. 1995, Dry 2004b und Davis 2013).

Die Katalysatordeaktivierung ist aufgrund des hohen Co-Preises von großer Bedeutung. Stickstoff- und Schwefelverbindungen sind typische Katalysatorgifte (s. Synthesegareinigung, Kapitel 3.1.1). Da es unter LT-Synthesebedingungen i. A. nicht zu CO<sub>2</sub>-Bildung kommt, spielt die Boudouard-Reaktion bei der Deaktivierung keine große Rolle. Ein Aktivitätsverlust kann geschehen, wenn hochmolekulare Wachse die Katalysatorporen füllen und die Sorptionsvorgänge verlangsamen, oder wenn es zur Ablagerung von Kohlenstoff kommt. Außerdem kann der Co-Katalysator ab einem gewissen Wasserdampfgehalt deaktivieren. Hohe H<sub>2</sub>O-Partialdrücke sollen das Sintern und die Oxidation des Katalysators sowie die Bildung nicht aktiver Co-Verbindungen fördern. Zur Erhöhung der Katalysatorlebensdauer auf mehrere Jahre wird der Katalysator in regelmäßigen Abständen regeneriert, z. B. durch thermische Behandlung mit H<sub>2</sub>. Genaueres über die Deaktivierung des Co-Katalysators findet sich in der Literatur (z. B. Dry 2004b, van Steen et al. 2005, Tsakoumis et al., 2010 und Botes et al. 2013).

Ansätze zur Formalkinetik ermöglichen es, den Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit mathematisch zu beschreiben. Bei Co-basierten FT-Katalysatoren hängt die Geschwindigkeit der FT-Reaktion von der Temperatur und den Partialdrücken von H<sub>2</sub> und CO ab (Gleichung 3.19 mit n, m und q als Konstanten). Bei den veröffentlichten formalkinetischen Ansätzen besitzt H<sub>2</sub> eine positive Reaktionsordnung, weil die Reaktionsrate mit zunehmendem H<sub>2</sub>-Partialdruck steigt. CO hat eine hemmende Wirkung auf die FT-Reaktion. Dies zeigt sich durch einen CO-Hemmterm im Nenner oder durch eine negative Reaktionsordnung bei Potenzansätzen. Die meisten Reaktionsgeschwindigkeitsansätze für Co-basierte Katalysatoren sind vom Typ Langmuir-Hinshelwood. Dabei kommt i. A. der H<sub>2</sub>O-Partialdruck nicht explizit vor. Zusammenfassungen zur Formalkinetik der Co-basierten FT-Synthese finden sich in der Literatur (z. B. Frohning et al. 1977, Dry 2004b, Bartholomew et al. 2005 und Botes et al. 2013).

$$r_{\text{FT}} = k_{\text{FT}}(T) \cdot \frac{p_{\text{H}_2}^n \cdot p_{\text{CO}}^m}{(1 + a_{\text{CO}} \cdot p_{\text{CO}})^q} \quad (3.19)$$

Die Produktverteilung bei Co-basierten Katalysatoren ist sehr empfindlich gegenüber Änderungen der Betriebsbedingungen Temperatur, Druck und vor allem H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis (Schulz 1999, Khodakov et al. 2007 und Botes et al. 2013). Eine geringe Temperaturerhöhung kann z. B. zu einem Anstieg der Methanselektivität auf Kosten der länger-kettigen Produkte führen. Im

Allgemein ist die Produktverteilung wenig beeinflusst vom H<sub>2</sub>O-Partialdruck. Neue Veröffentlichungen berichten jedoch über eine Abnahme der Methanselektivität und eine gleichzeitige Zunahme der Selektivität zu den länger-kettigen Produkten mit steigendem H<sub>2</sub>O-Partialdruck (Lualdi et al. 2013 und Yang et al. 2014). Ferner beschäftigen sich verschiedene Studien mit dem Einfluss von CO<sub>2</sub> auf die Produktverteilung bei Co-basierten Katalysatoren. Diese zeigen, dass sich CO<sub>2</sub> unter Co-typischen FT-Bedingungen wie ein Inertgas verhält (z. B. Riedel et al. 1999 und Gnanamani et al. 2011).

## 3.2 CO-Shift

Die CO-Shift-Reaktion, auch als Wassergas-Shift oder CO-Konvertierung benannt, ist ein weit verbreiteter Prozess zur Verarbeitung von Synthesegasmischungen. Großtechnisch kommt diese Reaktion zur vollständigen Umsetzung von CO oder zur Einstellung eines gewünschten H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses zum Einsatz. Derartige industrielle Verfahren sind z. B. die Herstellung von H<sub>2</sub> für die Ammoniaksynthese und die FT-Synthese (Ratnasamy und Wagner 2009 und Zennaro et al. 2013).

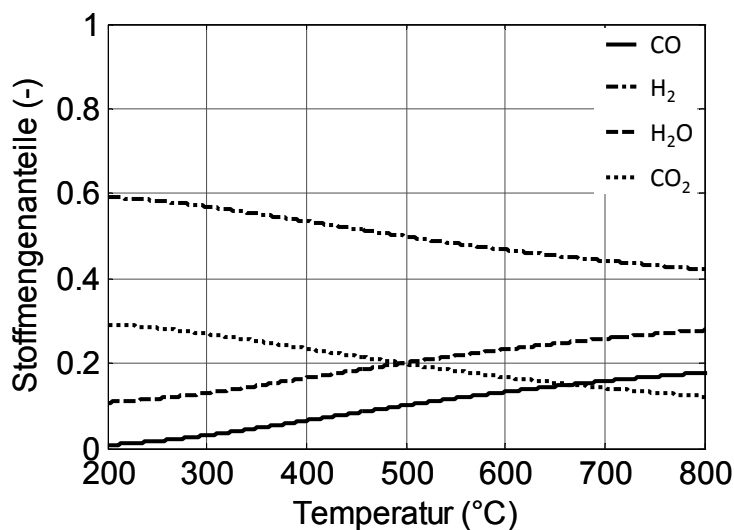
### 3.2.1 Thermodynamik

Die CO-Shift (SH)-Reaktion ist eine exotherme Gleichgewichtsreaktion, bei welcher sich CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> beteiligen (Gleichung 3.5). Die Gleichgewichtskonstante  $K_p$  beschreibt die thermodynamische Gleichgewichtslage. Diese ist für die äquimolare CO-SH-Reaktion unabhängig vom Gesamtdruck und kann unter der Annahme des idealen Gasverhaltens wie in Gleichung 3.20 berechnet werden. Abbildung 3.5 zeigt den Einfluss der Temperatur auf die Stoffmengenanteile der beteiligten Stoffe im Gleichgewicht für ein CO-reiches Synthesegas. Steigende Temperaturen beeinträchtigen thermodynamisch die Bildung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> und führen zu einer Abnahme des CO-Umsatzes. Unterschiedliche mathematische Ansätze zur Berechnung des Temperatureinflusses auf die Konstante  $K_p$  finden sich in der Literatur (Moe 1962, Graaf et al. 1986, Chinchén et al. 1988 und Smith et al. 2010).



$$K_p(T) = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.20)$$





**Abbildung 3.5:** Berechneter Einfluss der Temperatur auf die Stoffmengenanteile von CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> im Gleichgewicht. CO-Shift-Reaktion, Anfangszusammensetzung: CO/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 30/30/40 Vol.-%, K<sub>p</sub> berechnet nach Moe 1962

### 3.2.2 Verfahrensvarianten

Großtechnisch kommen die Hochtemperatur-CO-Shift (high-temperature shift, HT) und die Tieftemperatur-CO-Shift (low-temperature shift, LT) als Verfahrensvarianten zum Einsatz.

Die HT-Shift-Variante findet in einem typischen Temperaturbereich von 300 bis 450 °C in meistens adiabatisch betriebenen Reaktoren statt. Zur Vermeidung von Katalysatordeaktivierung durch zu hohe Temperaturen (Sintern) soll dabei die Eintrittstemperatur des Eduktgases nicht mehr als 350 °C betragen. Die industriell eingesetzten Katalysatoren bestehen aus Fe-Cr-Mischungen und zeigen eine vernachlässigbare Aktivität bei Temperaturen unterhalb von 300 °C. Diese Katalysatoren tolerieren giftige Verbindungen wie Schwefel bis zu einem Anteil von 50 ppm im Eduktgas. Die Fe-basierte HT-Shift-Variante kann bei Betriebsdrücken bis zu 8 MPa erfolgen.

Bei der LT-Shift-Variante können adiabatisch oder isotherm betriebene Reaktoren bei Temperaturen zwischen 180 bis 270 °C eingesetzt werden. Aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts ermöglichen die niedrigeren Betriebstemperaturen die Erzielung höherer CO-Umsätze. Die Mindesttemperatur muss höher als der Taupunkt von H<sub>2</sub>O im Gasgemisch sein (Gesamtdruck bis zu 6 MPa). Bei Temperaturen über 270 °C droht die Gefahr der Deaktivierung durch Sintern. Kommerzielle Katalysatoren setzen sich aus CuO, ZnO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zusammen und sind gegen giftige Verbindungen sehr

empfindlich. Der Anteil der S- und Cl-Verbindungen im trockenen Gasgemisch muss kleiner als 0,1 ppm betragen. Da diese strenge Anforderung bei der Reinigung des Eduktgases oft nicht erfüllt wird, befindet sich ein sogenanntes Polizei-Bett (z. B. mit ZnO-Partikeln) vor dem LT-Shift-Reaktor. Die niedrigen Temperaturen und die gereinigten Eduktgase ermöglichen Katalysatorlebensdauern von 2 bis 3 Jahren.

Bei den beiden Verfahrensvarianten spielt das Gehalt an Wasserdampf im Eduktgas eine wichtige Rolle. Der Wasserdampf-Gehalt übt einen Einfluss auf die Thermodynamik und die Kinetik der CO-SH-Reaktion aus. Hohe H<sub>2</sub>O-Partialdrücke verschieben die Gleichgewichtslage in Richtung H<sub>2</sub>-Bildung, erhöhen die Reaktionsrate und unterdrücken das Auftreten von Nebenreaktionen. Deshalb wird die CO-SH-Reaktion in der Regel mit überstöchiometrischem H<sub>2</sub>O/CO-Verhältnis betrieben (H<sub>2</sub>O/CO > 1). Steigende H<sub>2</sub>O/CO-Verhältnisse erhöhen jedoch den Energiebedarf des Verfahrens und beeinträchtigen damit dessen Wirtschaftlichkeit.

Die zwei vorgestellten CO-SH-Verfahrensvarianten werden in der Industrie meist in Serie angeordnet. Bei dieser Anordnung steht der HT-Shift-Reaktor vor dem LT-Shift-Reaktor mit Zwischenkühlung. Auf diese Weise kann eine weitgehende CO-Umsetzung durch Kombination der Vorteile der beiden Verfahrensvarianten gelingen. Newsome 1980, Supp et al. 2006, Ratnasamy und Wagner 2009 sowie Smith et al. 2010 berichten eingehend über die unterschiedlichen Verfahrensvarianten der CO-SH-Reaktion. Zennaro et al. 2013 behandeln die CO-SH-Reaktion zur Synthesegaseinstellung für die FT-Synthese.

### 3.2.3 Kupfer-basierte Katalysatoren

Cu-basierte LT-Shift-Katalysatoren zeichnen sich durch eine hohe Aktivität und Selektivität aus. Die hohe Selektivität dieses Katalysators ermöglicht den Betrieb mit kleinerem H<sub>2</sub>O-Bedarf und dadurch eine Minderung des Energiebedarfs des Prozesses (Newsome 1980). Trotz des niedrigeren H<sub>2</sub>O/CO-Verhältnisses sind die Bildung von organischen Verbindungen und Ablagerung von Kohlenstoff unwahrscheinlich, sodass die Deaktivierung des Katalysators meist durch Vergiftung mit S- oder Cl-Verbindungen erfolgt (Twigg und Spencer 2001). Ein wesentlicher Nachteil des Cu-basierten Katalysators ist, dass das Eduktgas frei von diesen Verbindungen sein muss.

Der CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator ist der industriell meist eingesetzte LT-Shift-Katalysator (Ratnasamy und Wagner 2009). Zur Erlangung der CO-SH-Aktivität erfolgt die Reduktion von CuO zum metallischen Cu. Dies geschieht mit H<sub>2</sub> als

Reduktionsmedium i. d. R. bei 200 bis 250 °C. Diese Temperaturen sind deutlich höher als die Hüttigtemperatur von Cu (ca. 135 °C), bei welcher die atomare Wanderung auf der Katalysatoroberfläche einsetzt. Diese Änderung des Katalysators kann zum Verlust der SH-Aktivität durch Sintern führen (Moulijn et al. 2001). Zur Stabilisierung des Cu-Katalysators dienen ZnO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Shishido et al. 2006).

Unterschiedliche Ansätze zur Beschreibung der Formalkinetik der CO-Shift-Reaktion sind von Smith et al. 2010 aufgelistet. Mit einem einfachen Potenzansatz (Gleichung 3.21) gelingt oft eine gute Beschreibung der mit Cu katalysierten SH-Reaktion. Dabei wird der Einfluss der Thermodynamik durch den Faktor  $\beta$  berücksichtigt (Gleichung 3.22). Ansätze zur Formalkinetik mit Reaktionsordnungen von eins bzgl. der beiden Edukte CO und H<sub>2</sub>O zeigen eine gute Beschreibung der experimentellen Ergebnisse (Choi und Stenger 2003, Chen et al. 2008a und Wolf et al. 2008).

$$r_{\text{SH}} = k_{\text{SH}}(T) \cdot p_{\text{CO}}^n \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^m \cdot (1 - \beta) \quad (3.21)$$

$$\beta = \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{1}{K_p(T)} \quad (3.22)$$

### 3.3 Kombinationen der Reaktionen Fischer-Tropsch und CO-Shift

#### 3.3.1 Bi- und multifunktionelle Katalysatoren

Bei der Planung des Fischer-Tropsch (FT)-Prozesses spielt das H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis im Synthesegas eine wichtige Rolle hinsichtlich der Wahl des Katalysators (s. Kapitel 3.1.1). Ausgehend von einem CO-reichen Synthesegas kann die Anwendung von Fe von Vorteil sein, weil dieser Katalysator die beiden Reaktionen Fischer-Tropsch und CO-Shift gleichzeitig katalysiert. Großtechnisch werden Fe-basierte FT-Synthesen mit H<sub>2</sub>/CO-Verhältnissen zwischen 0.6 – 1.5 im Synthesegas betrieben. Co-Katalysatoren hingegen kommen bei Synthesegasen mit einem stöchiometrisch nahen H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis von 1.9 – 2.2 zum Einsatz, weil diese i. d. R. nicht CO-Shift aktiv sind (Zennaro et al. 2013). Der Co-Katalysator könnte die Shift-Aktivität durch Aufbringen von zusätzlichen Komponenten auf dem Katalysator gewinnen. Auf diese Weise wäre die Nutzung der attraktiven Eigenschaften dieses Katalysators für die Umsetzung CO-reicher Synthesegase möglich (s. Kapitel 3.1.4).

Verschiedene Arbeiten berichten über das Potential von bi-funktionellen Co-Katalysatoren. Untersuchungen mit einem Co/MgO/ThO<sub>2</sub>-Katalysator zeigen

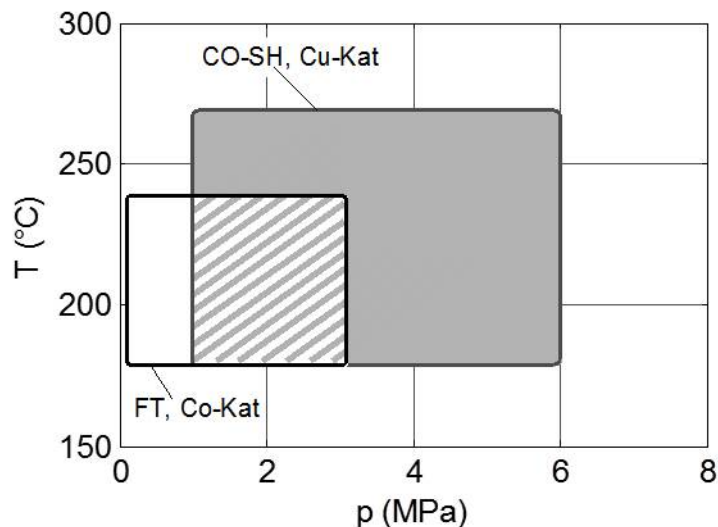
eine gute Aktivität bzgl. der beiden Reaktionen FT und CO-SH bei 208 °C ausgehend von CO-reichen Synthesegasen. Dabei fehlen allerdings Angaben zur Katalysatorstabilität (Ekstrom und Lapszewicz 1986). Die Herstellung eines Co/HZSM-5-Katalysators mit ThO<sub>2</sub> soll ermöglichen, die SH-Aktivität und die Funktion eines molekularen Siebes zu erlangen (T = 240 – 320 °C, H<sub>2</sub>/CO = 0,5 – 1,9, p = 0,1 – 4,3 MPa). Bei den höheren Temperaturen beträgt die Selektivität zu den kurzkettigen Kohlenwasserstoffen C<sub>1-4</sub> über 50 Ma.-% und eine Deaktivierung des Katalysators erfolgt durch Koksablagerung (Calleja et al. 1995). Re als Promotor erhöht die SH-Aktivität des Co-Katalysators bei 300 °C (H<sub>2</sub>/CO = 1, p = 1 MPa, Escalona et al. 2009). Bei typischen LTFT-Bedingungen zeigen Co/Re-Katalysatoren eine hohe Selektivität zu den Kohlenwasserstoffen C<sub>5+</sub> allerdings nur eine vernachlässigbare SH-Aktivität (H<sub>2</sub>/CO = 1 – 2,1, p = 2 MPa, Tristantini et al. 2007). Li et al. 2014 stellen das Potential eines Co/Mn-Katalysators für die direkte Umsetzung CO<sub>2</sub>-haltiger und CO-reicher Synthesegase vor. Mn als Promotor soll die Hydrierung von CO und CO<sub>2</sub> zu langkettigen Produkten und die SH-Reaktion ermöglichen.

Ein bi-funktioneller Katalysator basierend auf den zwei FT-Aktivmetallen Fe und Co kommt für die direkte FT-Synthese CO-reicher Synthesegase in Frage. Die Anwesenheit von Fe kann die Produktverteilung von Co beeinflussen. FT-Versuche im Slurry-Reaktor zeigen bei Fe/Co-Katalysator eine Zunahme der Selektivität der Alkohole C<sub>1-6</sub> verglichen mit dem monofunktionellen Co. O'Shea et al. 2007 vermuten als Erklärung die Bildung von Fe-Co-Verbindungen, welche den CO-Insertionsmechanismus und damit die Bildung sauerstoffhaltiger organischen Produkte begünstigen sollen (s. Kapitel 3.1.2). Abhängig vom Fe/Co-Verhältnis (Duvenhage und Coville 2005, Lögberg et al. 2009) und Trägermaterial (Ma et al. 2006) zeigen Fe/Co-Katalysatoren eine erhöhte SH-Aktivität verglichen mit dem monofunktionellen Co-Katalysator. Diese ist allerdings noch unzureichend unter LTFT-Bedingungen, um einen angemessenen Umsatz erzielen zu können. Weitere Forschungsarbeiten hinsichtlich bi- und multifunktionaler Katalysatoren sind nötig zur Nutzung des Potentials der direkte FT-Synthese (James et al. 2010, Maitlis und de Klerk 2013). Dies könnte den Prozess der FT-Synthese ausgehend von CO-reichen Synthesegasen einfacher gestalten.

### 3.3.2 Physikalische Mischung der Katalysatoren Co und Cu

Hinsichtlich der Betriebsbedingungen Temperatur und Druck ergibt sich ein Bereich, bei welchem die zwei Katalysatoren Co und Cu gemeinsam zum Einsatz

kommen können (Abbildung 3.6, auf Basis Steynberg 2004, Dry und Steynberg 2004 für FT und Supp et al. 2006, Ratnasamy und Wagner 2009 für CO-SH).



**Abbildung 3.6:** Typische Druck/Temperatur-Anwendungsbereiche der Katalysatoren Co und Cu für die Reaktionen Fischer-Tropsch bzw. CO-Shift. Schraffierung: gemeinsam einsetzbarer Bereich

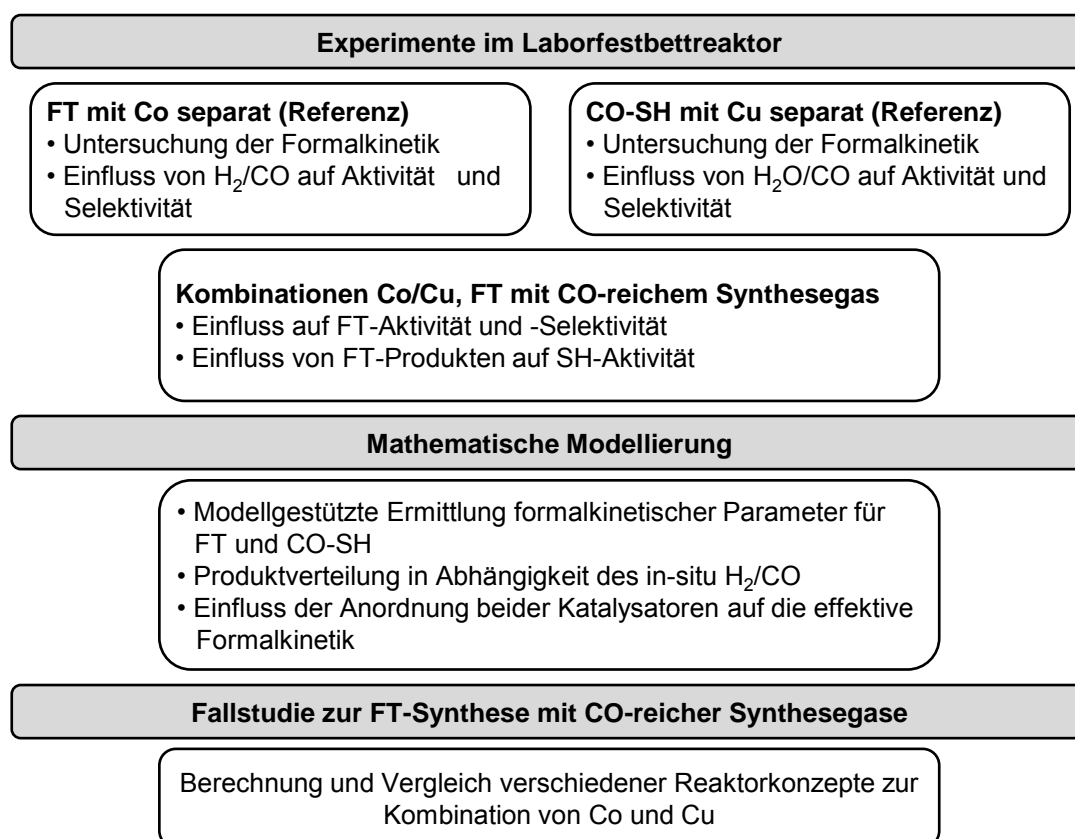
Eine physikalische Mischung dieser beiden Katalysatoren in einem Reaktor kann die Funktion der in-situ  $H_2$ -Erzeugung für die Co-basierte LTFT-Synthese ermöglichen. Post und Sie 1985 kombinieren die zwei Katalysatoren in einem Festbettreaktor zur Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO-reichen Synthesegasen ( $250\text{ °C}$ ,  $H_2/CO = 0,55 - 0,9$ ,  $2\text{ MPa}$ ). Abhängig von Beschaffenheit und Mengenverhältnis der Katalysatoren lassen sich dabei ein hoher Synthesegasumsatz und eine hohe Selektivität zu den Produkten  $C_{5+}$  von mehr als 80 mol-% bzw. 75 molC-% erreichen. Auch Tominaga et al. 1986 berichten über eine derartige Kombination mit Selektivität zu den Kohlenwasserstoffen  $C_{5+}$  von 80 molC-% ( $230\text{ °C}$ ,  $H_2/CO = 0,5$ ,  $0,3\text{ MPa}$ ). Untersuchungen zur Formalkinetik und zur Stabilität der beiden Katalysatoren in physikalischen Mischungen führen Chanenchuk et al. 1991 in einem Slurry-Reaktor durch ( $240\text{ °C}$ ,  $H_2/CO = 1 - 2$ ,  $0,8\text{ MPa}$ ). Dies zeigt eine vom Cu-Katalysator unabhängige Geschwindigkeitsgleichung der FT-Reaktion. Lediglich die kinetischen Parameter sind im Vergleich mit den Messungen ohne Kombination der Katalysatoren neu zu berechnen. Weiterführend ergeben sich aus diesen Untersuchungen, dass der Co-Katalysator über 400 Betriebsstunden gleich aktiv bleibt und dass der Cu-Katalysator sehr langsam deaktiviert.

Andere Forschungsarbeiten mit physikalisch gemischten Co- und Cu-Katalysatoren zeigen eine deutliche Abnahme der FT-Aktivität von Co in Anwesenheit von Cu aufgrund des niedrigeren  $H_2O$ -Partialdrucks. Dabei sollen die geringen  $H_2O$ -Partialdrücke die FT-Reaktion kinetisch beeinträchtigen

(210 °C,  $H_2/CO = 1$ , 2 MPa, Lualdi et al. 2011). Auch Das et al. 2005 berichten über den positiven Einfluss eines höheren  $H_2O$ -Partialdrucks auf die Kinetik der FT-Synthese mit einem Co-basierten Katalysator. Dalai und Davis 2008 stellen die These auf, dass der Einfluss von  $H_2O$  u. a. vom Katalysatorträgermaterial abhängt. Mit  $SiO_2$  als Trägermaterial wirken hohe  $H_2O$ -Partialdrücke im Allgemeinen begünstigend auf die Co-basierte FT-Synthese. Mit  $Al_2O_3$  als Trägermaterial wirken hohe  $H_2O$ -Partialdrücke hingegen beeinträchtigend auf die Synthese. Außerdem vermuten Lillebø et al. 2013 die Bildung von inaktiven Co-Cu-Verbindungen durch die Berührung der beiden Aktivmetalle Co und Cu in einer physikalischen Mischung. Durch die Bildung dieser Verbindungen kann die Anzahl der Aktivzentren sinken und ein Verlust der Aktivität erfolgen.

## 4 Vorgehensweise und Methoden

Die Vorgehensweise in der durchgeführten Arbeit basiert auf Experimenten und mathematischen Modellierungen, welche durch Literaturkenntnisse gestützt sind. Die erzielten Ergebnisse werden abschließend in einer Fallstudie zu ausgewählten Reaktor-Anordnungen für die Kombination Co- und Cu-basierter Katalysatoren angewendet. Eine Veranschaulichung der gesamten Vorgehensweise ist der Abbildung 4.1 zu entnehmen.

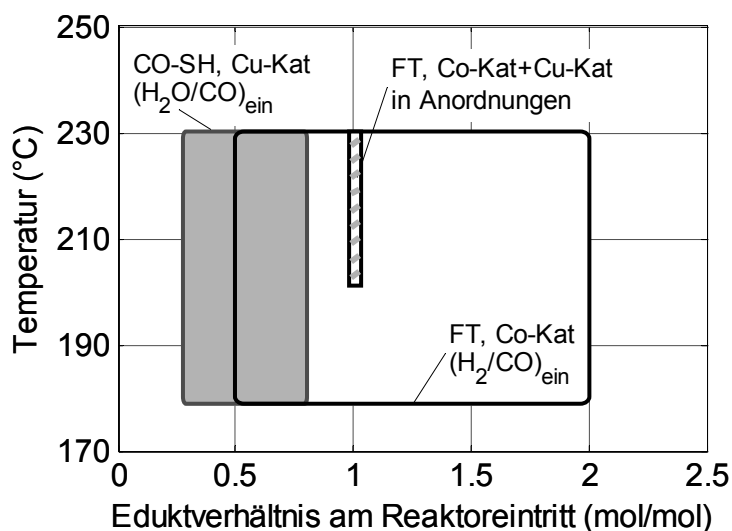


**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung der Vorgehensweise der Arbeit

Zunächst erfolgen experimentelle Untersuchungen der jeweiligen separaten Reaktionen Fischer-Tropsch (FT) und CO-Shift (SH) mit den Katalysatoren Co bzw. Cu als Referenz (Kapitel 5.2 bzw. 5.3). Dabei findet eine systematische Variation der Betriebsbedingungen Temperatur, modifizierte Verweilzeit und Zusammensetzung der Edukte statt. Dies dient als Grundlage für die Untersuchung zur Aktivität, Selektivität und Stabilität der beiden Katalysatoren bei unterstöchiometrischen Verhältnissen der Edukte. Das  $H_2/CO$ -Verhältnis ist für die Co-basierte FT-Synthese von großer Bedeutung, ebenso wie das  $H_2O/CO$ -Verhältnis für die Cu-basierte CO-SH-Reaktion (Kapitel 3.1 und 3.2). Die experimentellen Ergebnisse fließen in ein mathematisches Reaktormodell zur Ermittlung formalkinetischer Parameter der Reaktionen FT

und CO-SH ein. Die Referenzexperimente werden anschließend mit den Experimenten zur Kombination der Katalysatoren verglichen.

Hierbei werden unterschiedliche Anordnungen der Katalysatoren Co und Cu in Schichten (Kapitel 5.4) und physikalischen Mischungen (Kapitel 5.5) zur Umwandlung von CO-reichen Synthesegasen untersucht. Die Versuche erfolgen im Temperaturbereich der Tieftemperatur-FT-Synthese mit einem  $H_2/CO$ -Verhältnis von eins. Solch ein Verhältnis ist typisch für Synthesegase aus festen Rohstoffen (Kapitel 3.1.1). Der Vergleich mit den Referenzexperimenten zeigt den Einfluss der Anordnung auf die beiden Reaktionen FT und CO-SH. Eine Übersicht über die Brandbreite eingestellter Reaktionstemperaturen und Verhältnisse der Edukte ist in Abbildung 4.2 dargestellt.



**Abbildung 4.2:** Variationsbereiche der Reaktionstemperatur und des Eintrittsverhältnisses der Edukte.  $(H_2/CO)_{\text{ein}}$  und  $(H_2O/CO)_{\text{ein}}$  für FT bzw. CO-SH

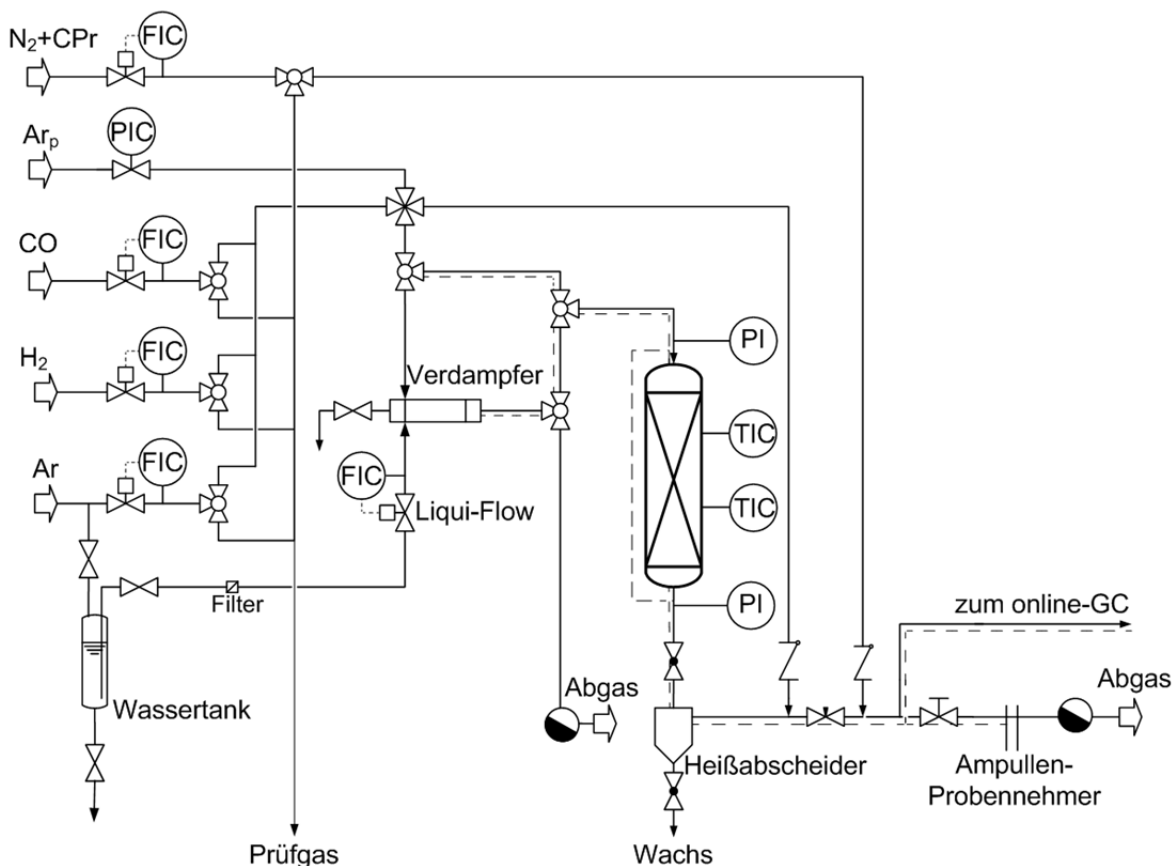
Die ermittelte effektive Formalkinetik ermöglicht eine mathematische Beschreibung der Einflüsse bei der Kombination der Katalysatoren Co und Cu auf die Aktivität der beteiligten Reaktionen (Kapitel 5.6). Weiterführend hilft die Formalkinetik zur Beschreibung des Einflusses des in-situ  $H_2/CO$ -Verhältnisses und der Temperatur auf die Produktverteilung. Das mathematische Modell dazu basiert auf dem Anderson-Schulz-Flory-Prinzip und einem empirischen Ansatz zur Berechnung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (Kapitel 5.1). Bei einer rechnerischen Fallstudie helfen die Modellierung der Aktivität und Produktverteilung, Aussagen über das Potential verschiedener Reaktor-Anordnungen zu treffen (Kapitel 6).



## 4.1 Experimentelle Vorgehensweise

### 4.1.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Die experimentellen Untersuchungen erfolgen an einer bereits bestehenden Fischer-Tropsch (FT)-Laboranlage (Mena 2009 und Pabst 2013), welche um eine Einheit zur kontinuierlichen Dosierung von Wasserdampf erweitert wird. Dies ermöglicht die Durchführung von CO-Shift (SH)-Versuchen. Abbildung 4.3 zeigt ein Fließbild der Versuchsanlage.



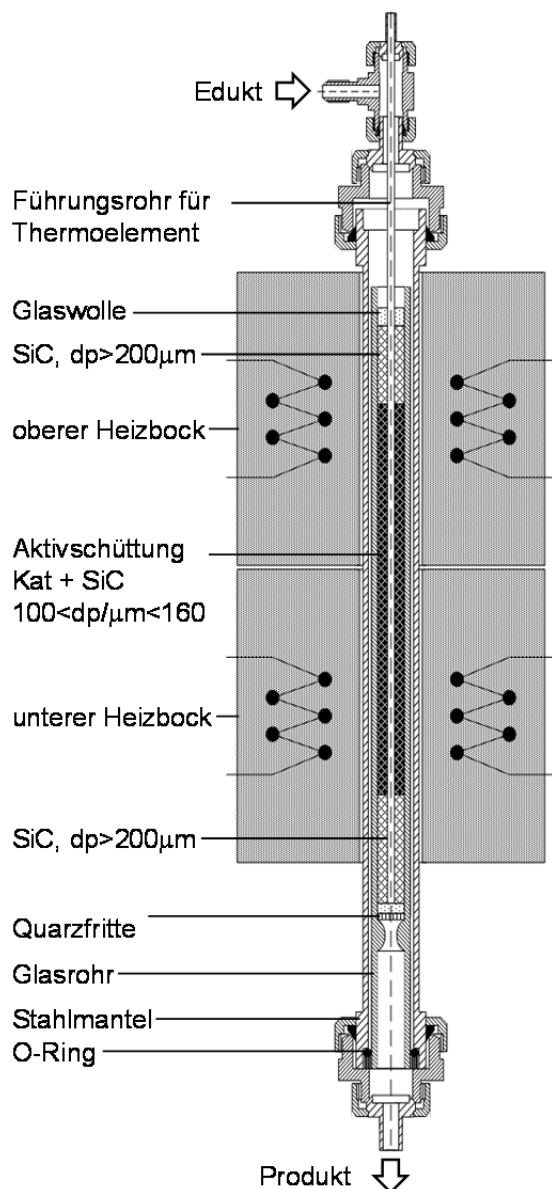
**Abbildung 4.3:** Vereinfachtes Fließbild der verwendeten Versuchsanlage

Die bei Umgebungsbedingungen gasförmigen Stoffe befinden sich in Druckgasflaschen. Das Wasser wird aus einem Tank entnommen.

CO und H<sub>2</sub> dienen zur Darstellung von Modellsynthesegasen. Ein Gasgemisch aus N<sub>2</sub> und Cyclopropan (CPr) wird der Anlage nach dem Reaktor zugegeben, als Referenzstoffe für die Versuchsauswertung (s. Kapitel 4.3). Zur Verdünnung der Eduktgase und Einstellung des Überdrucks im Wassertank wird Ar als Inertgas verwendet. Die Dosierung der Gase erfolgt über vier Massendurchflussregler (MFC) der Firma Brooks Instruments. Die Einspeisung der Gase in die Analyseeinheit erfolgt wahlweise durch den Reaktor oder über einen Bypass, mithilfe eines Vierwege-Hahns. Bei den CO-SH-Versuchen wird Wasser über ein Flüssigkeit-Durchflussmesser einem Verdampfer zugeführt (Liquid Flow Meter

LFM und Controlled Evaporator, beide von Brooks Instruments). Dort gelingt die Durchmischung von Wasserdampf und Synthesegas. Die Leitung von Verdampfer bis zum Reaktor ist beheizt. Eine Übersicht über die verwendeten Stoffe ist der Tabelle 12.3 zu entnehmen.

Eine schematische Darstellung des Festbettreaktors zeigt Abbildung 4.4. Die Katalysatorschüttung wird von oben nach unten durchströmt und befindet sich



**Abbildung 4.4:** Längsschnitt-Darstellung des Laborfestbettreaktors

in einem Glasrohr, welches eine Länge, einen Außendurchmesser und eine Wandstärke von 400, 11 bzw. 2 mm aufweist. Das Glasrohr ist in einem Stahlmantel montiert, der für Drücke von bis zu 1,5 MPa ausgelegt ist. Die Vermeidung von Bypass-Strömung geschieht durch einen eingepressten O-Ring zwischen Glasrohr und Stahlmantel (Simriz 75 FFPM 495, Fa. Freudenberg & Co. KG). Zwei Metallblöcke fassen den Stahlmantel des Reaktors ein. Diese Metallblöcke werden mit Heizpatronen über PID-Regler elektrisch beheizt (Fa. Helios GmbH und Eurotherm GmbH). Die Erfassung der Temperaturprofile im Reaktionsraum erfolgt mit einem axial verschiebbaren Thermoelement in einem Führungsröhr, welche sich in der Mitte des Glasrohres befindet. Die Schüttung ist in einem Ring-

spalt zwischen Glasreaktor und Thermoelementführungsröhr eingebaut und wird von einer Quarzfritte gehalten. Eine Inertschicht aus Siliziumcarbid SiC befindet sich am unteren Ende des Schüttguts zur axialen Positionierung der katalytisch aktiven Materialien in einem nahezu isothermen Bereich.

Die Aktivschüttung hat, je nach Schüttungsaufbau, eine Länge von 100 bis 220 mm und besteht aus pulvrigen, gleichgroßen Partikeln von Katalysator und inertem SiC zur Verdünnung. Das Massenverhältnis von Katalysator zu SiC  $m_{\text{Kat}}/m_{\text{SiC}}$  beträgt 1/4. Die Verdünnung vermeidet das Auftreten von Hotspots und ermöglicht einen nahezu isothermen Betrieb des Reaktors ( $\Delta T < 3 \text{ }^\circ\text{C}$ , Abbildung 12.9). Oberhalb der Aktivschüttung befindet sich eine Einlaufzone von mindestens 40 mm, ebenfalls aus SiC. Diese dient zur Einstellung eines homogenen Strömungsprofils und zum Vorheizen der Edukte (s. auch Kapitel 12.3.1). Der ganze Reaktorraum ist gegen die Umgebung isoliert.

Vor und nach dem Reaktor befinden sich Druckanzeiger der Firma Wika GmbH. Der Druckverlust entlang des Reaktors ist bei allen Versuchen stets kleiner als 12 kPa und ist vernachlässigbar gegenüber dem Reaktionsdruck von 1000 kPa (s. Tabelle 12.7). Der Druckaufbau erfolgt mit Argon  $\text{Ar}_p$  als Druckhaltegas, das über einen Präzisionsdruckminderer unmittelbar vor einem Nadelventil eingesetzt wird. Ein Zusammenspiel zwischen dem Druckhaltegas und dem Nadelventil ermöglicht die Einstellung und die Regelung des Druckes.

Die Leitung vom Reaktor zur Analyseeinheit ist zur Vermeidung von Verstopfungen durch unkontrollierte Kondensation der FT-Produkte beheizt. Langkettige, hochsiedende Stoffe werden in einem Heißabscheider abgetrennt (165  $^\circ\text{C}$ , 1 MPa). Diese werden einmal am Tag als Wachs aus der Anlage entfernt und gewogen. Die leicht siedenden Stoffe durchströmen den Heißabscheider. Ein Teil davon wird zum Online-Gaschromatographen (online-GC) zur Analyse der anorganischen Stoffe und Methan geleitet. Das restliche Gas durchströmt einen Ampullen-Probennehmer, wo Produktgas für spätere Analysen aufgefangen wird. Mehr zur Analytik findet sich im Kapitel 4.2.

### 4.1.2 Verwendete Katalysatoren und Versuchsdurchführung

#### Verwendete Katalysatoren

Die Untersuchungen werden exemplarisch mit einem Co-LTFT- und einem Cu-LTSH-Katalysator durchgeführt. Beide standen aus früheren Forschungsprojekten zur Verfügung (Rohde 2011, Baudry 2010). Die charakteristischen Eigenschaften der verwendeten Katalysatoren sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Beim Co-Katalysator wird  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als poröses Trägermaterial verwendet und Pt als Promotor. Co/Pt-Katalysatoren besitzen eine gute FT-Aktivität und Stabilität (Vada et al. 1995, Park et al. 2011 und Cook et al. 2014). Im Allgemeinen kann ihre Shift-Aktivität vernachlässigt werden (Kapitel 3.1.4). Für die CO-SH-Reaktion wird ein typischer  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  Katalysator verwendet (Kapitel

3.2.3). Beide Katalysatoren werden gemahlen und mit gleichgroßen SiC Partikeln gemischt. Die Verwendung von Partikeln der Größen 100 bis 160  $\mu\text{m}$  soll den Einfluss des inneren Stofftransports minimieren.

**Tabelle 4.1:** Verwendete Katalysatoren und ihre Eigenschaften

Reaktion	Katalysator	Zusammen- setzung	Spezifische Oberfläche ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Spezifische Porenvolumen ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Poren- durchmesser (nm)
FT	Co/Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	100/2/298	143,9	0,34	9,4
CO-SH	Cu/Zn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	100/64/18	75,9	0,18	9,1

### Versuchsdurchführung

Die Schüttung wird zunächst im Glasrohr aufgebaut und mit dem Stahlmantel zum Festbettreaktor verbunden. Es folgt eine Dichtigkeitskontrolle sowie eine Kalibrierung der Durchflussregler und des online-GCs. Die Edukte fließen dann in gewünschten Volumenströmen über den Bypass zum GC zur Überprüfung der Eintrittszusammensetzung.

Vor der eigentlichen Reaktion muss der Katalysator aktiviert werden. Dies geschieht durch eine Reduktion. Dabei durchströmt ein Wasserstoff-Argon-Gemisch die Schüttung, welche auf Reduktionstemperatur gebracht wird. Die Wahl der Reduktionsbedingungen hängt vom verwendeten Katalysator ab (Tabelle 4.2).

**Tabelle 4.2:** Reduktionsbedingungen des Co- und des Cu-Katalysators

	p (MPa)	$\text{H}_2/\text{Ar}$ (-)	$\tau_{\text{mod, Kat}}$ ( $\text{kg s}/\text{m}^3$ )	$T_{\text{Start}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Rampe ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	$T_{\text{Ende}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Dauer (h)
Co-Kat	1	1/3	1500	25	2	400	16
Cu-Kat	1	1/10	1500	25	2	210	16

Nach der Reduktion wird die Temperatur auf 70  $^{\circ}\text{C}$  gesenkt und der Betriebsdruck in der Apparatur aufgebaut. Anschließend erfolgen die Einspeisung der Edukte und der Beginn der Aktivierungsphase bei 220  $^{\circ}\text{C}$ . Der Katalysator ist formiert, wenn Umsatz und Ausbeute nach ca. drei Tagen konstant bleiben. Diese Prozedur ist vor Allem für den FT-Katalysator wichtig. Nach der Formierung des Katalysators beginnt die systematische Variation der Reaktionstemperatur, der modifizierten Verweilzeit oder des Eduktgas-Eintrittsverhältnisses. Mit einem ausgewählten Betriebspunkt als Referenz, der alle 3 bis 5 Tage eingestellt wird, kann die Katalysatorstabilität überprüft

werden. Der Katalysator gilt als stabil bis zu einem Aktivitätsverlust von 10 %-Punkten.

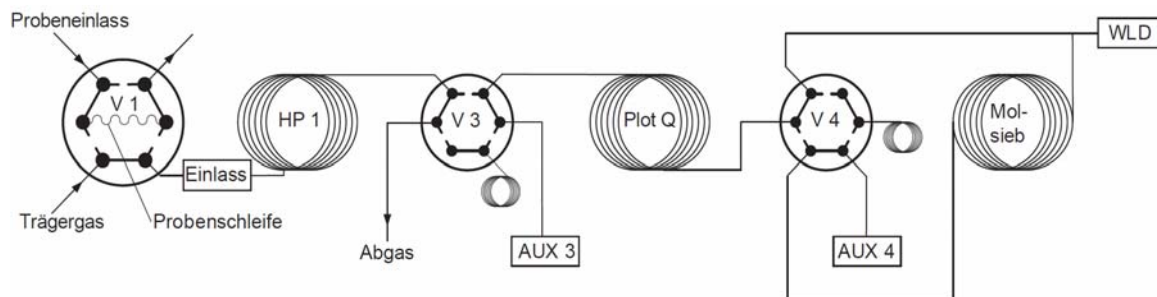
Jede Betriebspunktänderung verursacht eine Störung im System. Es bedarf einer gewissen Zeit bis zur erneuten Einstellung eines stationären Zustandes. Diese Dauer wird aus Erfahrungswerten auf ca. 2 und 8 Stunden bei den CO-SH- bzw. FT-Versuchen festgelegt. Die Produktanalyse erfolgt im stationären Zustand. Die Analysengeräte werden alle drei bis vier Wochen auf Kalibrierung überprüft.

## 4.2 Analytik

Für die Analyse der gasförmigen Stoffe stehen zwei Gaschromatographen zur Verfügung. Die Analyse der anorganischen Komponenten und einzelner Kohlenwasserstoffe erfolgt mit einem online angeschlossenen Gaschromatographen (online-GC), welcher mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor und einem Flammenionisationsdetektor ausgestattet ist (WLD bzw. FID). Der zweite Gaschromatograph verfügt über zwei FIDs und wird diskontinuierlich zur Analyse der Ampullenproben betrieben (offline-GC). Hersteller beider GC-Geräte ist Agilent Technologies, Typ 6890N.

### Analyse anorganischer Stoffe und Methan

Abbildung 4.5 zeigt eine schematische Darstellung der Säulen- und Ventil-Verschaltung zur Analyse von anorganischen Komponenten und Methan mit dem WLD als Detektor. Die Probenschleife wird kontinuierlich mit dem zu messenden Gas durchspült. Alle Ventile sind zunächst in „aus“-Stellung und schalten zu Beginn der Messung in die „ein“-Stellung um. Das Trägergas transportiert das Probengasgemisch zur HP1-Säule. Dort werden die langkettigen Kohlenwasserstoffe zurückgehalten, sodass die anorganischen Stoffe und Methan als erste in die Plot Q-Säule gelangen. Anschließend gehen die Ventile V1 und V3 in die „aus“-Stellung, um die zurückgehaltenen Stoffe abzuführen und die HP1-Säule zu spülen. Die Plot Q-Säule hält CO<sub>2</sub> zurück, sodass die restlichen Stoffe zuerst das Ventil V4 passieren und zur Molsieb-Säule gelangen. Unmittelbar danach schaltet Ventil V4 in die „aus“-Stellung um und CO<sub>2</sub> fließt direkt zum WLD. Die Trennung der Komponenten H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und CO erfolgt auf der Molsieb-Säule, bevor sie detektiert werden. Zur Ermittlung der Änderung der stoffspezifischen Wärmeleitfähigkeit fließt reines Argon kontinuierlich in eine Vergleichszelle des WLDs.



**Abbildung 4.5:** Säulen- und Ventilaufbau zur Analyse anorganischer Stoffe und Methan. WLD im online-GC. – „aus“-Stellung, --, „ein“-Stellung (Unruh 2006)

### Analyse organischer Stoffe

Für die vorläufige Analyse der organischen Stoffe ist ein FID im online-GC parallel zum WLD geschaltet. Eine HP1-Säule trennt die zu messenden Stoffe vor dem FID auf. Helium wird dabei als Trägergas eingesetzt. Die Trennung der organischen Stoffe findet im relativ engen Temperaturbereich von 37 bis 270 °C mit entsprechend steiler Heizrampe statt. Dies hat zur Folge, dass eine Trennung von Alkenen und Alkanen bei C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub> nicht möglich ist. Außerdem können nur Komponenten bis C<sub>8</sub> mit ausreichender Genauigkeit detektiert werden. Weitere Spezifikationen zum online-GC sind in Tabelle 12.4 aufgelistet. Für eine weitergehende Analyse der organischen Verbindungen steht ein offline-GC zur Verfügung.

Die zwei FIDs im offline-GC sind parallel aufgebaut und jeweils nach einer Trennsäule angeordnet. Die Säulen können mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, was Messungen in einem großen Temperaturbereich von -80 bis 300 °C und mit kleinen Heizrampen ermöglicht. Auf diese Weise kann ein gutes Trennergebnis der einzelnen organischen Stoffe erzielt werden, inklusive der Trennung der n-Alkane, 1-Alkene und sauerstoffhaltigen Verbindungen im Produktgas. Die Komponenten, die nicht eindeutig zu einer dieser Gruppen zugeordnet werden können, gelten als Isomere.

Am Ampullen-Probennehmer werden Proben des dampfförmigen Produktgases in evakuierten Glasampullen diskontinuierlich aufgefangen (Ampullen-Technik nach Schulz et al. 1984). Diese können für spätere Analysen mit dem offline-GC aufbewahrt werden. Die Glasampullen werden in einer am offline-GC speziell angefertigten Brechkammer gebrochen. Der Transport aufgefangener Stoffe zu den bei -80 °C gekühlten Trennsäulen erfolgt mit Helium als Trägergas. Nach der Trennung werden die Kohlenstoffverbindungen bis C<sub>20</sub> am FID erfasst.

Weitere Angaben zu Ampullen-Probennehmer, Aufbau des offline-GCs und Beispiel-Chromatogramme sind dem Kapitel 12.2.2 zu entnehmen.

Um zusätzlich die Zusammensetzung höherer Kohlenwasserstoffe  $C_{20+}$  zu erhalten, können bei Bedarf Wachsproben für eine weiterergende GC-Analyse in Auftrag gegeben werden. Auf diese Weise lassen sich FT-Produkte bis  $C_{35}$  in die Versuchsauswertung einbeziehen.

### 4.3 Versuchsauswertung und Definitionen

#### Berechnung der Stoffmengenströme

Dem zu analysierenden Gasstrom wird ein definiertes Referenzgasgemisch zugegeben. Dieses besteht aus Stickstoff und Cyclopropan mit bekannter Zusammensetzung und Volumenstrom. Die Peakflächen in den Chromatogrammen und die dosierten Mengen der Referenzstoffe dienen der Berechnung der Stoffmengenströme. Stickstoff und Cyclopropan eignen sich als Referenz, weil diese sich bei den betrachteten Reaktionen nicht beteiligen. Mit Gleichung 4.1 lassen sich die Stoffmengenströme anorganischer Stoffe und des Methans über Referenzstoff Stickstoff ermittelt. Der stoffspezifische Korrekturfaktor  $f_{i,N_2}$  ergibt sich aus der Kalibrierung des WLDs mit mindestens drei zertifizierten Prüfgasflaschen unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Stoffmengenströme organischer Komponenten werden mithilfe der Gleichung 4.2 nach Auswertung der FID-Chromatogramme über Cyclopropan (CPr) als Referenzstoff berechnet. Für die Kohlenwasserstoffe beträgt der Korrekturfaktor  $f_{i,CPr}$  eins. Dieser Wert kann für sauerstoffhaltige Kohlenstoffverbindungen abweichen. Dies wird jedoch in dieser Arbeit nicht berücksichtigt, weil die gebildete Stoffmenge der sauerstoffhaltigen, organischen Verbindungen bei allen Versuchen sehr gering ist.

$$F_{n,i} = f_{i,N_2} \cdot \frac{A_i}{A_{N_2}} \cdot F_{n,N_2} \quad (4.1)$$

$$F_{n,i} = f_{i,CPr} \cdot \frac{N_{C,CPr}}{N_{C,i}} \cdot \frac{A_i}{A_{CPr}} \cdot F_{n,CPr} \quad (4.2)$$

Der Kohlenstoffstrom einer Komponente  $i$  ergibt sich aus dem entsprechenden Stoffmengenstrom, multipliziert mit der Anzahl von Kohlenstoffatomen  $N_C$  im Molekül (Gleichung 4.3). Die Summe aller Kohlenstoffströme aus der Produktgasanalyse und dem Wachs-Kohlenstoffstrom ergibt den Gesamt-Kohlenstoffstrom der Produkte (Gleichung 4.4). Zur Berechnung des Wachs-Kohlenstoffstroms wird angenommen, dass das über die Versuchsdauer

akkumulierte Wachs im Mittel aus Monomer-Bausteinen  $-(CH_2)-$ , mit einer molaren Masse von 14 g/mol, besteht.

$$F_{n,C,i} = F_{n,i} \cdot N_{C,i} \quad (4.3)$$

$$F_{n,C,gesamt} = \sum_{i=1}^{Ampulle} F_{n,i} \cdot N_{C,i} + \frac{m_{Wachs}}{M_{-(CH_2)-}} \cdot \Delta t \quad (4.4)$$

Bei allen durchgeführten Versuchen ist CO der einzige Kohlenstofflieferant. Sofern alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen analytisch und gravimetrisch erfasst werden und eine C-Akkumulation in der Versuchsanlage vernachlässigt werden kann, lässt sich nach dem Erhaltungssatz die C-Bilanz um die Anlage schließen.

$$F_{n,CO,ein} = F_{n,CO} + F_{n,CO_2} + F_{n,C,gesamt} \quad (4.5)$$

### Definitionen und Berechnung auswertungsrelevanter Größen

Der Umsatz eines Edukts  $i$  wird als dessen Stoffmengenänderung bezogen auf dessen Eintrittsstoffmenge definiert und nach Gleichung 4.6 berechnet.

$$X_i = \frac{F_{n,i,ein} - F_{n,i}}{F_{n,i,ein}} \quad (4.6)$$

Die Ausbeute entspricht der entstandenen Stoffmenge an einem Produkt  $i$ , bezogen auf die Edukt-Eintrittsstoffmenge. Alle Ausbeuten beziehen sich in der vorliegenden Arbeit auf CO (Gleichung 4.7).

$$Y_i = \left| \frac{v_{CO}}{v_i} \right| \cdot \frac{F_{n,i}}{F_{n,CO,ein}} \quad (4.7)$$

Die Selektivität eines Produkts  $i$  lässt sich nach Gleichung 4.8 aus dem Quotienten der Ausbeute und des Umsatzes ermitteln.

$$S_i = \frac{Y_i}{X_{CO}} \quad (4.8)$$

Die  $CO_2$ -freie Kohlenstoffselektivität eines FT-Produkts  $i$  bezieht sich zweckmäßigerweise nur auf die von der FT-Reaktion verursachten Stoffmengenänderungen von CO (Gleichung 4.9).

$$S_{C,i} = \frac{Y_i}{X_{CO} - Y_{CO_2}} \quad (4.9)$$

Ferner kann die Berechnung der Produktverteilung unabhängig von den Größen Umsatz und Ausbeute erfolgen. Dazu kann der Stoffmengenanteil  $y_n$  oder der Kohlenstoffmolanteil  $y_C$  eines Produkts  $i$  unter den Kohlenwasserstoffen nach Gleichungen 4.10 bzw. 4.11 berechnet werden.



$$y_{n,i} = \frac{F_{n,i}}{\sum F_{n,i}} \quad (4.10)$$

$$y_{C,i} = \frac{F_{n,C,i}}{F_{n,C,\text{gesamt}}} \quad (4.11)$$

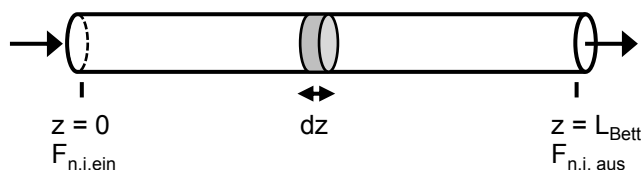
## 4.4 Rechnerische Vorgehensweise

Kontinuierlich betriebene Reaktoren können zwei Grenzfällen zugeordnet werden. Idealerweise verhalten sie sich wie ein Rührkessel mit perfekter Durchmischung (CSTR) oder wie ein Pfropfströmungsreaktor (PFR). In einem idealen Rührkessel stellen sich im gesamten Reaktionsraum die gleichen Betriebsbedingungen ein. Ein idealer PFR ist in radialer Ebene frei von Gradienten. Zusätzlich tritt im idealen PFR keine Rückvermischung in axialer Richtung auf. Im diesen Fall sind die Konzentration der Stoffe und die Temperatur im Reaktor ortsabhängig. Unter Verwendung der einheitenlosen Péclet-Zahl gibt das axiale Dispersionsmodell an, welcher Grad der Rückvermischung bei einem realen Rohrreaktor zu berücksichtigen ist.

### 4.4.1 Reaktormodell und Stoffmengenbilanzen

Das Dispersionsmodell und das Randgängigkeitskriterium erlauben eine Modellierung des integralen Laborfestbettreaktors als idealer Pfropfströmungsreaktor. Ausführliches zur Annahme des PFRs befindet sich im Kapitel 12.3.1.

Auf Basis des PFR-Modells können Bilanzen formuliert werden. Da der Reaktorbetrieb nahezu isotherm erfolgt, sind nur die Stoffmengenbilanzen von Bedeutung. Diese lassen sich für ein differenzielles Volumenelement aufstellen, wie in Abbildung 4.6 vereinfacht dargestellt ist. Für ein homogenes System mit Diffusions-, Konvektions- und Quellterm kann die allgemeine Stoffmengenbilanz einer Komponente  $i$  formuliert werden (Gleichung 4.12). Dabei steht  $r_j$  für die katalysatormassebezogene Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion  $j$ .



**Abbildung 4.6:** Schematische Darstellung eines durchströmten integralen PFR-Reaktors mit Unterlegung eines differentiellen Elements

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div}(\mathbf{u} \cdot C_i) + \text{div}(D_i \cdot \text{grad } C_i) + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \sum_{j=1} v_{i,j} \cdot r_j \cdot \rho_{\text{Kat},j} \quad (4.12)$$

Zur Lösung der differentiellen Stoffbilanz liegen folgende Annahmen zu Grunde:

- stationärer Zustand,
- vernachlässigbare axiale Diffusion gegenüber Konvektion,
- kinetisch kontrollierte Reaktion,
- isobare Betriebsweise.

Auf diese Weise lässt sich Gleichung 4.12 zu einer eindimensionalen gewöhnlichen Differenzialgleichung vereinfachen:

$$\frac{dF_{n,i}}{dz} = \sum v_{i,j} \cdot r_j \cdot \frac{m_{\text{Kat},j}}{L_{\text{Bett},j}} \quad (4.13)$$

Die vereinfachte Stoffmengenbilanzgleichung wird gleichzeitig für die Stoffe CO, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, -(CH<sub>2</sub>)- und CO<sub>2</sub> unter Berücksichtigung der Anordnung der Katalysatoren numerisch gelöst. Dabei dient Gleichung 4.14 als Anfangskriterium. Außerdem werden die Parameter der Formalkinetik der betrachteten Reaktionen benötigt.

$$F_{n,i}(z = 0) = F_{n,i,\text{ein}} \quad (4.14)$$

#### 4.4.2 Ermittlung der Parameter zur Formalkinetik

Die Ermittlung der effektiven Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_j$  erfolgt mithilfe ausgewählter Reaktionszeitgesetze aus der Fachliteratur. Für die Reaktionen FT und CO-SH werden die Ansätze von Yates und Satterfield 1991 bzw. Moe 1962 verwendet (Tabelle 4.3). Beide sind weit verbreitet und basieren auf dem Verbrauch des Edukts CO. Aus den FT-Messungen mit Co separat ergibt sich der Koeffizient des Hemmterms  $a_{\text{CO}}$ . Zur Vereinfachung wird dieser Hemmterm im untersuchten Temperaturbereich als konstant angenommen.

**Tabelle 4.3:** Verwendete Ansätze zur Berechnung der Geschwindigkeiten der Reaktionen FT und CO-SH nach Yates und Satterfield 1991 bzw. Moe 1962

Fischer-Tropsch	CO-Shift
$r_{\text{FT}} = k_{\text{FT}}(T) \cdot \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}}{(1 + a_{\text{CO}} \cdot p_{\text{CO}})^2}$	$r_{\text{SH}} = k_{\text{SH}}(T) \cdot \left( p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot \frac{1}{K_p(T)} \right)$
$a_{\text{CO}} = \text{konstant}$	$K_p(T) = \exp\left(\frac{4557,8}{T} - 4,33\right)$

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten gelingt mit nichtlinearer Minimierung der Fehlerquadratsumme. Als Basis für die iterative Anpassung der modellierten Stoffmengenströme (bzw. Umsatz CO) dienen die experimentellen Ergebnisse. Im Rahmen dieser Berechnung werden mehrere modifizierte Verweilzeiten für jede Reaktionstemperatur berücksichtigt. Das Lösen der Stoffmengenbilanzen erfolgt mit Matlab unter Verwendung von vorprogrammierten Software-Paketen (ode23s modifizierte Rosenbrock-Formel 2. Ordnung). Um eine Aussage über die Genauigkeit der Anpassung treffen zu können, wird eine gemittelte Abweichung bzgl. der Größen G definiert (CO-Umsatz und/oder CO<sub>2</sub>-Ausbeute, Gleichung 4.15).

$$\zeta = \frac{1}{N_{\text{exp}}} \cdot \sum \left| \frac{G_{\text{ber}} - G_{\text{exp}}}{G_{\text{exp}}} \right| \quad (4.15)$$

Mit den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und den zugehörigen reziproken Temperaturen lassen sich die Aktivierungsenergie  $E_a$  und der Frequenzfaktor  $k_0$  der Reaktion  $j$  berechnen (Arrhenius-Gesetz, Gleichung 4.16).

$$k_j(T) = k_{0,j} \cdot \exp\left(-\frac{E_{a,j}}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) \quad (4.16)$$

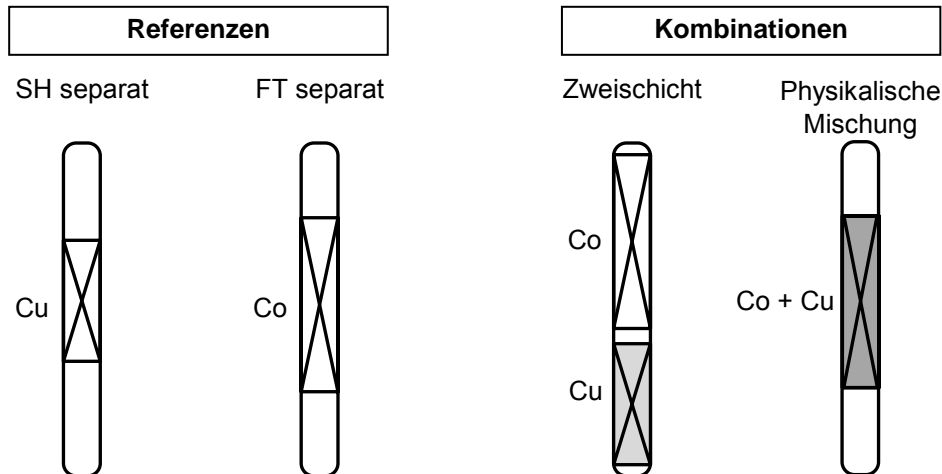
## 4.5 Schüttungsaufbau und Versuchsprogramm

### 4.5.1 Schüttungsaufbau

Je nach Aufbau der Aktivschüttung laufen die FT- und CO-SH-Reaktion jeweils alleine, nacheinander oder gleichzeitig ab. Abbildung 4.7 veranschaulicht die experimentell untersuchten Schüttungsanordnungen. Die Referenzversuche mit einer einzigen Katalysatorart in der Schüttung werden als „separat“ bezeichnet. Die Untersuchungen zur Kombination der Katalysatoren Co und Cu geschehen in zwei unterschiedlichen Anordnungen: Zweischicht-Anordnung und die Anordnung in einer physikalischen Mischung.

Die Zweischicht (ZS)-Anordnung besteht aus zwei Aktivschüttungen mit je einem Aktivmaterial. Dabei befindet sich die Co-Schüttung am Kopf des Reaktors gefolgt von der Cu-Schüttung. Die beiden Aktivschüttungen sind räumlich durch eine Inertschicht aus SiC-Partikeln getrennt. Die ZS-Anordnung soll zur Untersuchung der CO-SH-Reaktion am Cu-Katalysator unter FT-Bedingungen dienen. Hier ist der Einfluss der FT-Produkte von besonderer Bedeutung, weil diese bei den CO-SH-Referenzversuchen abwesend sind. Bei der physikalischen Mischung (PM) dagegen gibt es keine räumliche Trennung der

Katalysatoren. Die Katalysatoren Co und Cu, verdünnt mit SiC-Partikeln, werden zu einer homogenen Aktivschüttung gemischt. In der PM-Anordnung sollen die Reaktionen FT und CO-SH parallel ablaufen, ähnlich wie bei dem bifunktionellen Fe- FT-Katalysatoren.



**Abbildung 4.7:** Vereinfachte Darstellung der verwendeten Schüttungsanordnungen mit den Katalysatoren Co und Cu, Schüttung mit Cu-Katalysator kürzer wegen geringerer Katalysatormenge

#### 4.5.2 Versuchsprogramm

Bei jeder Schüttungsanordnung erfolgen Untersuchungen zu den reaktionstechnischen Aspekten Katalysatorstabilität und -selektivität sowie effektive Formalkinetik. Letztere geschehen in einem Aktivitätsbereich, in welchem der Katalysator als stabil gilt. Da die Katalysatormasse innerhalb einer Messreihe konstant ist, korreliert die modifizierte Verweilzeit mit dem Gesamtvolumenstrom am Reaktorkopf (Gleichung 4.17).

$$\tau_{\text{mod,Kat,j}} = \frac{m_{\text{Kat,j}}}{F_{\text{V,ein,gesamt,NTP}}} \quad (4.17)$$

Die experimentellen Untersuchungen der Schüttungsanordnungen werden bei einem konstant gehaltenen Reaktionsdruck von ca. 1 MPa durchgeführt.

#### Referenzversuche

Ein Überblick über das Versuchsprogramm zu den Referenzanordnungen geben die Tabellen 4.4 und 4.5. Diese zeigen die eingestellten Reaktionsbedingungen zu den Untersuchungen der Reaktionen CO-SH und FT mit den separaten Katalysatoren Cu bzw. Co.

**Tabelle 4.4:** Eingestellte Reaktionsbedingungen bei den CO-Shift-Versuchen mit dem Cu-Katalysator separat

T (°C)	$(F_{n,CO}/F_{n,H_2}/F_{n,H_2O})_{\text{ein}}$ (-)	$m_{\text{Cu-Kat}}$ (g)	$\tau_{\text{mod,Cu-Kat}}$ (kg s m <sup>-3</sup> )	p (MPa)
180	0,38/0,33/0,29	1,5	1400, 1700, 2100	1
190	0,38/0,33/0,29	1,5	950, 1400, 1700, 2100	1
200	0,38/0,33/0,29	1,5	950, 1400, 1700, 2100	1
210	0,38/0,33/0,29	1,5	950, 1400, 1700, 2100	1
220	0,38/0,33/0,29	1,5	950, 1400, 1700, 2100	1
230	0,38/0,33/0,29	1,5	950, 1400, 1700, 2100	1
210, 230	0,42/0,33/0,25	1,5	1000	1
210, 230	0,46/0,40/0,14	1,5	1000	1

**Tabelle 4.5:** Eingestellte Reaktionsbedingungen bei den Fischer-Tropsch-Versuchen mit dem Co-Katalysator separat

T (°C)	$(F_{n,H_2}/F_{n,CO})_{\text{ein}}$ (-)	$m_{\text{Co-Kat}}$ (g)	$\tau_{\text{mod,Co-Kat}}$ (kg s m <sup>-3</sup> )	p (MPa)
180	2	2	3000, 4000	1
190	2	2	2000, 3000, 4000	1
200	2	2	1000, 2000, 3000, 4000	1
210	2	2	1000, 2000, 3000, 4000	1
210	0,5, 1, 1,5, 2	1	1000	1
230	0,5, 1, 1,5, 2	1	1000	1
210	1	1,5	1000, 1500, 2000, 2500	1
220	1	1,5	500, 1000, 1500, 2000	1
230	1, 2	1,5	1000	1

### Kombinationsversuche

Die Kombinationsversuche erfolgen ohne ex-situ Einspeisung von Wasser. Das für die CO-SH-Reaktion benötigte Wasser muss zuvor durch die FT-Reaktion am Co-FT-Katalysator in-situ entstehen. Damit hängt die Geschwindigkeit der CO-SH-Reaktion von der Verweilzeit von Synthesegas am Co-FT-Katalysator und damit vom dort erzielten Umsatz ab. Die eingestellten Reaktionsbedingungen zu den Kombinationsversuchen in Zweischicht-Anordnung und physikalischer Mischung sind in Tabelle 4.6 und 4.7 aufgelistet.

**Tabelle 4.6:** Eingestellte Reaktionsbedingungen bei den Versuchen mit kombinierten Katalysatoren in Zweischicht-Anordnung

T (°C)	$(F_{n,H_2}/F_{n,CO})_{\text{ein}}$ (-)	$m_{\text{Co-Kat}}$ (g)	$\tau_{\text{mod,Co-Kat}}$ (kg s m <sup>-3</sup> )	$m_{\text{Co-Kat}}/m_{\text{Cu-Kat}}$ (-)	p (MPa)
200	1	1,5	1000, 2500	1/1	1
210	1	1,5	1500, 2000, 2500, 3000	1/1	1
220	1	1,5	1000, 1500, 2000, 2500	1/1	1

**Tabelle 4.7:** Eingestellte Reaktionsbedingungen bei den Versuchen mit kombinierten Katalysatoren in physikalischer Mischung

T (°C)	$(F_{n,H_2}/F_{n,CO})_{\text{ein}}$ (-)	$m_{\text{Co-Kat}}$ (g)	$\tau_{\text{mod,Co-Kat}}$ (kg s m <sup>-3</sup> )	$m_{\text{Co-Kat}}/m_{\text{Cu-Kat}}$ (-)	p (MPa)
210	1	1	500, 667, 1000	1/2	1
220	1	1	333, 500, 667, 1000	1/2	1
230	1	1	333, 500, 667, 1000	1/2	1
210	1	1,5	1000, 2000, 3000	1/1	1
220	1	1,5	1000, 2000, 3000	1/1	1

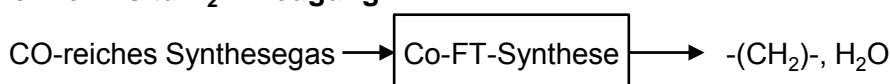
## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Rechnerische Vorbetrachtungen auf Basis von Literaturinformationen

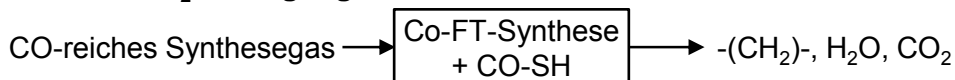
#### 5.1.1 Übersicht und Annahmen

Die Co-basierte Fischer-Tropsch (FT)-Synthese kann durch die Gewinnung der Funktion der in-situ  $H_2$ -Erzeugung beeinflusst werden (s. Kapitel 3.3). Die Berechnung des erwarteten Einflusses der in-situ CO-SH (SH)-Aktivität auf die Ausbeute und auf die Verteilung der FT-Produkte erfolgt mit Modellbetrachtungen. Abbildung 5.1 zeigt die Co-basierte FT-Synthese ausgehend von einem CO-reichen Synthesegas ohne und mit in-situ CO-SH-Aktivität. Bei der Synthese mit in-situ CO-SH-Aktivität kann es sich um einen bi-funktionellen Co-Katalysator oder um eine Kombination von Katalysatoren in einer physikalischen Mischung handeln.

#### FT ohne in-situ $H_2$ -Erzeugung



#### FT mit in-situ $H_2$ -Erzeugung



**Abbildung 5.1:** Co-basierte FT-Synthese mit und ohne in-situ  $H_2$ -Erzeugung ausgehend von einem CO-reichen Synthesegas

Die Modellbetrachtung basiert auf den in Tabelle 5.1 aufgeführten Ansätzen zur Berechnung der Geschwindigkeiten beider Reaktionen. Die Geschwindigkeit der FT-Reaktion wird mit dem Ansatz vom Yates und Satterfield 1991 und den von Maretto und Krishna 1999 veröffentlichten Zahlenwerten der kinetischen Parameter berechnet. Die Geschwindigkeit der CO-SH-Reaktion hängt von der Bildungsrate von  $H_2O$  durch die FT-Reaktion und damit von der FT-Reaktionsgeschwindigkeit ab. Die SH-Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich mit dem Faktor  $f_{SH}$  variieren, welcher Werte von 0 bis 0.9 annehmen kann. Der Faktor  $\beta$  hängt von der Gleichgewichtskonstante  $K_p$  ab und ermöglicht die Berechnung des Einflusses der thermodynamischen Gleichgewichtslage auf die CO-SH-Reaktionsgeschwindigkeit (s. Kapitel 3.2.3). Die Berechnung der Gleichgewichtskonstante  $K_p$  erfolgt mit dem Ansatz von Moe 1962.

**Tabelle 5.1:** Verwendete Ansätze zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten. T in K, Zahlenwerte von Maretto und Krishna 1999 für die FT-Reaktionsrate und von Moe 1962 für die Gleichgewichtskonstante  $K_p$

Fischer-Tropsch	$r_{FT}$ (mol/s/kg)	$k_{FT}(T) \cdot \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}}{(1 + a_{CO} \cdot p_{CO})^2}$
	$k_{FT}$ (mol/s/kg/bar <sup>2</sup> )	$8,8533 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(44944,41 \cdot \left(\frac{1}{493,15} - \frac{1}{T}\right)\right)$
	$a_{CO}$ (1/bar)	$2,226 \cdot \exp\left(-8236 \cdot \left(\frac{1}{493,15} - \frac{1}{T}\right)\right)$
CO-Shift	$r_{SH}$ (mol/s/kg)	$f_{SH} \cdot r_{FT} \cdot (1 - \beta)$
	$\beta$ (-)	$\frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} \cdot \frac{1}{K_p(T)}$
	$K_p$ (-)	$K_p(T) = \exp\left(\frac{4557,8}{T} - 4,33\right)$

Die Abschätzung des CO-SH-Einflusses auf die FT-Produktverteilung erfolgt mit der Annahme des ASF-Modells (s. Kapitel 3.1.2) unter Verwendung des Ansatzes von Vervloet et al. 2012. Dieser empirische Ansatz ist in Tabelle 5.2 gezeigt und ermöglicht die Berechnung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  in Abhängigkeit von Temperatur und  $H_2/CO$ -Verhältnis in Katalysatornähe. Die angegebenen FT-Selektivitätskonstanten  $k_\alpha$ ,  $\beta_\alpha$ , und  $\Delta E_\alpha$  stammen aus Modellanpassungen an kinetisch kontrollierte Messungen mit einem Co-basierten FT-Katalysator. Bei der Ermittlung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit wird eine dünne Schicht von flüssigen langkettigen Kohlenwasserstoffen um den Katalysator angenommen. Dabei werden Korrelationen von Marano und Holder 1997 zur Berechnung der Henry-Koeffizienten von  $H_2$  und CO verwendet, welche für die Berechnung des  $H_2/CO$ -Verhältnisses an der Katalysatoroberfläche nötig sind (s. Kapitel 12.4.1).

Die rechnerischen Vorbetrachtungen erfolgen mit dem in Kapitel 4.4.1 beschriebenen mathematischen Reaktormodell. Zusätzlich werden die folgenden Annahmen getroffen:

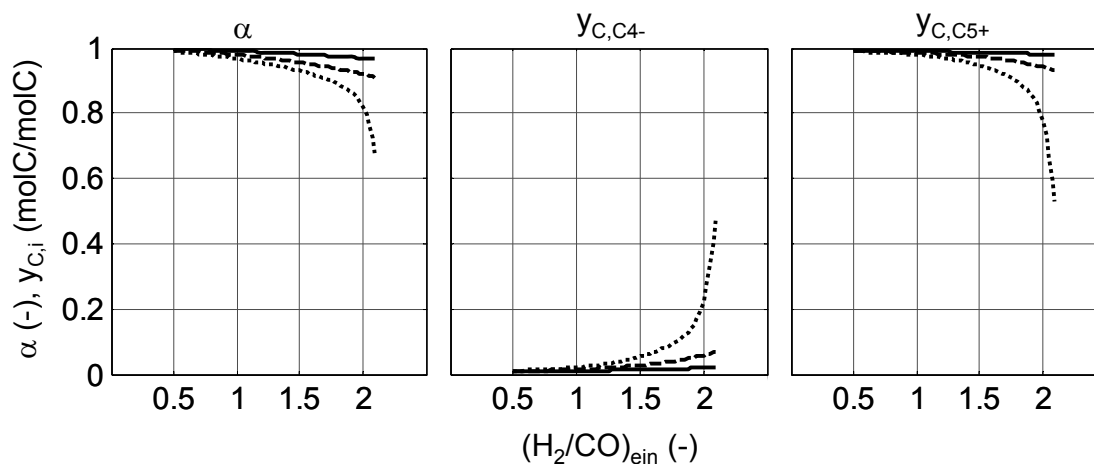
- die Katalysatorporen sind mit flüssigem FT-Produkt gefüllt,
- die Gas/Flüssigkeit-Phasengrenze ist im Gleichgewichtszustand,
- Idealverdünnte Gase im flüssigen FT-Produkt sind angenommen mit Poynting-Faktor = 1 und Vernachlässigung von Mischungseffekten,
- Gradienten innerhalb der Poren werden vernachlässigt (kleine Partikel).



**Tabelle 5.2:** Berechnung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  mit dem Ansatz und den Zahlenwerten von Vervloet et al. 2012

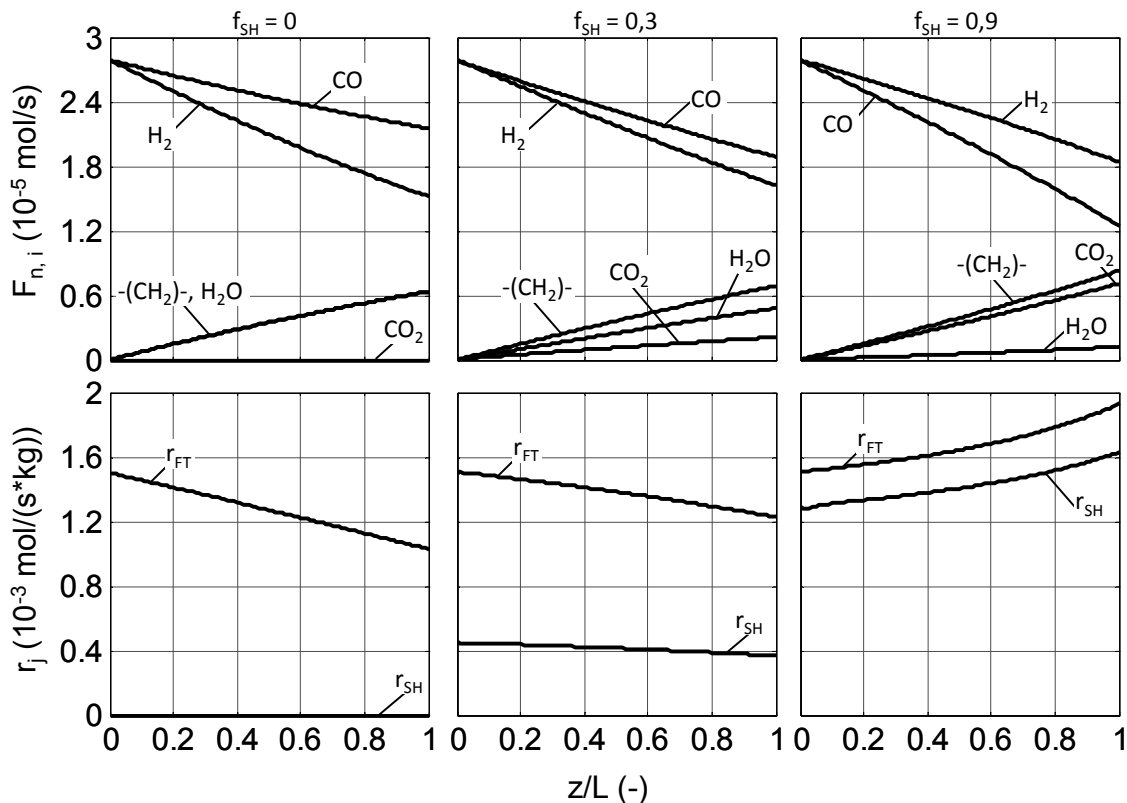
Kettenwachstumswahrscheinlichkeit $\alpha$ (-)	$k_\alpha$ (-)	$\beta_\alpha$ (-)	$\Delta E_\alpha$ (kJ/mol)
$\left(1 + k_\alpha \cdot \left(\frac{H_2}{CO}\right)_1^{\beta_\alpha} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_\alpha}{R} \cdot \left(\frac{1}{493,15} - \frac{1}{T}\right)\right)\right)^{-1}$	0,567	1,76	120,4

Zahlreiche FT-Messungen in der Literatur zeigen einen eindeutigen Einfluss der Temperatur und des  $H_2/CO$ -Verhältnisses auf  $\alpha$  und die Produktverteilung (s. Kapitel 3.1.2). Durch Integration des Ansatzes von Vervloet et al. 2012 im Reaktormodell gelingt die Berechnung der Produktverteilung nach dem ASF-Modell. Abbildung 5.2 zeigt den berechneten Einfluss der variierten Größen auf  $\alpha$  und die Produktverteilung, dargestellt als die Kohlenstoff-Molanteile der Produkte  $C_4$ - und  $C_{5+}$ . Es handelt dabei sich um die Co-basierte Synthese ohne in-situ CO-SH-Aktivität ( $f_{SH} = 0$ ). Die Modellergebnisse zeigen eine Abnahme von  $\alpha$  mit steigendem  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis und steigender Temperatur. Dies korreliert mit einer Abnahme des Anteils langkettiger Produkte und mit einer entsprechenden Zunahme des Anteils kurzkettiger Produkte. Dieser Einfluss ist bei höheren Temperaturen besonders ausgeprägt. Bei 200 °C bewirkt eine Erhöhung des  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnisses von 1 auf 2 eine geringfügige Abnahme von  $\alpha$  um weniger als 0,03. Bei 230 °C bewirkt die gleiche Erhöhung des  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnisses eine  $\alpha$ -Abnahme von 96,7 auf 67,5 %, sodass der Anteil der kurzkettigen Produkte auf Kosten der längerkettigen Produkte stark ansteigt. Das Modell gibt damit die Empfindlichkeit der Produktverteilung der Co-basierten Synthese wieder.

**Abbildung 5.2:** Berechneter Einfluss des  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnisses und der Temperatur auf die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  und auf die Kohlenstoffmolanteile  $y_{C,C4-}$  und  $y_{C,C5+}$ . (—) 200 °C, (---) 215 °C, (···) 230 °C,  $f_{SH} = 0$ ,  $\tau_{mod,Co-Kat} = 4000 \text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

### 5.1.2 Aktivität der Co-basierten FT-Synthese und in-situ CO-Shift-Reaktion

Für die Co-basierte FT-Synthese ohne in-situ H<sub>2</sub>-Erzeugung ( $f_{SH} = 0$ , Abbildung 5.3 links) nimmt der Stoffmengenstrom von H<sub>2</sub> doppelt so schnell wie der von CO ab, und die Produkte -(CH<sub>2</sub>)- und H<sub>2</sub>O entstehen in gleichen Mengen, bedingt durch die Stöchiometrie der FT-Reaktion (s. Gleichung 3.4). Die Abnahme der Edukte H<sub>2</sub> und CO entlang der Schüttung führen zu einer Verlangsamung der FT-Reaktionsgeschwindigkeit. Dabei wird CO<sub>2</sub> nicht gebildet, weil der SH-Aktivitätsfaktor  $f_{SH}$  null gesetzt ist.



**Abbildung 5.3:** Berechneter Einfluss der Shift-Aktivität  $f_{SH}$  auf die Stoffmengenströme (oben) und die Reaktionsgeschwindigkeiten (unten) über die normierte Aktivschüttungslänge.  $T = 220 \text{ °C}$ ,  $(H_2/CO)_{\text{ein}} = 1$ ,  $\tau_{\text{mod,Co-Kat}} = 4000 \text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

Eine angenommene steigende SH-Aktivität bei gleichzeitiger FT-Reaktion bewirkt eine deutlichere Abnahme des Stoffmengenstroms von CO und eine geringere Abnahme des H<sub>2</sub>-Stoffmengenstroms ( $f_{SH} = 0,3$  und  $0,9$ , Abbildung 5.3 Mitte und rechts). Anders als im Fall der FT-Synthese ohne in-situ Shift-Reaktion ( $f_{SH} = 0$ ) nimmt bei einer relativen hohen SH-Aktivität von  $f_{SH} = 0,9$  der Stoffmengenstrom von H<sub>2</sub> nicht mehr schneller als der von CO ab. Mit steigender SH-Aktivität erhöht sich die Umsetzung von H<sub>2</sub>O durch die CO-SH-Reaktion, sodass der H<sub>2</sub>O-Stoffmengenanteil im Reaktionsraum sinkt. Dies kann

die Lebensdauer des FT-Katalysators positiv beeinflussen (Storsæter et al. 2005, Rohde 2011).

Durch die SH-Reaktion entstehen das unter Co-LTFT-Bedingungen inerte CO<sub>2</sub> und zusätzliches H<sub>2</sub>. Letzteres steht für die FT-Reaktion zur Verfügung und führt zu einer geringeren Abnahme der FT-Reaktionsgeschwindigkeit und zu einer leichten Erhöhung des Stoffmengenstroms von -(CH<sub>2</sub>)-, verglichen mit der Synthese ohne SH-Reaktion. Allerdings begünstigt eine steigende SH-Aktivität vielmehr die Bildung von CO<sub>2</sub>.

Die Geschwindigkeit der FT-Reaktion wird von einem hohen CO-Partialdruck verlangsamt (s. Tabelle 5.1). Die CO-SH-Aktivität beeinflusst die Abnahme des Hemmterms entlang der Schüttung (Tabelle 5.3). Die schnelle Abnahme des Stoffmengenanteils von H<sub>2</sub> und der hoch bleibende Betrag des Hemmterms entlang der Schüttung bewirken eine kontinuierliche Senkung der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten im Fall der FT-Synthese ohne in-situ Shift-Reaktion ( $f_{SH} = 0$ ). Eine relativ hohe SH-Aktivität von  $f_{SH} = 0,9$  führt hingegen zu einer mäßigen Abnahme des Stoffmengenanteils von H<sub>2</sub> und zu einer deutlicheren Abnahme des CO-Stoffmengenanteils, welche die Hemmwirkung von CO verringert. Unter diesen Bedingungen lässt das in-situ erzeugte H<sub>2</sub> zusammen mit der geringeren Hemmung von CO die FT-Reaktionsgeschwindigkeit höher werden, und damit auch die SH-Reaktionsgeschwindigkeit ( $f_{SH} = 0,9$ , Abbildung 5.3 rechts).

**Tabelle 5.3:** Berechneter Einfluss der SH-Aktivität auf die Abnahme des Hemmterms der FT-Reaktion am Ein- und Austritt der Schüttung.  $T = 220$  °C,  $(H_2/CO)_{ein} = 1$ ,  $\tau_{mod, Co-Kat} = 4000$  kg s/m<sup>3</sup> und  $p = 1$  MPa.

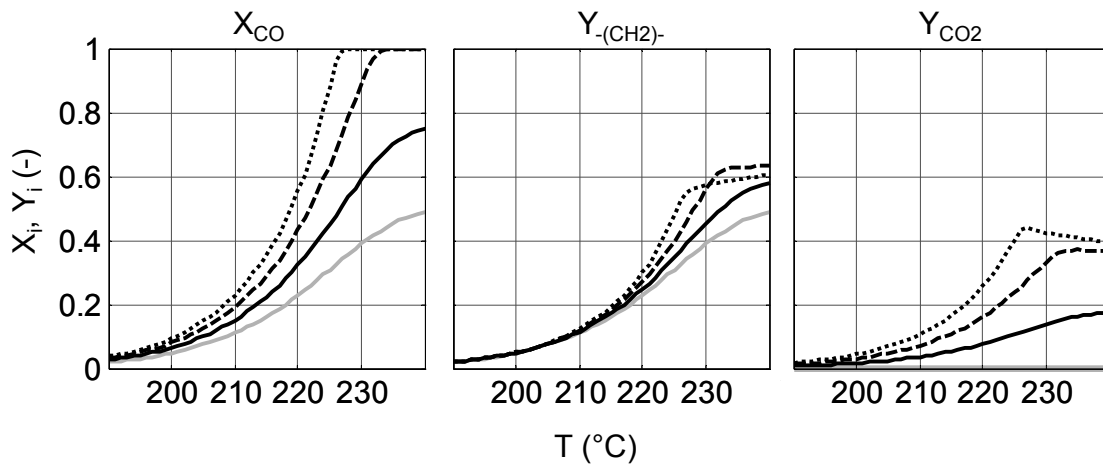
$f_{SH}$ (-)	0	0,3	0,9
$(1+a_{CO} \cdot p_{CO})^2$	147 / 114	147 / 92	147 / 47

Der berechnete Einfluss der in-situ CO-SH-Aktivität kann sich mit dem Umsatz von CO und die Ausbeuten von -(CH<sub>2</sub>)- und CO<sub>2</sub> deutlicher darstellen lassen (Abbildung 5.4). Ausgehend von einem CO-reichen Synthesegas mit einem H<sub>2</sub>/CO-Eintrittsverhältnis von 1 ist der CO-Umsatz bei der Synthese ohne in-situ H<sub>2</sub>-Erzeugung stöchiometrisch auf 50 % begrenzt. Unter der Annahme, dass die Aktivität des Co-Katalysators von dem Cu-Kontakt nicht anderweitig beeinflusst wird, bewirken steigende in-situ SH-Aktivitäten und steigende Temperaturen eine stetige Zunahme des CO-Umsatzes.

Die Ausbeute von -(CH<sub>2</sub>)- erhöht sich mit steigender Temperatur. Mit zunehmender SH-Aktivität erreicht diese Ausbeute ein Maximum bei einem  $f_{SH} = 0,6$ . Im Fall der FT-Synthese mit in-situ CO-SH-Reaktion konkurrieren die

beiden ablaufenden Parallelreaktionen um das Edukt CO. Bei kleinerem SH-Aktivität-Faktor  $f_{SH}$  als 0,6 wird CO überwiegend zu  $-(CH_2)-$  umgesetzt. Höhere SH-Aktivität-Faktoren begünstigen die Bildung von  $CO_2$ , sodass weniger Kohlenwasserstoffe entstehen.

Die Ausbeute von  $CO_2$  steigt mit zunehmender SH-Aktivität und zunehmender Temperatur, solange das CO im Reaktionsraum ausreichend vorhanden ist. Bei dem verwendeten Ansatz zur Berechnung der CO-SH-Reaktionsgeschwindigkeit kann die Rückreaktion rein rechnerisch ablaufen, wenn die Partialdrücke von CO,  $H_2O$ ,  $H_2$  und  $CO_2$  es zulassen (s. Tabelle 5.1). Die CO-SH-Rückreaktion findet ab einem nahezu vollen CO-Umsatz statt. Das entstandene  $CO_2$  reagiert zu CO zurück, welches mit dem vorhandenen  $H_2$  weitere Produkte  $-(CH_2)-$  bildet.



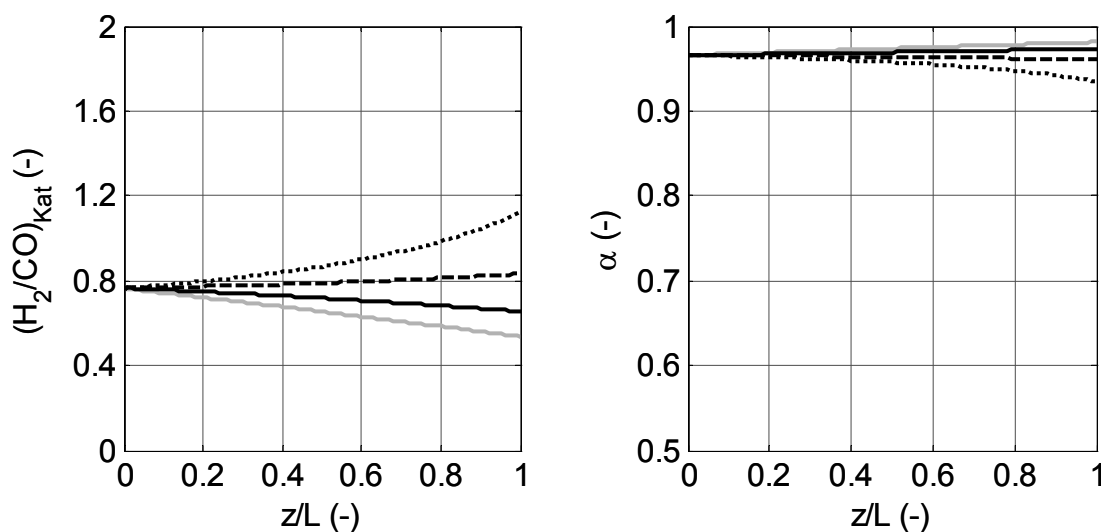
**Abbildung 5.4:** Berechneter Einfluss der Temperatur und der in-situ Shift-Aktivität auf den Umsatz von CO und auf die Ausbeuten von  $-(CH_2)-$  und  $CO_2$ . (—)  $f_{SH} = 0$ , (---)  $f_{SH} = 0,3$ , (---)  $f_{SH} = 0,6$ , (····)  $f_{SH} = 0,9$ ,  $(H_2/CO)_{ein} = 1$ ,  $\tau_{mod,Co-Kat} = 4000 \text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

Die Modellbetrachtung zeigt, dass die Temperatur und die CO-SH-Aktivität die Aktivität der FT-Reaktion entscheidend beeinflussen können. Durch eine richtige Balance von Temperatur und SH-Aktivität kann eine maximale Ausbeute der Kohlenwasserstoffe bei einem hohen CO-Umsatz erreicht werden, wenn das Synthesegas CO-reich ist.

### 5.1.3 Produktverteilung und in-situ CO-Shift-Reaktion

Die Temperatur und das  $H_2/CO$ -Verhältnis beeinflussen die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  und damit die Produktverteilung der FT-Synthese. Unter der Annahme eines vernachlässigbaren Einflusses des Stofftransports steht das  $H_2/CO$ -Verhältnis an der Katalysatoroberfläche im festen Zusammenhang mit dem  $H_2/CO$ -Verhältnis in der Gasphase. Dabei ist der Proportionalitätsfaktor durch die Henry-Koeffizienten von  $H_2$  und CO bestimmt (s. Kapitel 12.4.1).

Im Fall der Synthese ohne die in-situ Erzeugung von  $H_2$  nimmt das  $H_2/CO$ -Verhältnis entlang der Schüttung ab (Abbildung 5.5 links), weil  $H_2$  bei einem  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis von eins schneller als  $CO$  abreagiert. Eine in-situ  $CO$ - $SH$ -Reaktion beeinflusst den Verlauf dieses Verhältnisses. Eine relative geringe  $SH$ -Aktivität mit  $f_{SH} = 0,3$  verlangsamt die Abnahme von  $H_2/CO$ . Bei einer mittleren  $SH$ -Aktivität mit  $f_{SH} = 0,6$  bleibt das  $H_2/CO$ -Verhältnis nahezu unverändert. Bei einem Faktor  $f_{SH} = 0,9$  ist die relative  $SH$ -Aktivität so hoch, dass das  $H_2/CO$ -Verhältnis entlang der Schüttung deutlich ansteigt.

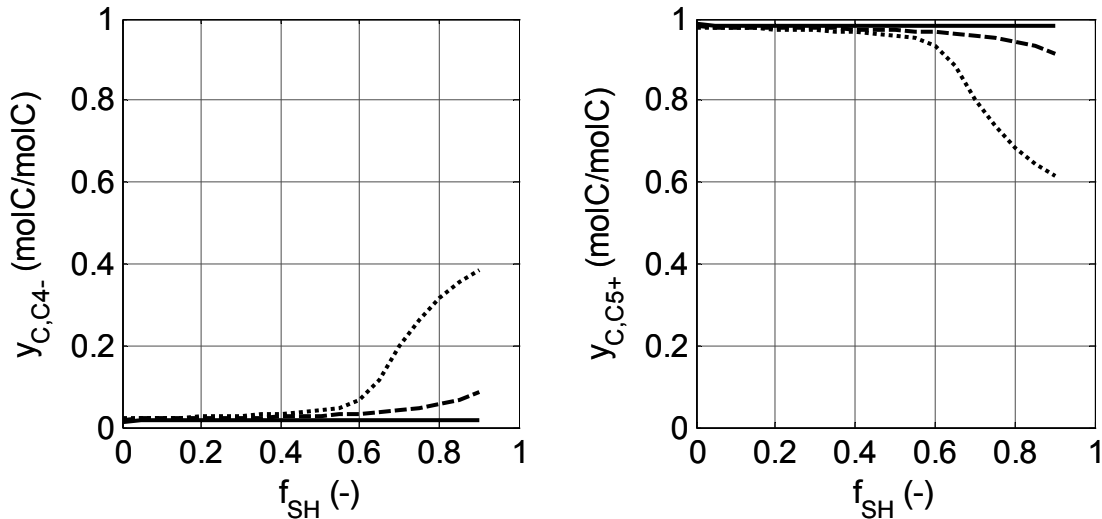


**Abbildung 5.5:** Berechneter Einfluss der Shift-Aktivität auf das  $H_2/CO$ -Verhältnis in Katalysatornähe (links) und auf die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  (rechts) entlang der Schüttungslänge. (—)  $f_{SH} = 0$ , (---)  $f_{SH} = 0,3$ , (- - -)  $f_{SH} = 0,6$ , (···)  $f_{SH} = 0,9$ ,  $T = 220$  °C,  $(H_2/CO)_{ein} = 1$ ,  $\tau_{mod,Co-Kat} = 4000$  kg s/m<sup>3</sup> und  $p = 1$  MPa

Durch die Beeinflussung des  $H_2/CO$ -Verhältnisses bewirkt die in-situ  $CO$ - $SH$ -Reaktion eine Änderung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  (Abbildung 5.5 rechts), entsprechend der Korrelation in Tabelle 5.2. Die höhere  $SH$ -Aktivität verursacht eine Abnahme von  $\alpha$ . Dies lässt sich am Ende der Schüttung am deutlichsten erkennen. Bei 220 °C und einem  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis von 1 ergeben sich rechnerisch  $\alpha$ -Werte von über 0,9 für alle betrachteten  $SH$ -Aktivitäten. Dies weist auf eine hohe Selektivität des von Vervloet et al. 2012 untersuchten  $Co$ -Katalysators zu den langkettigen FT-Produkten hin.

Den Einfluss der Temperatur und der  $SH$ -Aktivität auf die Verteilung der Kohlenwasserstoffe zeigt Abbildung 5.6. Ausgehend von einem  $CO$ -reichen Synthesegas mit einem  $H_2/CO$ -Verhältnis von eins bleibt die Produktverteilung bei 215°C von der  $SH$ -Aktivität unbeeinflusst und besteht überwiegend aus den Kohlenwasserstoffen  $C_{5+}$ . Bei 225°C verursacht eine zunehmende  $SH$ -Aktivität eine kleine Verschiebung der Produktverteilung in Richtung der kurzkettigen

Produkte  $C_4$ , wobei der Anteil der Produkte  $C_{5+}$  mit mehr als 90 molC-% immer noch hoch ist. Derartige hohe Anteile an Kohlenwasserstoffen  $C_{5+}$  können bei 230 °C nur für relative kleine und mittlere SH-Aktivitäten ( $f_{SH} < 0,7$ ) erreicht werden. Bei dieser Temperatur verstärken höhere SH- Aktivitäten die Bildung der Kohlenwasserstoffe  $C_4$  auf Kosten der Produkte  $C_{5+}$ .



**Abbildung 5.6:** Berechneter Einfluss der Shift-Aktivität als  $f_{SH}$  und der Temperatur auf die Kohlenstoffmolanteile in  $C_4$ - und  $C_{5+}$ . (—)  $T = 215$  °C, (---)  $T = 225$  °C, (···)  $T = 230$  °C,  $(H_2/CO)_{ein} = 1$ ,  $\tau_{mod,Co-Kat} = 4000$  kg s/m<sup>3</sup> und  $p = 1$  MPa

Die Modellbetrachtung lässt vermuten, dass eine hohe in-situ SH-Aktivität durch ihre Wirkung auf das  $H_2/CO$ -Verhältnis die Produktverteilung beeinträchtigen kann. Bei Temperaturen unter 225 °C kann dieser Effekt für alle betrachteten CO-SH-Aktivitäten unterdrückt werden, sodass hohe Selektivitäten zu den langkettigen FT-Produkten erzielt werden können.

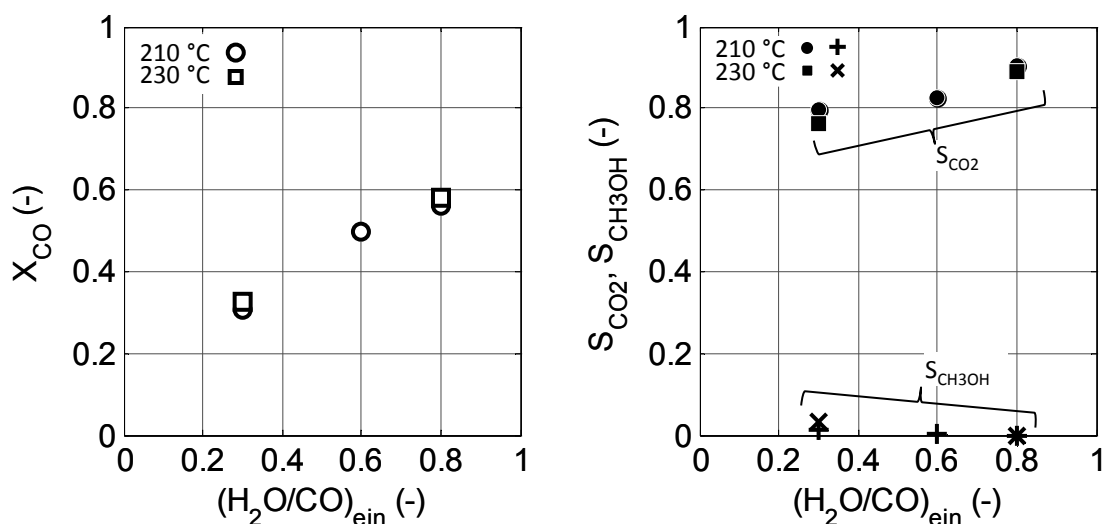
## 5.2 CO-Shift-Katalysator Cu separat (Referenz)

### 5.2.1 Vorversuche: Einfluss des unterstöchiometrischen $H_2O/CO$ -Eintrittsverhältnisses auf den Umsatz und die Selektivität

Der Cu-basierte Katalysator für die CO-Shift (SH)-Reaktion kommt in der Regel bei überstöchiometrischen  $H_2O/CO$ -Eintrittsverhältnissen zum Einsatz ( $H_2O/CO > 1$ , s. Gleichung 3.5), um einen möglichst hohen CO-Umsatz zu erreichen und Nebenreaktionen zu unterdrücken (s. Kapitel 3.2). In der vorliegenden Arbeit wird dieser Katalysator bei der Fischer-Tropsch-Synthese mit CO-reichen Synthesegasen zur in-situ Einstellung von  $H_2$  verwendet. Dabei ist das  $H_2O/CO$ -Verhältnis im Reaktor kleiner als eins. Dieses niedrige Edukt-Verhältnis kann das Auftreten von Nebenreaktionen ermöglichen. Um die

spätere Untersuchung der Formalkinetik mit vernachlässigbaren Nebenreaktionen durchführen zu können, dient die vorliegende Voruntersuchung als Orientierung.

Der Einfluss des unterstöchiometrischen  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ -Eintrittsverhältnisses auf den CO-Umsatz ist in Abbildung 5.7 links dargestellt. Steigende  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ -Eintrittsverhältnisse bewirken wie erwartet eine deutliche Zunahme des CO-Umsatzes. Eine Temperaturerhöhung um  $20\text{ }^\circ\text{C}$  unter sonst gleich bleibenden Bedingungen verursacht dagegen nur eine minimale Zunahme des CO-Umsatzes. Dies zeigt, dass der Temperatureinfluss auf den CO-Umsatz bei den gewählten  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ -Eintrittsverhältnissen gering ist. Eine Abschätzung der thermodynamischen Gleichgewichtslage unter diesen Bedingungen erfolgt im Kapitel 5.2.3.



**Abbildung 5.7:** Einfluss des  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ -Eintrittsverhältnisses auf den CO-Umsatz und die Selektivitäten von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  bei zwei Temperaturen. Cu separat,  $\tau_{\text{mod,Cu-Kat}} = 1000\text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1\text{ MPa}$

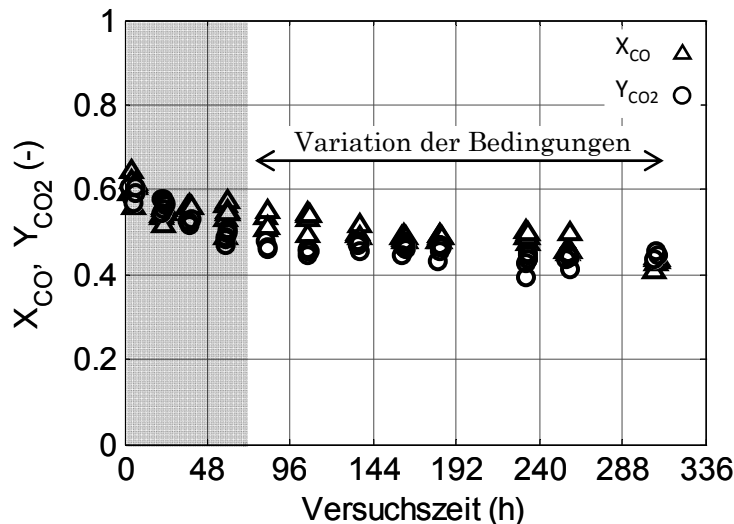
Bei diesen Vorversuchen werden lediglich  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{OH}$  als Produkt mit der Analyseeinheit (s. Kapitel 4.2) gefunden. Damit kann die Bildung von weiteren kohlenstoffhaltigen Produkten vernachlässigt werden. Die höchste Abweichung zur Schließung der C-Bilanz beträgt 8 %. Die Selektivität von  $\text{CO}_2$  sinkt und die von  $\text{CH}_3\text{OH}$  steigt mit abnehmendem  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ -Eintrittsverhältnis (Abbildung 5.7 rechts). Bei einem  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ -Eintrittsverhältnis von 0,8 findet die Bildung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  praktisch nicht statt und die Selektivität von  $\text{CO}_2$  als Produkt der CO-SH-Reaktion beträgt mehr als 90 %. Ein  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ -Eintrittsverhältnis von 0,3 führt zur Senkung der Selektivität von  $\text{CO}_2$  auf 76 % bei  $230\text{ }^\circ\text{C}$ . Dabei beträgt die Selektivität von  $\text{CH}_3\text{OH}$  mehr als 3 %. Die Temperatur zeigt damit nur einen geringen Einfluss auf die Selektivität des Cu-Katalysators.

Abnehmende  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ -Eintrittsverhältnisse begünstigen die Bildung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  und evtl. von anderen Nebenprodukten, welche bei  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ -Eintritts-

verhältnissen über 0,6 weitestgehend unterdrückt werden. Ein Edukt-Eintrittsverhältnis von über 0,6 eignet sich damit für die Untersuchungen zur Formalkinetik der CO-SH-Reaktion.

### 5.2.2 Katalysatorstabilität

Die Stabilität des Cu-Katalysators wird mit Wiederholungsmessungen eines definierten Referenzpunktes während der Versuchsdauer untersucht (Abbildung 5.8). Angelehnt an die Fischer-Tropsch-Experimente erfolgt zunächst eine Aktivierungsphase, bevor die Temperatur und die modifizierte Verweilzeit systematisch variiert werden. Bei einem unterstöchiometrischen  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ -Eintrittsverhältnis von 0,8 bleibt der Cu-Katalysator während der Untersuchungen bis zu einer Versuchszeit von 310 Stunden stabil.



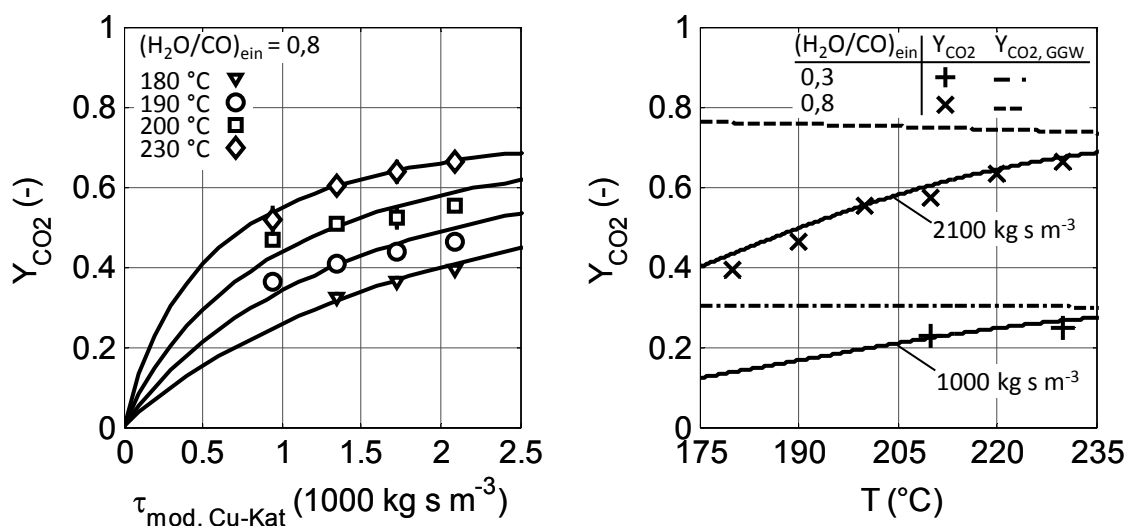
**Abbildung 5.8:** Änderung des CO-Umsatzes und der  $\text{CO}_2$ -Ausbeute mit der Versuchszeit. Aktivierungsphase unterlegt, Cu separat,  $T = 210\text{ °C}$ ,  $(\text{CO}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})_{\text{ein}} = 0,38/0,33/0,29$ ,  $\tau_{\text{mod,Cu-Kat}} = 1000\text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1\text{ MPa}$

Die gemessenen Größen CO-Umsatz und  $\text{CO}_2$ -Ausbeute sind fast immer gleich groß. Die Selektivität von  $\text{CO}_2$  beträgt in der Regel mehr als 90 %. Lediglich bei wenigen Messpunkten ergibt sich eine  $\text{CO}_2$ -Selektivität von 80 %. Dies ist auf die starke Streuung bei diesen Messergebnissen zurückzuführen. Basierend auf der Analyseeinheit (s. Kapitel 4.2) befinden sich bei allen Messpunkten keine organischen Verbindungen im Produktgas, wie in den Vorversuchen im Kapitel 5.1. Unter diesen Bedingungen können somit Nebenreaktionen vernachlässigt werden, sodass die Ausbeute von  $\text{CO}_2$  als Maß für die Aktivität der CO-SH-Reaktion dienen kann.



### 5.2.3 Einfluss auf Umsatz und Ausbeute

Den Einfluss der Temperatur und der modifizierten Verweilzeit auf Umsatz und Ausbeute bei der CO-SH-Reaktion zeigt Abbildung 5.9. Die Ausbeute von CO<sub>2</sub> steigt wie erwartet mit zunehmender modifizierter Verweilzeit. Bei konstanter Temperatur und konstantem H<sub>2</sub>O/CO-Eintrittsverhältnis erfährt die Ausbeute von CO<sub>2</sub> den größten Anstieg bei modifizierten Verweilzeiten kleiner als 1500 kg s/m<sup>3</sup>. Höhere mod. Verweilzeiten bewirken eine kleinere Erhöhung dieser Ausbeute. Dies zeigt, dass eine relativ schnelle CO-SH-Reaktion bei kleinen mod. Verweilzeiten stattfindet (Chen et al. 2008b). Im untersuchten Bereich zeigt die Temperatur einen größeren Einfluss als die mod. Verweilzeit auf die SH-Aktivität des Cu-Katalysators.



**Abbildung 5.9:** Einfluss der Temperatur und der modifizierten Verweilzeit (links) sowie des H<sub>2</sub>O/CO-Eintrittsverhältnisses (rechts) auf die Ausbeute von CO<sub>2</sub>. Cu separat, Mess- und Modellergebnisse als Symbole bzw. Kurven,  $(CO/H_2/H_2O)_{ein} = 0,38/0,33/0,29$  für  $(H_2O/CO)_{ein} = 0,8$ ,  $(CO/H_2/H_2O)_{ein} = 0,46/0,40/0,14$  für  $(H_2O/CO)_{ein} = 0,3$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

Zunehmende Temperaturen führen zu einer Erhöhung der Ausbeute von CO<sub>2</sub> bei konstantem H<sub>2</sub>O/CO-Eintrittsverhältnis und konstanter mod. Verweilzeit. Dies entspricht einem katalytischen Effekt, weil die Ausbeute von CO<sub>2</sub> hinsichtlich des thermodynamischen Gleichgewichts mit zunehmenden Temperaturen abnimmt (s. Kapitel 3.2.1). Abbildung 5.9 rechts zeigt, dass die gemessenen Ausbeuten immer kleiner als die Gleichgewichtswerte sind. Dabei verringert sich die Differenz zwischen der experimentellen Ausbeute und dem Gleichgewichtswert mit steigender Temperatur aufgrund der schnelleren CO-SH-Reaktion.

Das H<sub>2</sub>O/CO-Eintrittsverhältnis hat einen thermodynamischen und einen kinetischen Einfluss auf die Cu-basierte CO-SH-Reaktion. Eine Erhöhung des

H<sub>2</sub>O/CO-Eintrittsverhältnisses bewirkt eine Zunahme der experimentellen und der thermodynamischen Ausbeute von CO<sub>2</sub> (Abbildung 5.9 rechts). Unter den betrachteten Bedingungen besitzt das H<sub>2</sub>O/CO-Eintrittsverhältnis einen größeren Einfluss auf die CO-SH-Reaktion als die Temperatur.

## 5.2.4 Auswertung der Formalkinetik und Abschätzung des Stofftransporteinflusses

### Auswertung der effektiven Formalkinetik

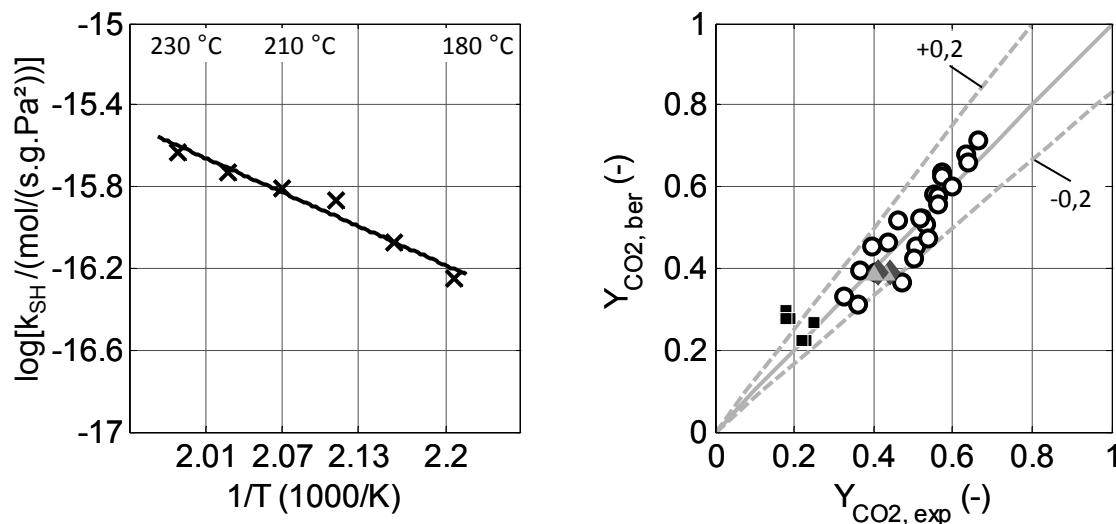
Die gemessenen CO<sub>2</sub>-Ausbeuten fließen in ein mathematisches Reaktormodell zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ein. Für jede Temperatur werden mindestens drei modifizierten Verweilzeiten betrachten. Die ermittelten Parameter zur Formalkinetik der CO-SH-Reaktion mit dem Cu-Katalysator separat sind in Tabelle 5.4 aufgelistet. Dabei ist  $\zeta$  eine in Gleichung 4.15 des Kapitels 4.4.2 definierte Größe für die Genauigkeit der Anpassung. Der verwendete Ansatz zur Berechnung der SH-Reaktionsgeschwindigkeit ist von Literaturstelle Moe 1962 entnommen. Die in Abbildung 5.9 berechneten Kurven zur CO<sub>2</sub>-Ausbeute zeigen eine gute Beschreibung der Messergebnisse bei verschiedenen Temperaturen, modifizierten Verweilzeiten und Eintrittszusammensetzungen.

**Tabelle 5.4:** Ermittelte Parameterwerte der effektiven Formalkinetik der CO-Shift-Reaktion mit dem Cu-Katalysator separat unter Verwendung des Ansatzes von Moe 1962 (s. Tabelle 4.3, Kapitel 4.4.2),  $\zeta$ : mittlere relative Abweichung als Gütekriterium der Anpassung

T (°C)	$k_{SH,sep}$ (mol/s/kg/Pa <sup>2</sup> )	$\zeta$ (-)
180	0,6 10 <sup>-16</sup>	0,02
190	0,9 10 <sup>-16</sup>	0,001
200	1,3 10 <sup>-16</sup>	0,07
210	1,6 10 <sup>-16</sup>	0,02
220	2,0 10 <sup>-16</sup>	0,001
230	2,3 10 <sup>-16</sup>	0,03
$k_{0,SH,sep}$ (mol/s/kg/Pa <sup>2</sup> )	7,5 10 <sup>-11</sup>	
$E_{ASH,sep}$ (kJ/mol)	52,7	

Eine effektive Aktivierungsenergie von 52,7 kJ/mol ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. In der Literatur liegen die Zahlenwerte der Aktivierungsenergie der Cu-katalysierten CO-SH-Reaktion im Bereich 40 – 90 kJ/mol (Ovesen et al. 1996, Koryabkina et al. 2003, Wolf et al. 2008, Smith et al. 2010). Der relative kleine

Zahlenwert der Aktivierungsenergie spiegelt den kleinen Einfluss der Temperatur auf die Cu-basierte CO-SH-Reaktion wieder (Chen und Jheng 2007). Dies kann in einem Arrhenius-Diagramm dargestellt werden (Abbildung 5.10 links). Ein Paritätsdiagramm zeigt, dass die ermittelte effektive Formalkinetik die Cu-basierte CO-SH-Reaktion i. d. R. mit Abweichungen kleiner als 20 % beschreibt (Abbildung 5.10 rechts)



**Abbildung 5.10:** Arrhenius-Diagramm mit Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Shift-Reaktion (links) und Paritätsdiagramm für verschiedene Messreihen (Kreise, Quadrate, Rauten und Dreiecke, rechts). Cu separat

### Einfluss des Stofftransports

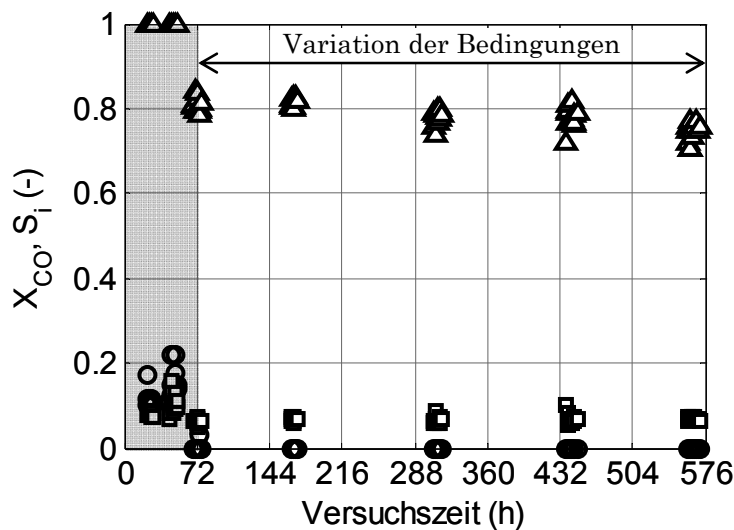
Die berechneten Parameter der effektiven Formalkinetik können bei der Abschätzung des Einflusses des äußeren und inneren Stofftransports helfen. Dies geschieht unter Betrachtung der Diffusion in der externen Grenzschicht und in den Katalysatorporen mithilfe der Carberry-Zahl bzw. des Weisz-Moduls. Die Vorgehensweise dazu ist in Kapitel 12.3.3 ausführlich beschrieben. Die Ergebnisse der Abschätzung des Einflusses des Stofftransports zeigen vernachlässigbare Hemmungen durch den äußeren und den inneren Stofftransport (s. Tabellen 12.8 und 12.12).

Die ermittelte effektive Formalkinetik der CO-Shift-Reaktion mit dem verwendeten Cu-Katalysator separat dient als Referenz für den Vergleich mit der CO-Shift-Reaktion bei den Kombinationsversuchen (Kapitel 5.6).

## 5.3 Fischer-Tropsch-Katalysator Co separat (Referenz)

### 5.3.1 Katalysatorstabilität

Nach der Reduktion des Co-Katalysators beginnt die Aktivierungs- oder Formierungsphase des Katalysators, bei welcher CO zunächst unkontrolliert zu  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  und weiteren Kohlenwasserstoffen abreagiert. Wie in Abbildung 5.11 zu sehen ist, schwanken die Selektivitäten von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  sehr stark in dieser Phase. Nach ca. drei Tagen ist der Katalysator formiert und weist stabile Zahlenwerte bezüglich des CO-Umsatzes sowie der Selektivitäten von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  auf.



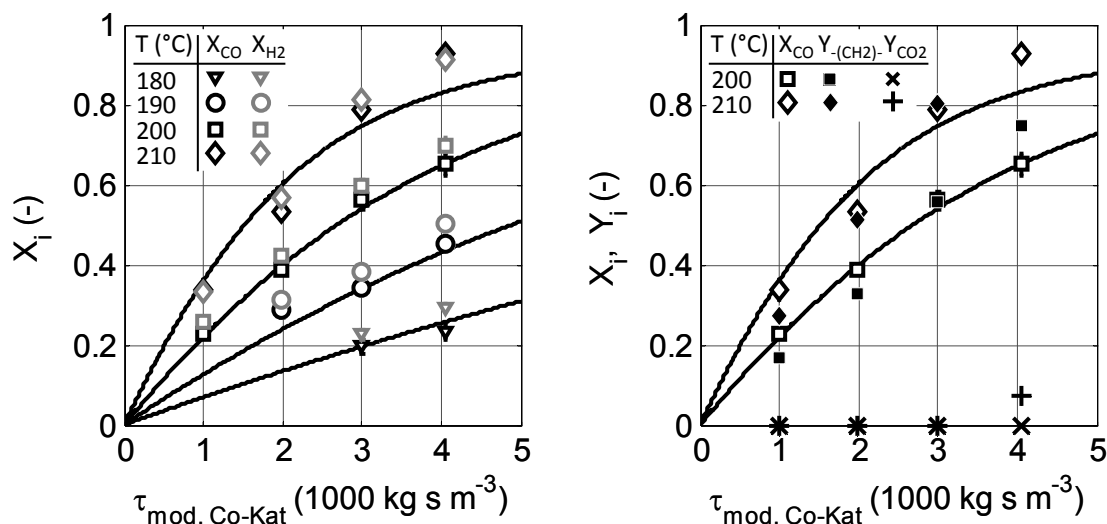
**Abbildung 5.11:** Änderung des CO-Umsatzes (Dreiecke) und der Selektivitäten von  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  (Quadrate bzw. Kreise) mit der Versuchszeit. Aktivierungsphase unterlegt, Co separat,  $T = 210 \text{ °C}$ ,  $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{ein}} = 2$ ,  $\tau_{\text{mod,Co-Kat}} = 3000 \text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

Die Überprüfung der Stabilität des Katalysators erfolgt mit Wiederholungsmessungen eines ausgewählten Referenzpunktes. Der verwendete Co-Katalysator zeigt nahezu konstante Zahlenwerte des CO-Umsatzes und der  $\text{CH}_4$ -Selektivität bis zu einer Versuchszeit von 570 Stunden. Dabei wird kein  $\text{CO}_2$  im Produktgas gefunden. Während dieser stabilen Phase erfolgen die Untersuchungen zur Formalkinetik durch systematische Variationen der Temperatur und der modifizierten Verweilzeit bei konstantem  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis und Gesamtdruck.

### 5.3.2 Einfluss auf Umsatz und Ausbeute

Die Temperatur und die modifizierte Verweilzeit zeigen einen deutlichen Einfluss auf den Ablauf der Co-basierten FT-Reaktion. In Abbildung 5.12 rechts ist zu sehen, dass die Umsätze von CO und  $\text{H}_2$  mit steigender Temperatur und

steigender mod. Verweilzeit wie erwartet merklich zunehmen. Dabei übt die Temperatur einen Einfluss auf die Kinetik aus und die steigende mod. Verweilzeit bewirkt eine Erhöhung der Reaktionszeit. Die Umsätze von CO und H<sub>2</sub> haben fast den gleichen Zahlenwert bei allen Messpunkten wegen des hier konstant gehaltenen und stöchiometrisch nahen H<sub>2</sub>/CO-Eintrittsverhältnisses von 2.

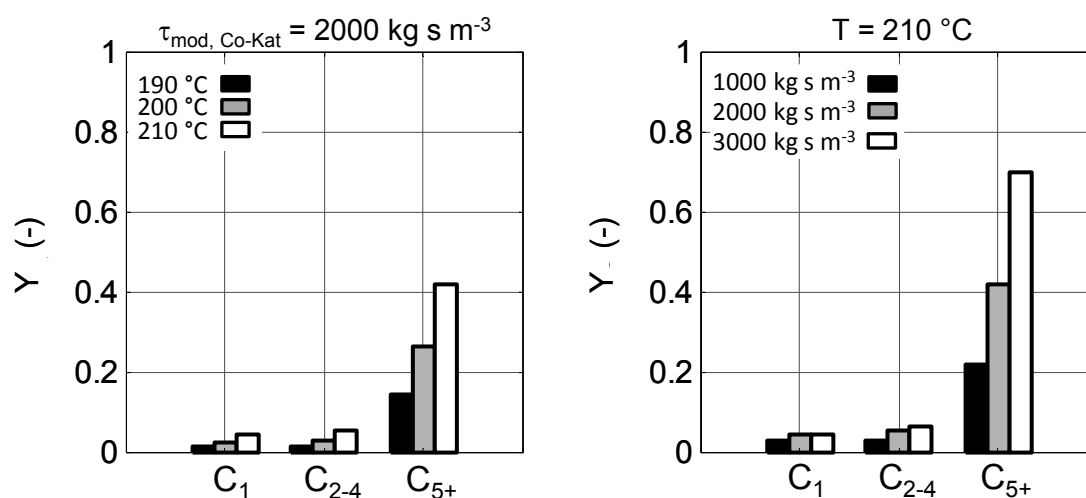


**Abbildung 5.12:** Einfluss der Temperatur und der modifizierten Verweilzeit auf die Umsätze von CO und H<sub>2</sub> sowie auf die Ausbeuten von -(CH<sub>2</sub>)- und CO<sub>2</sub>. Mess- und Modellergebnisse als Symbole bzw. Kurven, Co separat, (H<sub>2</sub>/CO)<sub>ein</sub> = 2 und p = 1 MPa

Abbildung 5.12 rechts zeigt den Umsatz von CO sowie die Ausbeuten von CO<sub>2</sub> und den Kohlenwasserstoffen angenommen als -(CH<sub>2</sub>)- und veranschaulicht damit die C-Bilanz. Die Schließung der C-Bilanz ist bei FT-Versuchen generell nicht einfach, weil ein geringer Teil der Kohlenwasserstoffe bei der Wachsentsnahme entweicht. Zusätzlich kann Wachs unerfassbar in den Anlageleitungen verbleiben. In der Regel zeigen der Umsatz von CO und die Ausbeute von -(CH<sub>2</sub>)- sehr ähnliche Zahlenwerte. Am schlechtesten wird die C-Bilanz bei 4000 kg s/m<sup>3</sup> und 200 °C geschlossen. Hier beträgt die Abweichung 9,6 %. Bei allen Messpunkten besteht das Produkt praktisch ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen.

Die Bildung von CO<sub>2</sub> ist bei hohen Temperaturen und hohen mod. Verweilzeiten messbar. Bei 210 °C und 4000 kg s/m<sup>3</sup> befindet sich CO<sub>2</sub> im Produktgas mit einer Ausbeute von maximal 7,5 %. Bei allen anderen Bedingungen wird kein CO<sub>2</sub> im Produktgas detektiert. Damit können Nebenreaktionen, welche zur Bildung von CO<sub>2</sub> führen, wie erwartet vernachlässigt werden (Bartholomew et al. 2005, Steynberg 2004).

Bei der Tieftemperatur-FT-Synthese entstehen bekanntlich verschiedene Kohlenwasserstoffe von Methan bis zu den Wachsen (Jager und Espinoza 1995). Diese Produkte werden hier nach Kettenlänge der Moleküle in Kohlenstofffraktionen  $C_1$ ,  $C_{2-4}$  und  $C_{5+}$  unterteilt. Der Einfluss der Temperatur und der modifizierten Verweilzeit auf die Ausbeuten dieser Kohlenwasserstofffraktionen ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Entsprechend dem CO-Umsatz begünstigen steigende Temperaturen und steigende mod. Verweilzeiten die Ausbeute der FT-Produkte. Dabei bewirkt eine Steigerung der Temperatur und mod. Verweilzeit eine Zunahme der Ausbeuten aller Fraktionen.



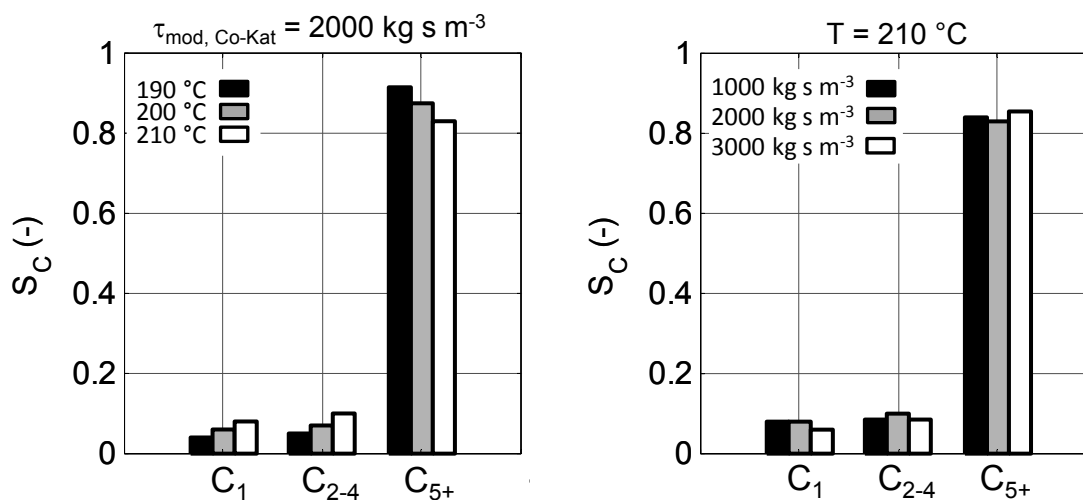
**Abbildung 5.13:** Einfluss der Temperatur (links) und der modifizierten Verweilzeit (rechts) auf die Ausbeuten der FT-Produkte. Co separat,  $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{ein}} = 2$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

### 5.3.3 Einfluss auf die Kohlenwasserstoff-Produktverteilung

Die Verteilung der FT-Produkte ist als Kohlenstoffselektivität  $S_C$  der Kohlenwasserstofffraktionen  $C_1$ ,  $C_{2-4}$  und  $C_{5+}$  in Abbildung 5.14 dargestellt. Steigende Temperaturen erhöhen die Selektivität zu den kurzkettigen Kohlenwasserstoffen  $C_1$  und  $C_{2-4}$  auf Kosten der Selektivität zu den längerkettigen Produkten  $C_{5+}$  (Abbildung 5.14 links). Wie erwartet, verursacht die Erhöhung der Temperatur eine Verschiebung zu den kleineren Molekülen. Hohe Temperaturen fördern bestimmte Desorptionsvorgänge von Kohlenwasserstoffspezies an der Katalysatoroberfläche, welche zum Kettenaufbau nicht mehr beitragen können und damit zum Kettenabbruch führen (Dry 2002, Schulz et al. 1999, s. auch Kapitel 3.1.2).

Eine systematische Variation der mod. Verweilzeit von 1000 auf 3000  $\text{kg s/m}^3$  zeigt keinen eindeutigen Einfluss auf die Kohlenstoffselektivität der FT-

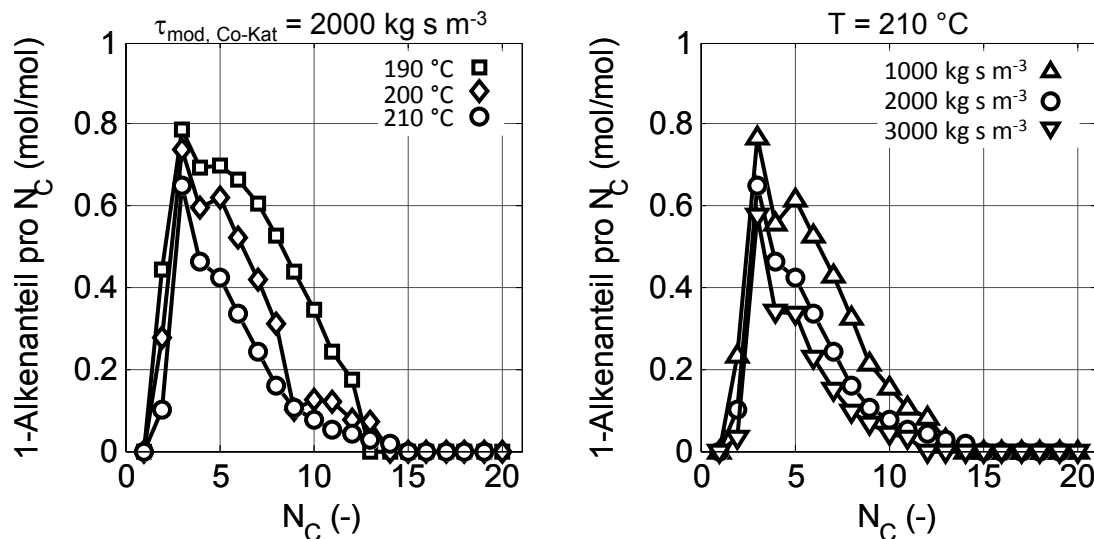
Produkte. Der Einfluss der Verweilzeit auf die Produktverteilung wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Iglesia et al. 1993 zeigt eine deutliche Senkung der  $C_1$ -Selektivität bei gleichzeitiger Erhöhung der  $C_{5+}$ -Selektivität mit steigender Verweilzeit. Visconti et al. 2010 berichten über einen geringeren Einfluss der Verweilzeit auf die Produktverteilung. Mena 2009 und Pabst 2013 können hingegen keinen eindeutigen Einfluss der mod. Verweilzeit bei FT-Versuchen in einem Festbettreaktor feststellen. Auch Sari et al. 2009 kommen bei Versuchen in einem Slurry-Reaktor zu einem ähnlichen Ergebnis. Kuipers et al. 1996 zeigen eine von der Verweilzeit unbeeinflusste Produktverteilung bei nicht-diffusionslimitierten FT-Messungen. Eine Darstellung der in Abbildung 5.14 gezeigten Messergebnisse als typisches ASF-Diagramm ist in Abbildung 12.11 in Kapitel 12.4.2 zu sehen.



**Abbildung 5.14:** Einfluss der Temperatur (links) und der modifizierten Verweilzeit (rechts) auf die Kohlenstoffselektivitäten der FT-Produkte. Co separat,  $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{ein}} = 2$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

Die Betrachtung der Molanteile von 1-Alkenen pro C-Zahl erlaubt eine Aussage über mögliche Sekundärreaktionen wie die Hydrierung und der Ketteneinbau der primären FT-Produkte zu treffen. Abbildung 5.15 zeigt die Molanteile der 1-Alkene pro C-Zahl bei verschiedenen Temperaturen und mod. Verweilzeiten. Steigende Temperaturen und steigende mod. Verweilzeiten bewirken eine Abnahme des Molanteils an 1-Alkenen pro C-Zahl in unterschiedlichen Maßen. Der 1-Alkenmolanteil bei  $C_2$  ist kleiner als bei  $C_3$ , weil Teile des Ethens wie ein Monomer-Baustein eingebaut oder hydriert werden (van der Laan et al. 1999, Pabst 2013). Bei niedrigen Temperaturen und mod. Verweilzeiten beträgt der Molanteil des Propens knapp 80 %, welcher in etwa der Primärselektivität der 1-Alkene entspricht (Schulz et al. 1995). Propen wird kaum eingebaut, aber ein Teil davon wird mit steigender Temperatur und steigender mod. Verweilzeit hydriert. Da die systematische Änderung der mod. Verweilzeit keinen Einfluss

auf die Kohlenstoffselektivität zeigt (s. Abbildung 5.14 rechts), kann eine ausreichend schnelle Diffusion der höheren Alkene vermutet werden (Kuipers et al. 1996). Dies bedeutet, dass eine Readsorption der höheren 1-Alkene zum Ketteneinbau vernachlässigt werden kann. Mit steigender C-Zahl reagieren diese 1-Alkene zunehmend durch Hydrierung zu den zugehörigen Alkanen. Dabei ist der Einfluss der Temperatur bedeutender als der Einfluss der mod. Verweilzeit.



**Abbildung 5.15:** Einfluss der Temperatur (links) und der modifizierten Verweilzeit (rechts) auf die Molanteile der 1-Alkene pro C-Zahl. Co separat,  $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{ein}} = 2$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

### 5.3.4 Auswertung der Formalkinetik und Abschätzung des Stofftransporteinflusses

#### Auswertung der effektiven Formalkinetik

Die gemessenen CO-Umsätze fließen in ein mathematisches Reaktormodell zur Ermittlung der Parameter zur effektiven Formalkinetik der FT-Reaktion mit dem eingesetzten Co-Katalysator separat ein. Dazu erfolgt eine Anpassung der mit dem Modell berechneten CO-Umsätze an die gemessenen CO-Umsätze im Sinne einer Fehlerquadrat-Minimierung (s. Kapitel 4.4.2). Die Modellergebnisse zur Formalkinetik der FT-Reaktion mit Co separat sind als Zahlenwerte in Tabelle 5.5 enthalten. Dabei ist die Größe  $\zeta$  eine mittlere relative Abweichung zur Güte der Anpassung (Gleichung 4.15, Kapitel 4.4.2). Auch Abbildung 5.12 veranschaulicht die Güte der Anpassung bei verschiedenen Temperaturen und mod. Verweilzeiten. Die Kurven in dieser Abbildung sind mit den ermittelten Parameterwerten der Formalkinetik berechnet und zeigen damit den berechneten Einfluss der Temperatur und der mod. Verweilzeit auf die



Umsetzung von CO mit H<sub>2</sub> durch die FT-Reaktion mit dem eingesetzten Co-Katalysator. Die erwarteten Trends und die experimentellen Werte werden mit guter Genauigkeit wiedergegeben. Dabei ist die höchste Abweichung zwischen dem berechneten und dem gemessenen CO-Umsatz bei 4000 kg s/m<sup>3</sup> und 210 °C zu sehen, weil das Modell den Verbrauch von CO zur Bildung von CO<sub>2</sub> nicht berücksichtigt.

**Tabelle 5.5:** Ermittelte Parameterwerte der effektiven Formalkinetik der FT-Reaktion mit dem Co-Katalysator separat unter Verwendung des Ansatzes von Yates und Satterfield 1991 (s. Tabelle 4.3, Kapitel 4.4.2),  $\zeta$ : mittlere relative Abweichung als Gütekriterium der Anpassung

T (°C)	$k_{FT,sep}$ (mol/s/kg/Pa <sup>2</sup> )	$\zeta$ (-)
180	0,2 10 <sup>-16</sup>	0,04
190	0,4 10 <sup>-16</sup>	0,08
200	0,6 10 <sup>-16</sup>	0,02
210	1,1 10 <sup>-16</sup>	0,01
230 *	3,3 10 <sup>-16</sup>	0,1
$a_{CO}$ (1/Pa)	3 10 <sup>-6</sup>	
$k_{0,FT,sep}$ (mol/s/kg/Pa <sup>2</sup> )	6,4 10 <sup>-5</sup>	
$E_{a,FT,sep}$ (kJ/mol)	108,7	

\*) Ergebnis aus Wiederholungsmessungen

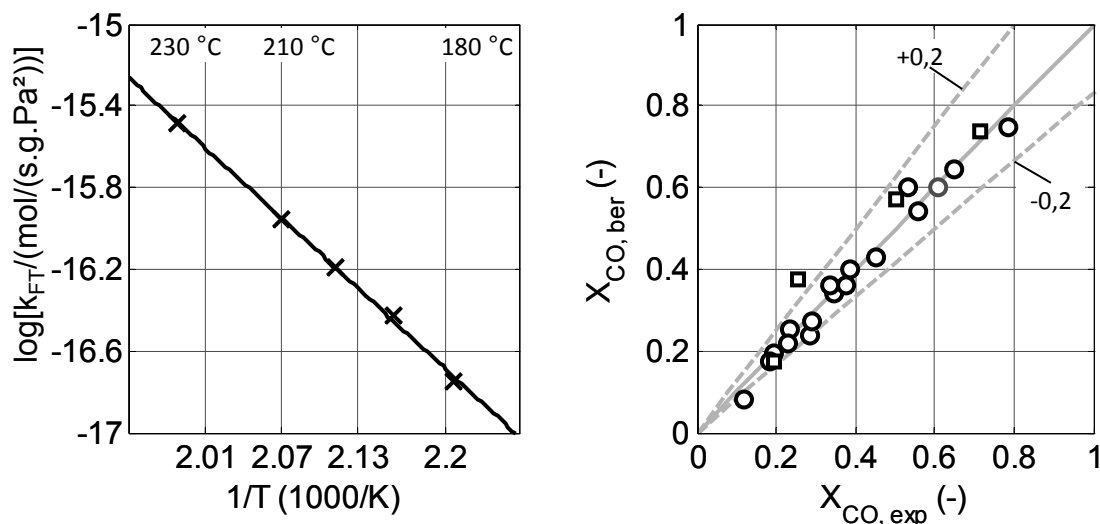
Die Modellergebnisse sind in Abbildung 5.16 links als Arrhenius-Diagramm dargestellt. Mithilfe der Arrhenius-Gleichung lässt sich die Aktivierungsenergie aus dem Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und der reziproken Temperaturen durch eine lineare Regression berechnen. Es ergibt sich eine effektive Aktivierungsenergie der FT-Reaktion mit dem verwendeten Co-Katalysator separat von 108,7 kJ/mol. In der Literatur liegt die Aktivierungsenergie der Co-basierten FT-Reaktion meistens im Bereich von 84 – 130 kJ/mol (z. B. van der Laan et al. 1999, Bartholomew et al. 2005). Das Paritätsdiagramm in Abbildung 5.16 rechts zeigt eine Wiedergabe des Umsatzes von CO mit Abweichungen kleiner als 20 %.

### Einfluss des Stofftransports

Die effektive Formalkinetik wird eingesetzt zu den Abschätzungen des äußeren und des inneren Stofftransports am Katalysatorkorn im Falle der FT-Synthese (Kapitel 12.3.3). Die Ergebnisse zeigen, dass der äußere Stofftransport keine nennenswerte Hemmung verursachen kann (s. Tabelle 12.9). Diese Abschätzung

erfolgt unter der Annahme einer dünnen Schicht von flüssigem FT-Produkt um das Co-Katalysatorkorn.

Die Abschätzung des Einflusses des inneren Stofftransports erfolgt unter der Annahme, dass die Poren des Co-Katalysators vollständig mit flüssigen Kohlenwasserstoffen gefüllt sind. Bei dieser Bedingung kann eine geringfügige Hemmung durch die Diffusion in den Poren auftreten (s. Tabelle 12.13). Diese kann allerdings i. A. vernachlässigt werden, weil es sich dabei um eine ungünstigste Fallbetrachtung handelt ( $r_{FT,max}$  am Eintritt in die Schüttung, hohe Tortuosität). Außerdem erscheint der Einfluss des Stofftransports bei einem (relativ hohen) Zahlenwert der Aktivierungsenergie von 108,7 kJ/mol eher gering (Kölbel und Ralek 1977, Levenspiel 1999).



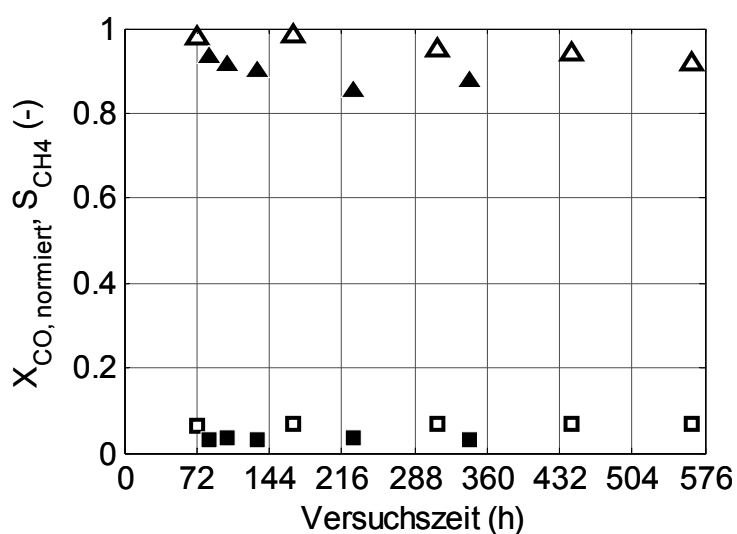
**Abbildung 5.16:** Arrhenius-Diagramm mit Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der FT-Reaktion (links) und Paritätsdiagramm für verschiedene Messreihen (Kreise, Quadrate, rechts). Co separat

### 5.3.5 Einfluss des $\text{H}_2/\text{CO}$ -Eintrittsverhältnisses auf Stabilität, Aktivität und Kohlenwasserstoff-Produktverteilung

#### Einfluss auf die Stabilität des Katalysators

Die Untersuchungen zur Stabilität des Co-Katalysators unter CO-reichen Bedingungen erfolgen mit einer Messreihe, bei welcher ein  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Eintrittsverhältnis von 1 durchgehend konstant gehalten wird. Abbildung 5.17 zeigt den Einfluss dieses  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Eintrittsverhältnisses auf die Katalysatorstabilität als normierten CO-Umsatz. Dabei ist der Bezug der Normierung der gemessene CO-Umsatz unmittelbar nach der Aktivierungsphase. Verglichen mit den Messungen bei einem stöchiometrisch nahen  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Eintrittsverhältnis von 2 benötigt der Co-Katalysator bei einem

$H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis von 1 ca. 1,5 Tage länger zur Stabilisierung. Bei einem  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis von 2 ergibt sich ein Aktivitätsverlust von weniger als 10 % nach über 550 Betriebsstunden. Ein  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis von 1 führt zu dem gleichen Aktivitätsverlust bereits nach 350 Betriebsstunden. Neben dem niedrigeren  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis kann ein Grund für dieses Ergebnis die um 10 °C höhere Temperatur des Referenzpunktes bei dem  $CO$ -reicheren Eduktgas sein. Bei diesen Bedingungen kann die schnellere Deaktivierung durch Ablagerungen inaktiver Kohlenstoffspezies mit (Teil-)Verlust der aktiven FT-Zentren und/oder einem erhöhten Porendiffusionswiderstand erklärt werden (Tsakoumis et al. 2010).



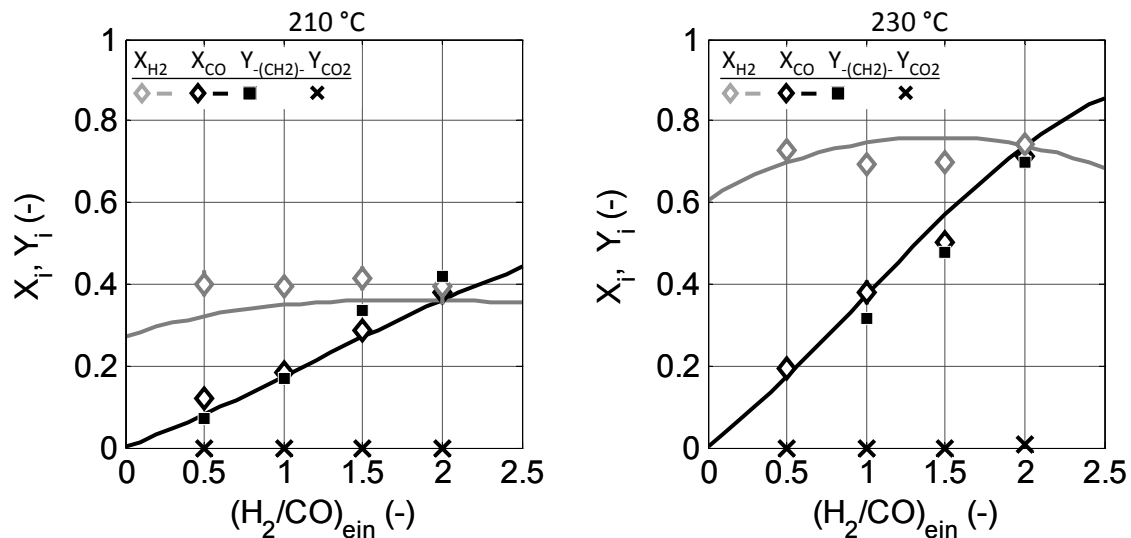
**Abbildung 5.17:** Verlauf des normierten  $CO$ -Umsatzes (Dreiecke) und der  $CH_4$ -Selektivität (Quadrate) mit der Versuchszeit bei  $(H_2/CO)_{ein} = 2$  und  $T = 210$  °C (leere Symbole) sowie bei  $(H_2/CO)_{ein} = 1$  und  $T = 220$  °C (volle Symbole).  $Co$  separat und  $p = 1$  MPa

Für die beiden  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnisse bleibt die Selektivität von  $CH_4$  über der Versuchszeit bei den Referenzpunkten stabil. Trotz der höheren Temperatur ist die Selektivität von  $CH_4$  mit 3 % bei einem  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis von 1 deutlich niedriger als bei einem  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis von 2. Die niedrigere Selektivität von  $CH_4$  bestätigt, dass ein  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis von 1 die Bildung längererkettiger FT-Produkte begünstigt (s. Kapitel 3.1.2 und 5.1.1).

### Einfluss auf Umsatz und Ausbeute

Der Einfluss des  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnisses auf die Aktivität der  $Co$ -basierten FT-Synthese wird durch systematische Variationen dieses Verhältnisses bei sonst gleichen Bedingungen untersucht. Abbildung 5.18 zeigt eine starke Abhängigkeit des Umsatzes von  $CO$  mit steigendem  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis. Der  $CO$ -Umsatz ist bei einem  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis von 2 am höchsten und

nimmt kontinuierlich mit sinkendem  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis ab, entsprechend früheren Ergebnissen von Tristantini et al. 2007. Anders als der  $CO$ -Umsatz scheint der  $H_2$ -Umsatz nahezu unabhängig vom  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis. Der Zahlenwert des  $H_2$ -Umsatzes bleibt bei konstanter Temperatur fast unverändert trotz einer Senkung des  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnisses von 2 auf 0,5 (Faktor 4). Dieses Ergebnis weist auf  $CO$  als limitierendes Edukt hin.



**Abbildung 5.18:** Einfluss des  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnisses auf den Umsatz von  $CO$  und  $H_2$  sowie die Ausbeute von  $-(CH_2)-$  und  $CO_2$  bei 210 und 230 °C. Mess- und Modellergebnisse als Symbole bzw. Kurven,  $Co$  separat,  $\tau_{\text{mod,Co-Kat}} = 1000 \text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

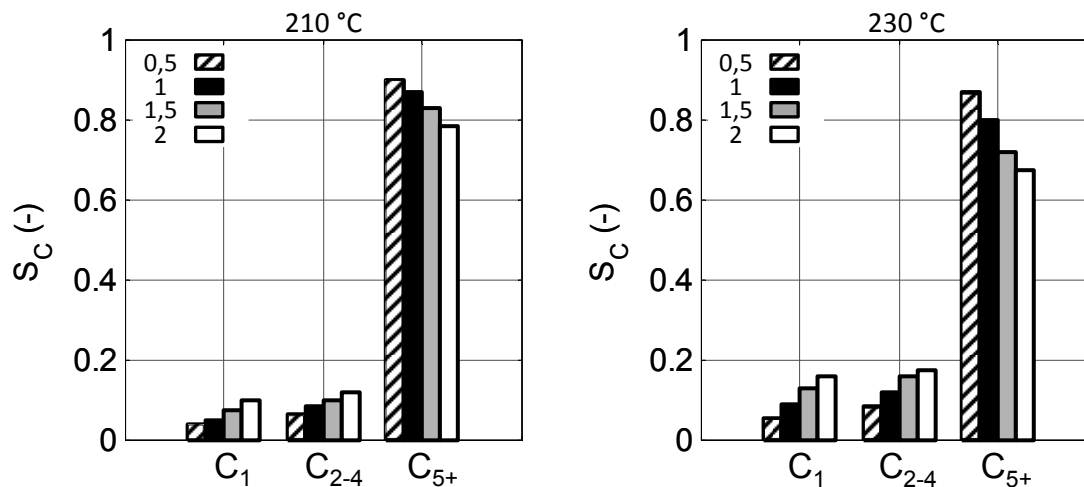
Die ermittelte effektive Formalkinetik der FT-Reaktion mit dem verwendeten  $Co$ -Katalysator separat (s. Kapitel 5.3.4) beschreibt den  $CO$ -Umsatz für alle  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnisse im untersuchten Bereich mit guter Genauigkeit (s. Abbildung 5.18). Der Effekt auf den  $H_2$ -Umsatz wird qualitativ gut wiedergegeben. Gründe für die größeren Abweichungen beim  $H_2$ -Umsatz können sein, dass das mathematische Modell auf dem Verbrauch von  $CO$  basiert und dass die Analyse von  $H_2$  verglichen mit der von  $CO$  etwas ungenauer ist. Außerdem erfolgt die Modellierung der FT-Synthese vereinfacht mit einer Stöchiometrie entsprechend einem  $H_2/CO$ -Verhältnis von 2. Das tatsächliche stöchiometrische  $H_2/CO$ -Verhältnis der FT-Reaktion kann von diesem Wert abweichen, z. B. verursacht durch die Bildung kürzerkettigen Alkane.

Unter den entstandenen Stoffen wird  $CO_2$  bei allen eingestellten  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnissen im Produktgas nicht detektiert. Dies zeigt, dass die zu  $CO_2$  führenden Reaktionen unter den hier eingestellten Bedingungen nicht stattfinden. Der Umsatz von  $CO$  und die Ausbeute von  $-(CH_2)-$  liegen bei den meisten Betriebspunkten nahe beieinander. Diese Ergebnisse deuten auf eine überwiegende Umsetzung von  $CO$  zu Kohlenwasserstoffen und eine

vernachlässigbare Rolle der Nebenreaktionen unter den eingestellten Bedingungen hin (s. auch Tabelle 12.16 in Kapitel 12.4.2). Auch Nikolopoulos und Gangwal 2003 berichten über eine Zunahme des Umsatzes von CO und der Ausbeute der Kohlenwasserstoffe mit steigendem  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis.

### Einfluss auf die Produktverteilung

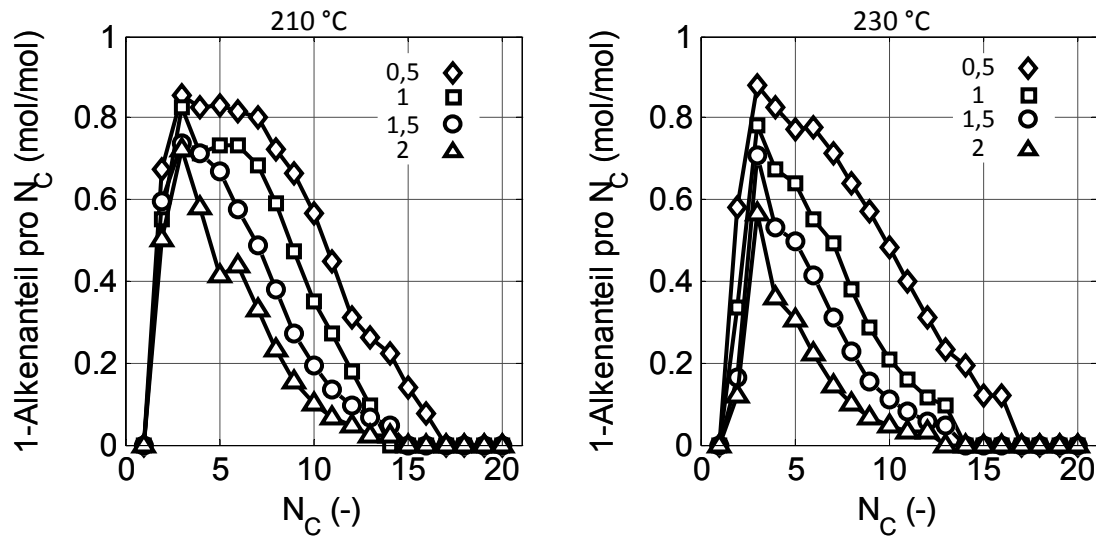
Eine Variation des  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnisses von 0,5 bis 2 bei sonst gleichen Bedingungen zeigt einen eindeutigen Einfluss auf die Produktverteilung, welche in Abbildung 5.19 als Kohlenstoffselektivität  $S_C$  der Kohlenstofffraktionen  $C_1$ ,  $C_{2-4}$  und  $C_{5+}$  dargestellt ist. Die Kohlenstoffselektivität zu den langkettigen Produkten  $C_{5+}$  ist am höchsten bei einem  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis von 0,5. Steigende  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnisse bewirken eine Abnahme der Kohlenstoffselektivität der Fraktion  $C_{5+}$  und eine gleichzeitige Zunahme der Kohlenstoffselektivitäten der Fraktionen  $C_1$  und  $C_{2-4}$ . Dieses Ergebnis bestätigt eine Zunahme der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit mit abnehmendem  $H_2/CO$ -Verhältnis, entsprechend früheren Ergebnissen von z. B. Kuipers et al. 1995 und Ngwenya et al. 2005. Eine Temperaturerhöhung verstärkt diesen Einfluss (s. auch Abbildung 5.2, Kapitel 5.1.1).



**Abbildung 5.19:** Einfluss des  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnisses auf die Kohlenstoffselektivitäten der FT-Produkte bei 210 und 230 °C.  $Co$  separat,  $\tau_{mod,Co-Kat} = 1000 \text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

Der Einfluss des  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnisses auf die Sekundärreaktionen der Kohlenwasserstoffe durch Hydrierung und Ketteneinbau kann mithilfe der Molanteile der 1-Alkene pro C-Zahl diskutiert werden. Diese sind in Abbildung 5.20 gezeigt. Eine systematische Senkung des  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnisses bewirkt eine stetige Erhöhung der Molanteile der 1-Alkene pro C-Zahl. Dies deutet auf eine Abnahme der Sekundärhydrierung mit sinkendem  $H_2/CO$ -

Eintrittsverhältnis hin. Hohe Anteile an 1-Alkenen und eine niedrige Aktivität zur Sekundärhydrierung tragen nach Literaturkenntnissen zum Kettenwachstum bei (Schulz et al. 1995).



**Abbildung 5.20:** Einfluss des  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnisses auf die Molanteile der 1-Alkene pro C-Zahl bei 210 und 230 °C. Co separat,  $\tau_{mod,Co-Kat} = 1000 \text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

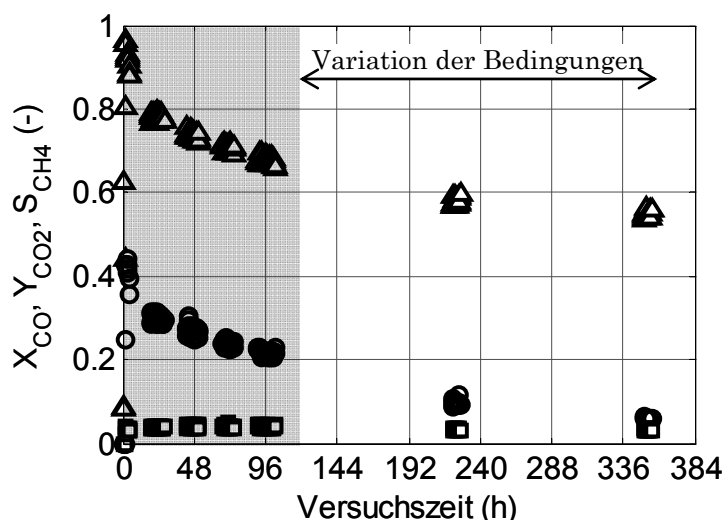
Der gemessene Einfluss des  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnisses auf die Kohlenstoffselektivitäten und die Molanteile der 1-Alkene pro C-Zahl kann mit dem Prinzip der selektiven Hemmung erklärt werden (Schulz et al. 1995). Bei niedrigen  $H_2/CO$ -Verhältnissen und bei hohem CO-Partialdruck adsorbieren mehr CO-Moleküle auf der Katalysatoroberfläche. Hohe CO-Partialdrücke begünstigen die Readsorption und den Sekundärketteneinbau der 1-Alkene, sodass die Bildung der länger-kettigen Kohlenwasserstoffe erhöht werden kann. Dabei werden die Bildung des thermodynamisch favorisierten Methans (s. Kapitel 12.1.2) und die Sekundärhydrierung der 1-Alkene gehemmt. Bei hohen  $H_2/CO$ -Verhältnissen werden hingegen Sekundärhydrierung der 1-Alkene und weitere Kettenabbruchreaktion begünstigt, sodass kürzerkettige Kohlenwasserstoffe auf Kosten der länger-kettigen Produkte verstärkt entstehen können.

## 5.4 Zweischicht-Anordnung

Die Kombination der Katalysatoren Co und Cu in einer Zweischicht (ZS)-Anordnung (s. Kapitel 4.5.1) dient den Untersuchungen zur Stabilität und Aktivität des Cu-Katalysators unter den Bedingungen der Fischer-Tropsch (FT)-Synthese. Zusätzlich ist der Einfluss des Cu-Katalysators auf die Verteilung der FT-Produkte zu untersuchen.

### 5.4.1 Stabilität der Katalysatoren

Die Aktivierungsphase bei der ZS-Anordnung zeigt eine starke und kontinuierliche Abnahme des CO-Umsatzes und der CO<sub>2</sub>-Ausbeute in den ersten 100 Betriebsstunden (Abbildung 5.21). Es ergibt sich dabei eine hohe Deaktivierungsrate von 3 %-Punkten pro Tag. Außerdem bleibt die Selektivität von CH<sub>4</sub> nach ca. 48 Betriebsstunden nahezu unverändert konstant. Dies lässt eine stabile FT-Aktivität des Co-Katalysators vermuten. Die Abnahme des CO-Umsatzes ist ausschließlich auf eine Senkung der CO-Shift (SH)-Aktivität zurückzuführen, weil der Co-Katalysator unter diesen Bedingungen die Bildung von CO<sub>2</sub> nicht fördert (s. Kapitel 5.3.5). Erklärungen für diese schnelle Abnahme der SH-Aktivität könnten die am Co-Katalysator gebildeten FT-Produkte liefern. Diese Produkte können Teile der Aktivzentren des Cu-SH-Katalysators belegen und/oder die anfangs trockenen Poren des Cu-Katalysators mit der Betriebsdauer langsam füllen. Eine mögliche Austragung von feinem Cu-Katalysatorstaub durch die abfließenden flüssigen FT-Produkte kann nicht vollständig ausgeschlossen werden. Dies wird allerdings in der vorliegenden Arbeit vernachlässigt.

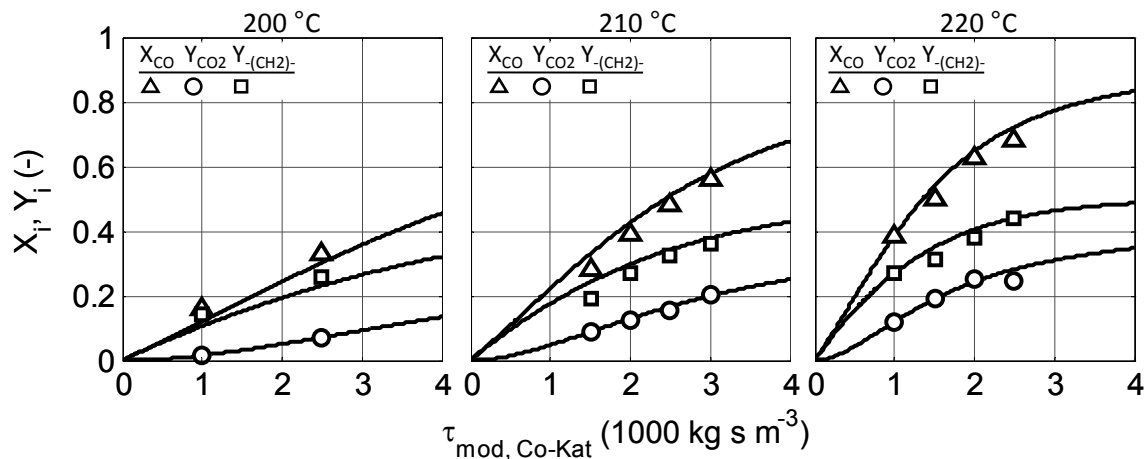


**Abbildung 5.21:** Änderung der Größen CO-Umsatz (Dreiecke), CO<sub>2</sub>-Ausbeute (Kreise) und CH<sub>4</sub>-Selektivität (Quadrate) mit der Versuchszeit. Aktivierungsphase unterlegt, Co+Cu in ZS-Anordnung, T = 220 °C, (H<sub>2</sub>/CO)<sub>ein</sub> = 1, τ<sub>mod,Co-Kat</sub> = 2000 kg s/m<sup>3</sup>, m<sub>Co-Kat</sub>/m<sub>Cu-Kat</sub> = 1/1 und p = 1 MPa

Die systematische Variation der Temperatur und der modifizierten Verweilzeit beginnt und endet bei einer Versuchszeit von 140 bzw. 360 Betriebsstunden. Dabei sinken der Umsatz von CO und die Ausbeute von CO<sub>2</sub> um ca. 0,5 bzw. 0,7 %-Punkte pro Tag. In diesem Versuchszeitraum wird der Cu-Katalysator unter den Bedingungen der Tieftemperatur-FT-Synthese als ausreichend stabil angenommen. Auch der verwendete Co-Katalysator müsste dabei stabil bleiben (s. Kapitel 5.3.5).

### 5.4.2 Einfluss auf Umsatz und Ausbeute

Im Fall einer Zweiseicht (ZS)-Anordnung bewirken steigende Temperaturen und steigende modifizierte Verweilzeiten wie erwartet eine Zunahme des Umsatzes von CO sowie der Ausbeuten von CO<sub>2</sub> und -(CH<sub>2</sub>)-. Der Umsatz von CO setzt sich aus dem Verbrauch durch die FT-Reaktion am Co-Katalysator und durch die CO-SH-Reaktion am Cu-Katalysator zusammen. Die Verläufe der Messergebnisse aus dem integralen Festbettreaktor in Abbildung 5.22 können zunächst vermuten lassen, dass die Reaktionen FT und CO-SH parallel ablaufen. In Wirklichkeit handelt es sich in den beiden Schichten um nacheinander ablaufende Reaktionen (s. Kapitel 4.5.1, 5.4.4 und 5.6.1).



**Abbildung 5.22:** Einfluss der Temperatur und der modifizierten Verweilzeit auf den Umsatz von CO und auf die Ausbeuten von CO<sub>2</sub> und -(CH<sub>2</sub>)-. Mess- und Modellergebnisse als Symbole bzw. Kurven, Co+Cu in ZS-Anordnung, (H<sub>2</sub>/CO)<sub>ein</sub> = 1, m<sub>Co-Kat</sub>/m<sub>Cu-Kat</sub> = 1/1 und p = 1 MPa

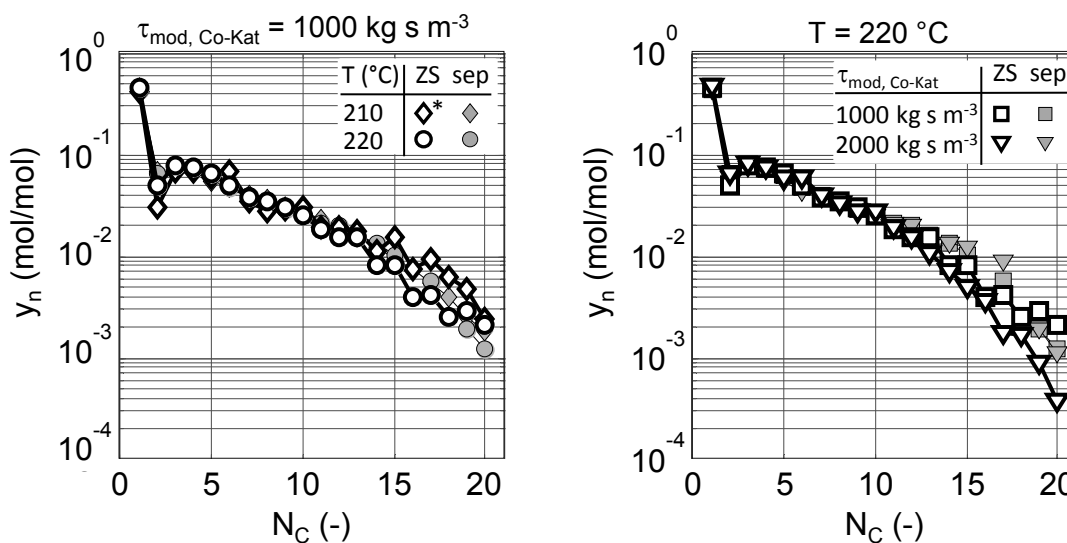
Der Einfluss der Temperatur und der modifizierten Verweilzeit auf die Ausbeute von -(CH<sub>2</sub>)- ist der gleiche wie bei FT-Messungen mit Co-Katalysator separat unter ähnlichen Bedingungen. Dieser Einfluss wird in Kapitel 5.3.5 ausführlich diskutiert. Eine Bildung von CO<sub>2</sub> am Co-Katalysator ist unter diesen Bedingungen ausgeschlossen. Die Ausbeute von CO<sub>2</sub> in Abbildung 5.22 zeigt die CO-SH-Aktivität des Cu-Katalysators in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen



unterschiedlicher Kettenlängen. Bei allen Messpunkten befindet sich  $\text{CO}_2$  im Produktgas. Die  $\text{CO}_2$ -Ausbeute steigt kontinuierlich mit zunehmender Temperatur und zunehmender mod. Verweilzeit. Dies lässt einen Einfluss der Temperatur und der mod. Verweilzeit auf die Kinetik der CO-SH-Reaktion vermuten. Unter den betrachteten Bedingungen läuft diese Gleichgewichtsreaktion in Richtung von  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  ab.

### 5.4.3 Einfluss des Cu-Katalysators auf die Kohlenwasserstoff-Produktverteilung

Laut Literaturangaben über die Umsetzung von Synthesegas mit Cu/Zn-Katalysatoren können neben  $\text{CO}_2$  auch organische sauerstoffhaltige Verbindungen bei vergleichbaren Versuchsbedingungen entstehen (Graaf et al. 1986, Heracleous et al. 2013, Zuo et al. 2013, Zhang et al. 2013). Derartige Nebenreaktionen könnten bei einer ZS-Anordnung zu einer Änderung der Verteilung der FT-Produkte führen, welche zuvor in der oberen Co-Schicht gebildet werden (s. Kapitel 4.5.1).

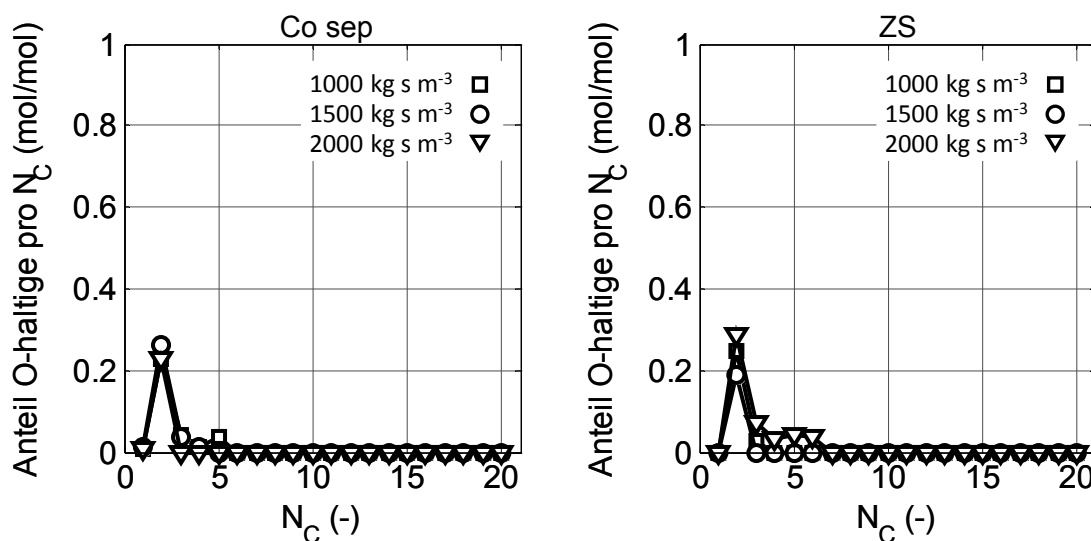


**Abbildung 5.23:** Molanteile der flüchtigen Kohlenwasserstoffe für zwei Temperaturen (links) und zwei mod. Verweilzeiten (rechts). Co+Cu in ZS-Anordnung (leere Symbole), Co separat (graue Symbole),  $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{ein}} = 1$ ,  $m_{\text{Co-Kat}}/m_{\text{Cu-Kat}} = 1/1$ ,  $p = 1 \text{ MPa}$  und \*)  $\tau_{\text{mod, Co-Kat}} = 1500 \text{ kg s/m}^3$

Abbildung 5.23 zeigt die gemessenen Kohlenwasserstoff-Produktverteilung als ASF-Diagramme aus FT-Versuchen in der ZS-Anordnung und aus FT-Referenzversuchen (Co separat). Unabhängig von Temperatur und mod. Verweilzeit zeigen diese beiden Anordnungen vergleichbare Verteilungen der Kohlenwasserstoffprodukte von  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_{20}$ . Dies lässt vermuten, dass die

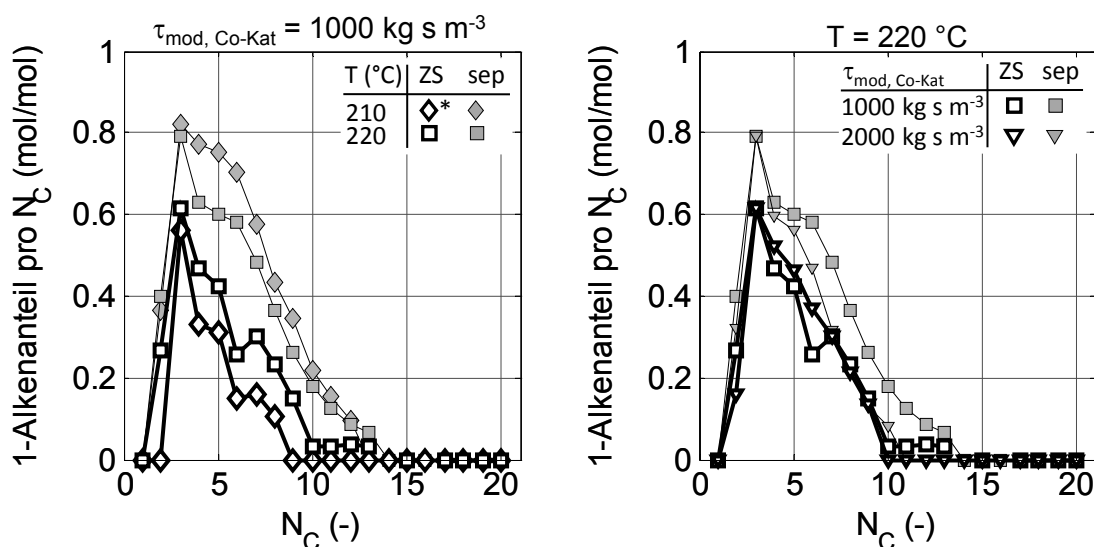
Kettenlängen der am Co-FT-Katalysator (obere Schüttung) gebildeten Kohlenwasserstoffe von dem Cu-SH-Katalysator (untere Schüttung) unbeeinflusst bleiben. Folglich können Ketteneinbau und Kettenspaltung als Nebenreaktionen vernachlässigt werden, weil diese eine Änderung der Kohlenwasserstoffketten bewirken. Der Einfluss der Temperatur auf die Kohlenwasserstoff-Produktverteilung bei einem  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis von 1 wird im Kapitel 5.3.5 diskutiert. Der Einfluss der mod. Verweilzeit auf die Verteilung der Kohlenwasserstoffprodukte kann im untersuchten Bereich vernachlässigt werden.

An sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen werden im Allgemeinen keine bis geringe Anteile bei allen FT-Messungen im Produktgas gemessen. Abbildung 5.24 zeigt die gemessenen Molanteile pro C-Zahl der sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen aus FT-Messungen mit der Referenz- (Co sep) und der ZS-Anordnung bei 220 °C. Bei den beiden Anordnungen wird Ethanol im Produktgas detektiert mit einem maximalen Anteil pro C-Zahl von knapp 29 % bei einer mod. Verweilzeit von 2000  $kg\ s\ m^{-3}$  (Abbildung 5.24 rechts). Bei diesem Messpunkt werden auch weitere sauerstoffhaltige FT-Produkte bis  $C_6$  in geringeren Maßen gemessen. Dabei beträgt der gesamte Molanteil aller sauerstoffhaltigen FT-Produkte unter den flüchtigen Kohlenwasserstoffen knapp 0,03 mol/mol (Ampulle) und bleibt damit vernachlässigbar. Diese Ergebnisse zeigen keinen eindeutigen Einfluss des Cu-Katalysators auf die Verteilung der sauerstoffhaltigen organischen Verbindungen, deren Anteile vernachlässigt werden können.



**Abbildung 5.24:** Molanteile der sauerstoffhaltigen FT-Produkte pro C-Zahl bei Co separat (links) und bei Co+Cu in ZS-Anordnung (rechts).  $T = 220\ ^\circ C$ ,  $(H_2/CO)_{ein} = 1$ ,  $m_{Co-Kat}/m_{Cu-Kat} = 1/1$  und  $p = 1\ MPa$

Anders als bei der Bildung der organischen und sauerstoffhaltigen Produkte zeigt der eingesetzte Cu-SH-Katalysator einen eindeutigen Einfluss auf die Verteilung der n-Alkane und 1-Alkene in der ZS-Anordnung. Abbildung 5.25 zeigt die gemessenen Molanteile der 1-Alkene pro C-Zahl für FT-Messungen mit der ZS-Anordnung und mit der Referenzanordnung (Co separat) unter sonst gleichen Bedingungen. Es wird deutlich, dass die Molanteile der 1-Alkene pro C-Zahl im C-Zahlbereich 2 – 13 bei der ZS-Anordnung kleiner als bei der Referenzanordnung sind. Eine Erklärung für dieses Ergebnis ist die Hydrierung dieser 1-Alkene zu den entsprechenden n-Alkanen auf dem Cu-Katalysator (Chanenchuk et al. 1991). Die Ergebnisse in Abbildung 5.25 lassen außerdem eine geringe Abnahme der Hydrieraktivität des Cu-Katalysators mit steigender Temperatur vermuten, wahrscheinlich auf Messungenauigkeiten zurückzuführen. Die mod. Verweilzeit zeigt diesbezüglich keinen eindeutigen Einfluss. Der Einfluss der Temperatur und mod. Verweilzeit auf die Hydrierung am Cu-Katalysator wird im Rahmen dieser Arbeit nicht vertieft.



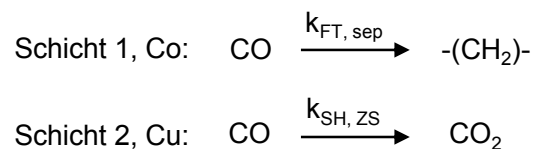
**Abbildung 5.25:** Molanteile der 1-Alkene pro C-Zahl für zwei Temperaturen (links) und zwei mod. Verweilzeiten (rechts). Co+Cu in ZS-Anordnung (leere Symbole), Co separat (graue Symbole),  $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{ein}} = 1$ ,  $m_{\text{Co-Kat}}/m_{\text{Cu-Kat}} = 1/1$ ,  $p = 1 \text{ MPa}$  und \*)  $\tau_{\text{mod,Co-Kat}} = 1500 \text{ kg s/m}^3$

Zusammenfassend zeigen diese experimentellen Ergebnisse zur Verteilung der Kohlenwasserstoffprodukte, dass der verwendete Cu-SH-Katalysator die Kohlenstoffselektivität der Co-basierten FT-Synthese nicht beeinflusst. Dieser Cu-Katalysator bewirkt lediglich eine Abnahme des Verhältnisses der 1-Alkene zu den n-Alkanen durch die Weiterhydrierung der 1-Alkene  $\text{C}_{2-13}$ . Dies bedingt eine Absorption dieser Alkene auf dem Cu-Katalysator.

## 5.4.4 Auswertung der Formalkinetik und Abschätzung des Stofftransporteinflusses

### Auswertung der effektiven Formalkinetik

Aus Kapiteln 5.4.1 bis 5.4.3 kann entnommen werden, dass der Co-Katalysator bei der ZS-Anordnung die gleiche Stabilität und die gleiche Aktivität zur FT-Synthese wie bei der Referenzanordnung zeigt. Weiterführend bleibt die Produktverteilung hinsichtlich der Kohlenwasserstoffketten von dem Cu-Katalysator unbeeinflusst (s. auch Abbildung 12.13, Kapitel 12.4.3). Lediglich die Hydrierung der Alkene findet am Cu-Katalysator als Nebenreaktion statt. Diese kann allerdings bei der Beschreibung der Formalkinetik des Verbrauchs von CO vernachlässigt werden. Bei der in Abbildung 4.7 dargestellten ZS-Anordnung reagiert CO zuerst in der ersten Schüttung am Co-Katalysator (FT-Reaktion) und dann in der zweiten Schüttung am Cu-Katalysator (CO-SH-Reaktion) ab. Abbildung 5.26 zeigt das verwendete Reaktionsnetzwerk für die mathematische Modellierung der ZS-Anordnung.



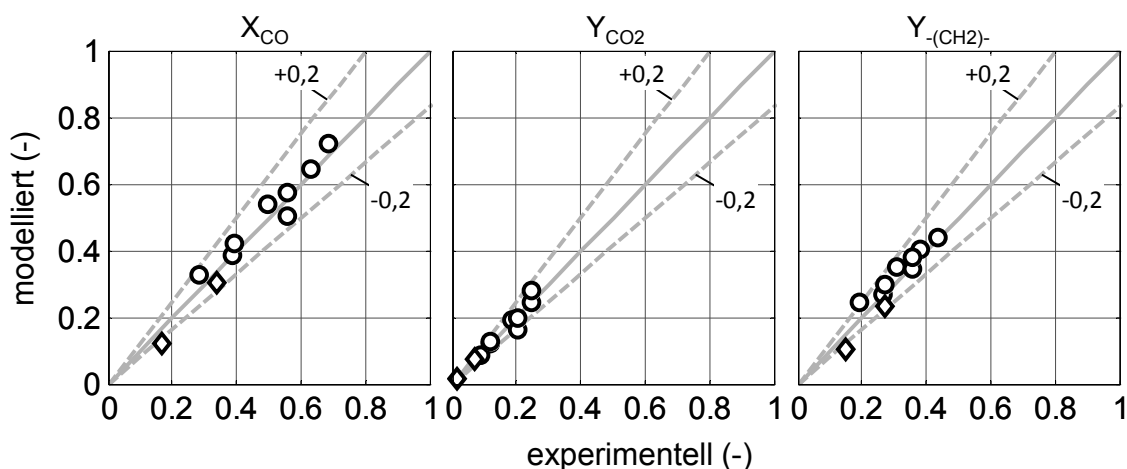
**Abbildung 5.26:** Verwendetes Reaktionsnetzwerk zur mathematischen Reaktormodellierung der Kombination von Co und Cu in ZS-Anordnung

Bei der Reaktormodellierung mit der ZS-Anordnung erfolgt die Beschreibung der FT-Reaktion mit der effektiven Formalkinetik von der Referenzanordnung (FT mit Co separat, s. Kapitel 5.3.4). Die Ermittlung der effektiven Formalkinetik zur CO-SH-Reaktion unter den Bedingungen der FT-Synthese gelingt durch Anpassung der berechneten CO<sub>2</sub>-Ausbeuten an die gemessenen CO<sub>2</sub>-Ausbeuten. Die Ergebnisse zur Formalkinetik der Cu-basierten CO-SH-Reaktion in ZS-Anordnung sind als Zahlenwerte in Tabelle 5.6 zu sehen. In Abbildung 5.22 sind die Modellergebnisse als berechnete Kurve zu den Größen Umsatz von CO, Ausbeute von -(CH<sub>2</sub>)- und Ausbeute von CO<sub>2</sub> gezeigt. Diese Kurven zeigen eine gute Wiedergabe der experimentellen Werte. Dies heißt, dass diese effektive Formalkinetik den Einfluss der Temperatur und der mod. Verweilzeit bei unterschiedlichen H<sub>2</sub>O/CO-Verhältnissen beschreiben kann. Die Berechnung des experimentellen H<sub>2</sub>O/CO-Verhältnisses am Eintritt der Cu-Schicht ergibt einen Bereich von 0,1 – 0,8. Paritätsdiagramme zu dem Reaktormodell sind in Abbildung 5.27 mit Markierung der 20 % Abweichungen dargestellt.

**Tabelle 5.6:** Ermittelte Parameterwerte der effektiven Formalkinetik der CO-Shift-Reaktion unter FT-Bedingungen in ZS-Anordnung unter Verwendung des Ansatzes von Moe 1962 (s. Tabelle 4.3, Kapitel 4.4.2),  $\zeta$ : mittlere relative Abweichung als Gütekriterium der Anpassung

T (°C)	$k_{\text{SH,ZS}}$ (mol/s/kg/Pa <sup>2</sup> )	$\zeta$ (-)
200	$1,4 \cdot 10^{-17}$	0,02
210	$2,8 \cdot 10^{-17}$	0,02
220	$5,9 \cdot 10^{-17}$	0,04
$k_{0,\text{SH,ZS}}$ (mol/s/kg/Pa <sup>2</sup> )	$2,7 \cdot 10^{-2}$	
$E_{\text{SH,ZS}}$ (kJ/mol)	138,5	

Die ermittelte effektive Aktivierungsenergie von 138,5 kJ/mol der CO-SH-Reaktion in Anwesenheit von FT-Produkten ist mehr als doppelt so hoch verglichen mit dem CO-SH-Referenzfall (s. Kapitel 5.2.4). Dies zeigt einen stärkeren Einfluss der Temperatur auf die CO-SH-Reaktion unter den Bedingungen der FT-Synthese. Vergleichswerte der effektiven Aktivierungsenergie  $E_a$  der SH-Reaktion am Cu-Katalysator unter ähnlichen FT-Bedingungen liegen nicht vor. Keyser et al. 2000 berichten von einem  $E_a$ -Zahlenwert von 149,7 kJ/mol für die SH-Reaktion mit einem bi-funktionellen Co/Mn-Katalysator. Auch mit Fe-basierten FT-Katalysatoren findet die CO-SH-Reaktion in Anwesenheit von FT-Produkten statt. Aus der Fachliteratur beträgt die Aktivierungsenergie der CO-SH-Reaktion mit dem Fe-FT-Katalysator 100 – 180 kJ/mol (Zimmerman und Bukur 1990, Haghtalab et al. 2012, Pabst 2013). Der in der vorliegenden Arbeit berechnete  $E_a$ -Zahlenwert liegt damit im Bereich der Literaturwerte für SH-aktive FT-Katalysatoren.



**Abbildung 5.27:** Mathematisch modellierte und experimentelle ermittelte Größen in Paritätsdiagrammen für die Zweischicht-Anordnung bei zwei Messreihen (Kreise und Raute)

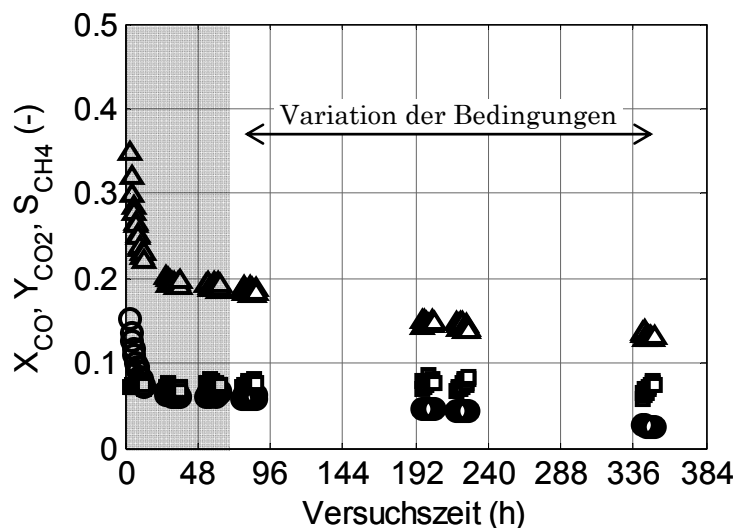
## Einfluss des Stofftransports

Eine Abschätzung des Stofftransporteinflusses unter der Annahme von flüssigen FT-Produkten um das Cu-Katalysatorkorn zeigt eine vernachlässigbare Hemmung der CO-SH-Reaktion durch den äußeren Stofftransport (s. Tabelle 12.10, Kapitel 12.3.3). Hinsichtlich des inneren Stofftransports kann eine Hemmung auftreten, wenn die Poren des Cu-Katalysators mit flüssigen FT-Produkten gefüllt sind (s. Tabelle 12.14, Kapitel 12.3.3).

## 5.5 Physikalische Mischung

### 5.5.1 Stabilität der Katalysatoren

Die Aktivierungsphase der Kombination der Katalysatoren Co und Cu in einer physikalischen Mischung (PM) zeigt eine schnelle Abnahme des CO-Umsatzes und der CO<sub>2</sub>-Ausbeute während der ersten 24 Betriebsstunden (Abbildung 5.28). Dies ähnelt der Aktivierungsphase der Kombination beider Katalysatoren in der Zweischicht (ZS)-Anordnung (Kapitel 5.4.1). Die Deaktivierungsrate in der Aktivierungsphase ist bei der PM-Anordnung mit 13 %-Punkte pro Tag allerdings ca. 4-fach höher als bei der ZS-Anordnung. Dies lässt zusätzliche Effekte bei der PM-Anordnung vermuten, welche die anfänglich schnelle Abnahme des CO-Umsatzes und der CO<sub>2</sub>-Ausbeute bewirken.



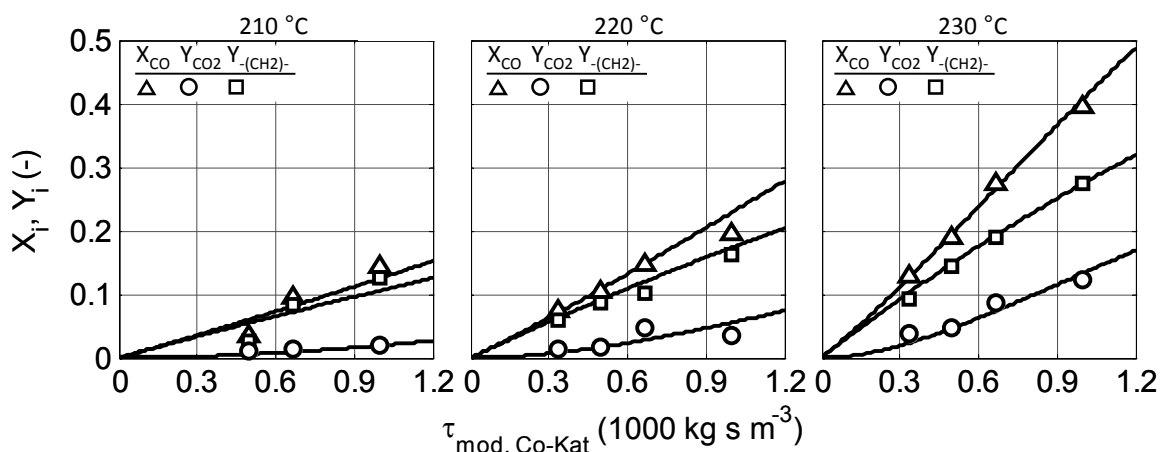
**Abbildung 5.28:** Änderung der Größen CO-Umsatz (Dreiecke), CO<sub>2</sub>-Ausbeute (Kreise) und CH<sub>4</sub>-Selektivität (Quadrate) mit der Versuchszeit. Aktivierungsphase unterlegt, Co+Cu in PM-Anordnung, T = 220 °C, (H<sub>2</sub>/CO)<sub>ein</sub> = 1, τ<sub>mod,Co-Kat</sub> = 700 kg s/m<sup>3</sup>, m<sub>Co-Kat</sub>/m<sub>Cu-Kat</sub> = 1/2 und p = 1 MPa

Nach 72 Stunden bleiben die Messwerte nahezu stabil. In der Messphase zum Einfluss der Reaktionsbedingungen ergibt sich eine Deaktivierungsrate von

0,7 %-Punkte pro Tag. Um eine definierte Deaktivierungsgrenze von 10 %-Punkten nicht zu überschreiten, erfolgt die systematische Variation der Temperatur und der modifizierten Verweilzeit bis zu einer Versuchszeit von ca. 300 Stunden. Die dabei gemessene Selektivität von Methan über die gesamte Versuchszeit zeigt größere Schwankungen verglichen mit den FT-Messungen mit Co separat oder mit der Kombination der Katalysatoren Co und Cu in der ZS-Anordnung. Die Selektivitätswerte streuen um einen konstanten Mittelwert von 7,5 %, was auf eine gleichbleibende FT-Selektivität während der Untersuchungen hinweist.

### 5.5.2 Einfluss auf Umsatz und Ausbeute

Abbildung 5.29 zeigt den Einfluss der Temperatur und der mod. Verweilzeit auf den Umsatz von CO und die Ausbeuten von CO<sub>2</sub> und -(CH<sub>2</sub>)- bei FT-Versuchen mit einer physikalischen Mischung (PM) der beiden Katalysatoren Co und Cu. Wie erwartet, bewirken höhere Temperaturen und mod. Verweilzeiten eine Zunahme des Umsatzes von CO sowie der Ausbeuten von CO<sub>2</sub> und -(CH<sub>2</sub>)-. Aufgrund der PM-Anordnung finden die zwei Reaktionen FT und CO-SH gleichzeitig statt. Auch die Messergebnisse in Abbildung 5.29 ergeben ein typisches Profil für die parallele Umsetzung eines Eduktes (CO) durch zwei Reaktionen, wobei der Reaktionspartner der zweiten Reaktion (H<sub>2</sub>O) zunächst in der ersten Reaktion gebildet werden muss.



**Abbildung 5.29:** Einfluss der Temperatur und der modifizierten Verweilzeit auf den Umsatz von CO und auf die Ausbeuten von CO<sub>2</sub> und -(CH<sub>2</sub>)-. Mess- und Modellergebnisse als Symbole bzw. Kurven, Co+Cu in PM-Anordnung,  $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{ein}} = 1$ ,  $m_{\text{Co-Kat}}/m_{\text{Cu-Kat}} = 1/2$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

Bei der PM-Anordnung kann angenommen werden, dass CO<sub>2</sub> ausschließlich am Cu-Katalysator gebildet wird, weil CO<sub>2</sub> bei FT-Versuchen mit dem Co-Katalysator separat und bei ähnlichen Bedingungen nicht entsteht (Kapitel

5.3.5). Die Ausbeuten von  $-(\text{CH}_2)-$  und  $\text{CO}_2$  zeigen die Aktivitäten der Katalysatoren Co und Cu zu den Reaktionen FT bzw. CO-SH. Dabei beeinflussen die Temperatur und die mod. Verweilzeit den Ablauf der beiden Reaktionen.

Der Umsatz von CO und die Ausbeuten von  $-(\text{CH}_2)-$  und  $\text{CO}_2$  aus FT-Versuchen mit der PM-Anordnung zeigen andere FT- und SH-Aktivität als mit der Referenzanordnung (Co separat, Kapitel 5.3.5) und der ZS-Anordnung (Kapitel 5.4.2). Tabelle 5.7 enthält ausgewählte experimentell ermittelten Umsätze und Ausbeuten für die drei untersuchten Anordnungen bei sonst gleichen Betriebsausgangsbedingungen. Die gemessenen Ausbeuten von  $-(\text{CH}_2)-$  und  $\text{CO}_2$  sind bei der PM-Anordnung deutlich niedriger als bei anderen Anordnungen. Auch der gemessene CO-Umsatz ergibt bei der PM-Anordnung einen kleineren Zahlenwert. Diese geringeren Ausbeuten und der niedrigere CO-Umsatz lassen einen Einfluss der PM-Anordnung vermuten, der zu niedrigeren Geschwindigkeiten der beiden Reaktionen FT und CO-SH führt. Ausführlicher wird dies im Kapitel 5.6.4 behandelt.

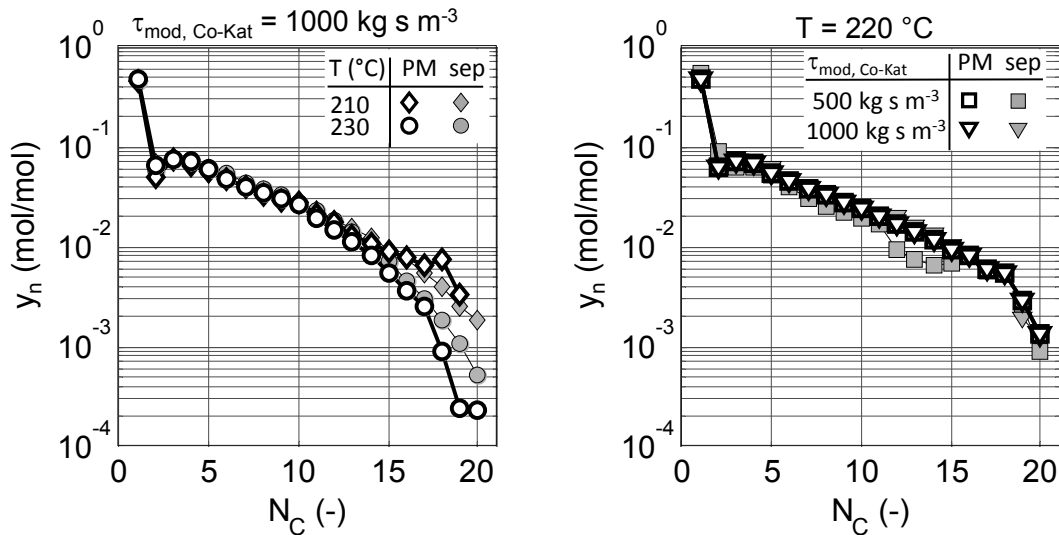
**Tabelle 5.7:** CO-Umsatz sowie Ausbeuten von  $-(\text{CH}_2)-$  und  $\text{CO}_2$  bei FT-Versuchen mit unterschiedlichen Anordnungen der Katalysatoren.  $T = 220\text{ °C}$ ,  $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{ein}} = 1$ ,  $\tau_{\text{mod,Co-Kat}} = 1000\text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1\text{ MPa}$

	Co separat	Co+Cu ZS	Co+Cu PM
$X_{\text{CO}} (-)$	0,29	0,39	0,20
$Y_{-(\text{CH}_2)-} (-)$	0,27	0,27	0,16
$Y_{\text{CO}_2} (-)$	0	0,12	0,03

### 5.5.3 Einfluss auf die Kohlenwasserstoff-Produktverteilung

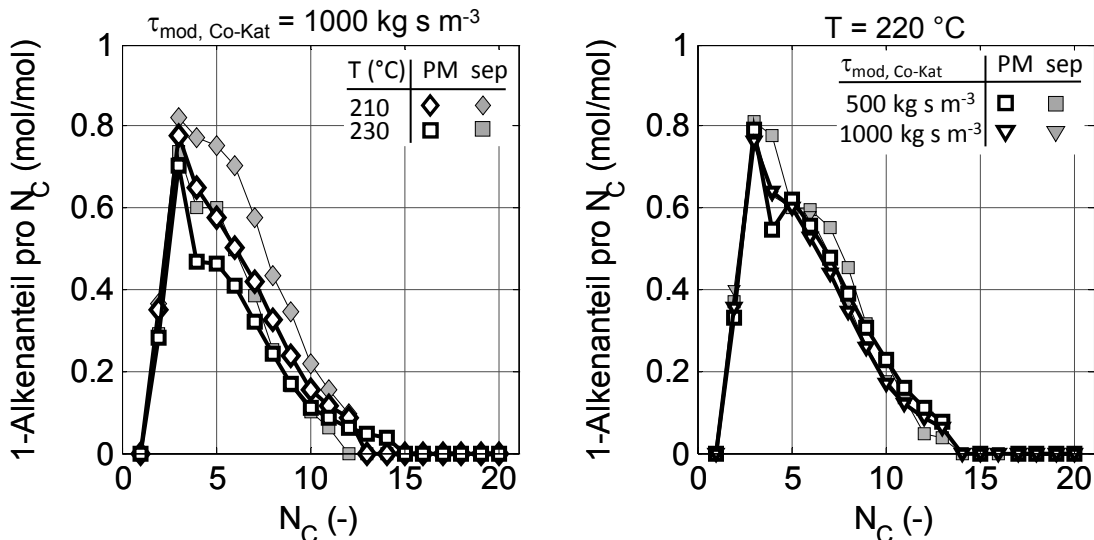
Abbildung 5.30 zeigt die Produktverteilung der Kohlenwasserstoffe als ASF-Diagramme bei FT-Versuchen mit der PM-Anordnung und mit der Referenzanordnung (Co separat). Abgesehen von einigen messtechnisch bedingten Abweichungen scheinen die Molanteile  $y_n$  der FT-Produkte unabhängig von der verwendeten Anordnung zu sein. Dies weist darauf hin, dass die Kettenlänge der FT-Produkte bei beiden Anordnungen ähnlich stark von der Temperatur und der mod. Verweilzeit beeinflusst werden. Chanenchuk et al. 1991 berichten über vergleichbare Kohlenwasserstoff-Produktverteilungen bei FT-Messungen mit Co separat und mit einer Kombination der Katalysatoren Co und Cu in einer PM- ähnlichen Anordnung (Slurry-Reaktor).





**Abbildung 5.30:** Molanteile der flüchtigen Kohlenwasserstoffe für zwei Temperaturen (links) und zwei mod. Verweilzeiten (rechts). Co+Cu in PM-Anordnung (leere Symbole), Co separat (graue Symbole),  $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{ein}} = 1$ ,  $m_{\text{Co-Kat}}/m_{\text{Cu-Kat}} = 1/2$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

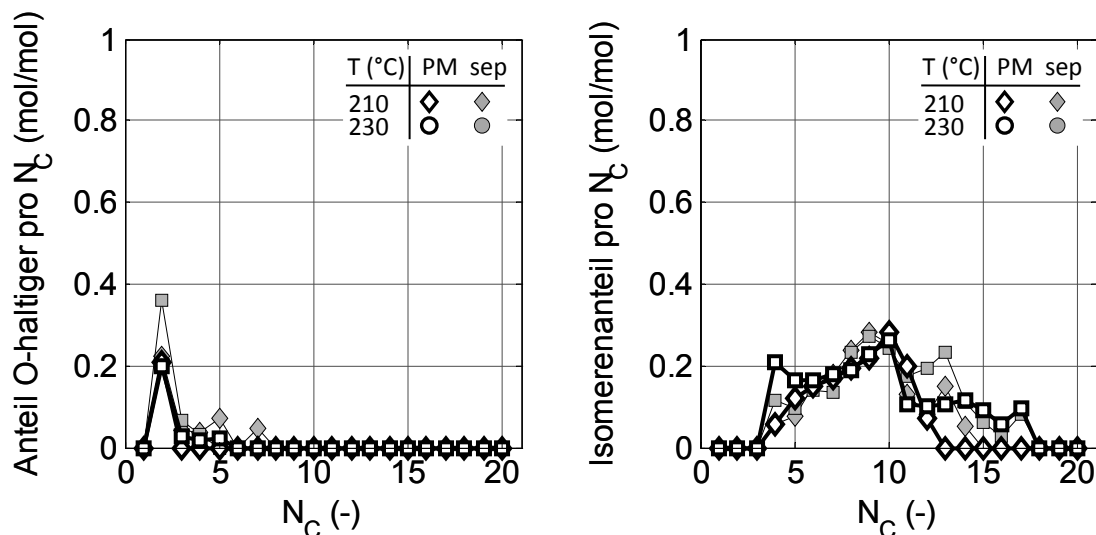
Zur Diskussion des Einflusses der PM-Anordnung auf die Sekundärhydrierung der FT-Produkte sind die Molanteile der 1-Alkene pro C-Zahl bei verschiedenen Temperaturen und mod. Verweilzeiten in Abbildung 5.31 aufgetragen. Diese Molanteile sind bei der PM-Anordnung kleiner als bei der Referenzanordnung mit Co separat. Veröffentlichungen über FT- Untersuchungen mit physikalisch gemischten Katalysatoren Co und Cu berichten über vergleichbare Ergebnisse (Chanenchuk et al. 1991, Lualdi et al. 2011).



**Abbildung 5.31:** Molanteile der 1-Alkene für zwei Temperaturen (links) und zwei mod. Verweilzeiten (rechts). Co+Cu in PM-Anordnung (leere Symbole), Co separat (graue Symbole),  $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{ein}} = 1$ ,  $m_{\text{Co-Kat}}/m_{\text{Cu-Kat}} = 1/2$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

Ähnlich wie bei der ZS-Anordnung bewirkt der Cu-Katalysator eine Erhöhung der Hydrieraktivität bei der PM-Anordnung. Dabei scheint dieser Effekt allerdings weniger ausgeprägt als bei der ZS-Anordnung. Dies lässt bei der PM-Anordnung eine geringere Hydrieraktivität des Cu-Katalysators als bei der ZS-Anordnung vermuten (s. Kapitel 5.4.3). Insgesamt zeigen Variationen der Temperatur und modifizierten Verweilzeit bei der PM-Anordnung einen geringeren Einfluss auf die Molanteile der 1-Alkene pro C-Zahl als bei der ZS-Anordnung.

Die Molanteile pro C-Zahl der organischen Verbindungen, welche als sauerstoffhaltige und isomere FT-Produkte zugeordnet werden, sind in Abbildung 5.32 für die PM-Anordnung und die Referenzanordnung mit Co separat dargestellt. Ein Vergleich dieser Molanteile lässt keinen eindeutigen Einfluss der PM-Anordnung auf die Bildung dieser Produkte erkennen. Dies bedeutet, dass hier die Produktverteilung des Co-Katalysators vom Cu-Katalysator unbeeinflusst bleibt.



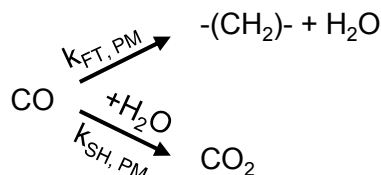
**Abbildung 5.32:** Molanteile der sauerstoffhaltigen (links) und der isomeren (rechts) FT-Produkte pro C-Zahl für zwei Temperaturen. Co+Cu in PM-Anordnung (leere Symbole), Co separat (graue Symbole),  $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{ein}}$  von 1,  $\tau_{\text{mod,Co-Kat}} = 1000 \text{ kg s/m}^3$ ,  $m_{\text{Co-Kat}}/m_{\text{Cu-Kat}} = 1/2$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

## 5.5.4 Auswertung der Formalkinetik und Abschätzung des Stofftransporteinflusses

### Auswertung der effektiven Formalkinetik

Die Aktivitäten der Katalysatoren Co und Cu für die Reaktionen FT und CO-SH sind bei der Anordnung in physikalischer Mischung (PM) anders als bei der Referenzanordnung und der Zweischicht (ZS)-Anordnung. Die Ermittlung der

effektiven Geschwindigkeitskonstanten beider Reaktionen in der PM-Anordnung gelingt mithilfe der Größen CO-Umsatz und CO<sub>2</sub>-Ausbeute durch Anpassung der modellierten an die gemessenen Größen. Dabei wird das in Abbildung 5.33 dargestellte Reaktionsnetzwerk verwendet. Die Reaktionen FT und SH laufen bezüglich CO parallel ab (bzw. als Reaktionsfolge bezüglich H<sub>2</sub>O) und die Ermittlung der zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten erfolgt gleichzeitig.



**Abbildung 5.33:** Verwendetes Reaktionsnetzwerk zur mathematischen Reaktormodellierung der Kombination von Co+Cu in PM-Anordnung

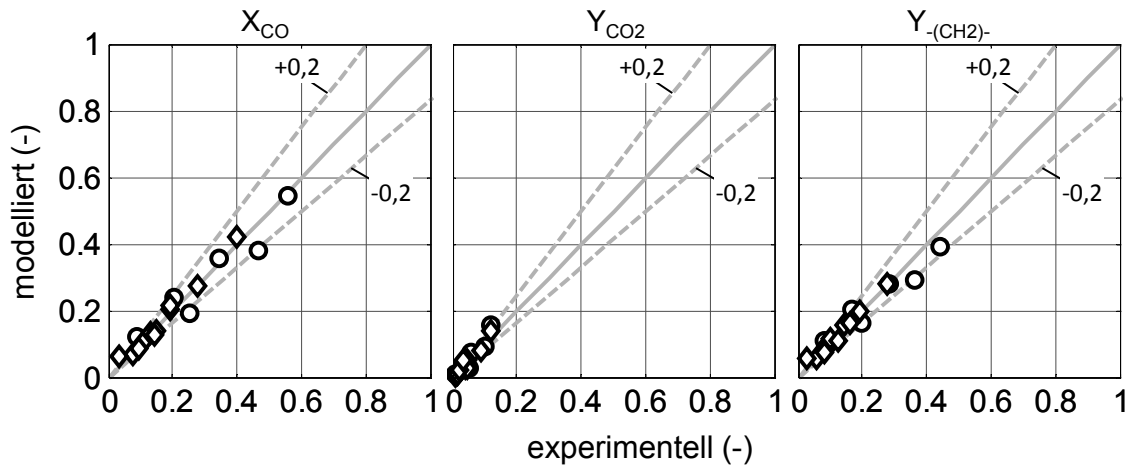
Die Ergebnisse der mathematischen Modellierung zur Formalkinetik der Reaktionen FT und CO-SH sind in Tabelle 5.8 zu sehen. Die Kurven in Abbildung 5.29 zeigen eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten CO-Umsätzen sowie Ausbeuten von CO<sub>2</sub> und -(CH<sub>2</sub>)-. Abbildung 5.34 zeigt Paritätsdiagramme mit Modell- und Messergebnissen aus den untersuchten PM-Anordnungen. Die mit dem Modell berechneten Größen liegen i. d. R. in einem Abweichungsbereich von  $\pm 20\%$ .

**Tabelle 5.8:** Ermittelte Parameterwerte der effektiven Formalkinetik der Reaktionen Fischer-Tropsch und CO-Shift in PM-Anordnung unter Verwendung der Ansätze von Yates und Satterfield 1991 bzw. Moe 1962 (s. Tabelle 4.3, Kapitel 4.4.2),  $\zeta$ : mittlere relative Abweichung als Gütekriterium der Anpassung

	Fischer-Tropsch in PM	CO-Shift in PM	
T (°C)	$k_{\text{FT, PM}}$ (mol/s/kg/Pa <sup>2</sup> )	$k_{\text{SH, PM}}$ (mol/s/kg/Pa <sup>2</sup> )	$\zeta$ (-)
210	$6,6 \cdot 10^{-17}$	$1,9 \cdot 10^{-17}$	0,13
220	$10,2 \cdot 10^{-17}$	$3,5 \cdot 10^{-17}$	0,1
230	$18,9 \cdot 10^{-17}$	$7,4 \cdot 10^{-17}$	0,02
$a_{\text{CO}}$ (1/Pa)	$3 \cdot 10^{-6}$	-	
$k_0$ (mol/s/kg/Pa <sup>2</sup> )	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	
$E_a$ (kJ/mol)	106,8	138,1	

Aus den Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich effektive Aktivierungsenergien von 106,8 und 138,1 kJ/mol für die Reaktionen FT bzw. CO-SH. Die ermittelte Aktivierungsenergie der FT-Reaktion bei der PM-Anordnung ist nahezu gleich mit der bei der FT-Referenzanordnung (Co separat, Kapitel 5.3.4). Auch für die CO-SH-Reaktion zeigen sich gleich große Aktivierungsenergien bei

PM- und ZS-Anordnung (Kapitel 5.4.4). In beiden Fällen findet die CO-SH-Reaktion unter den Bedingungen der FT-Synthese statt (s. auch Kapitel 5.6.4). Für die beiden Reaktionen FT und CO-SH liegen die ermittelten Aktivierungsenergien im Bereich der Literaturwerte (84 – 130 und 100 – 180 kJ/mol für die FT-Reaktion bzw. SH-Reaktion unter FT-Bedingungen, s. Kapitel 5.3.4 und 5.4.4).



**Abbildung 5.34:** Mathematisch modellierte und experimentelle ermittelte Größen in Paritätsdiagrammen für die Anordnung der Katalysatoren in physikalischer Mischung bei zwei Messreihen (Kreise und Raute)

### Einfluss des Stofftransports

Im Fall einer Kombination der Katalysatoren Co und Cu in einer physikalischen Mischung (PM) zeigt die in Kapitel 12.3.3 ausgeführte Abschätzung des Stofftransporteinflusses, dass sich der äußere Stofftransport auf die ablaufenden Reaktionen FT und CO-SH nicht limitierend auswirkt (s. Tabelle 12.11).

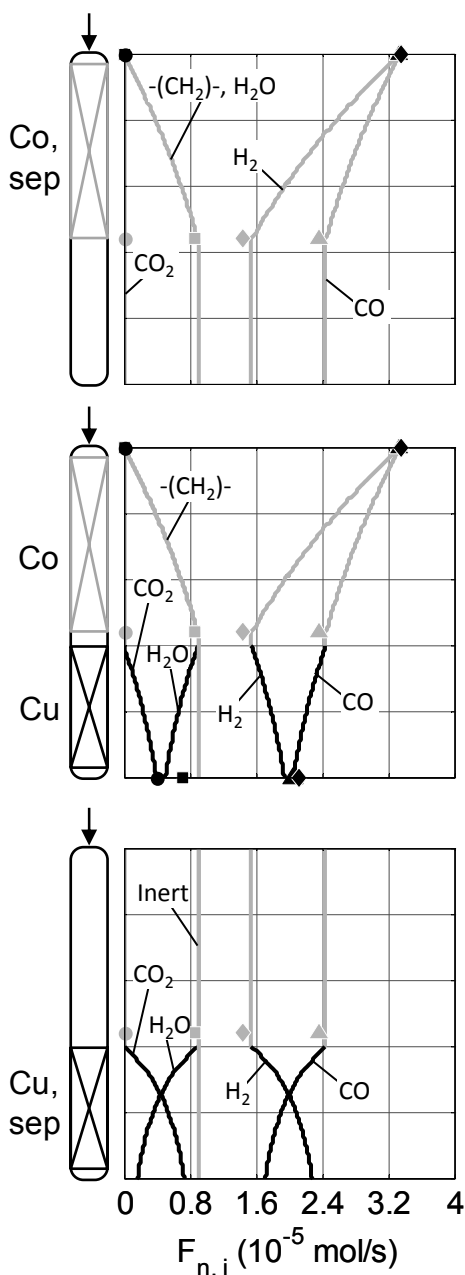
Die Porendiffusion sollte bei der PM-Anordnung keine bedeutende Hemmung verursachen, da hier die effektive Formalkinetik der Reaktionen FT und CO-SH bei dieser Anordnung geringere Reaktionsgeschwindigkeiten als bei der Anordnung mit Co separat ergeben (s. Kapitel 5.3.4).

## 5.6 Vergleich der Schüttungsanordnungen

### 5.6.1 Einfluss auf die CO-Shift-Aktivität

Der Cu-Katalysator zeigt abhängig von Schüttungsanordnung unterschiedliche Shift (SH)-Aktivitäten. Die Ergebnisse von Kapiteln 5.2 und 5.4 zu der SH-Reaktion in den Anordnungen Cu separat bzw. Zweiseicht (ZS) dienen als Grundlage für die nachfolgende Diskussion des Einflusses der FT-

Kohlenwasserstoffe auf die Aktivität des Cu-SH-Katalysators. Abbildung 5.35 stellt die Stoffmengenströme von den beteiligten Stoffen entlang der Aktivschüt-



**Abbildung 5.35:** Gemessene und modellierte Stoffmengenströme als Symbole bzw. Kurven für drei Schüttanordnungen. FT grau, SH schwarz, CO Dreiecke,  $CO_2$  Kreise,  $-(CH_2)-$  Quadrate,  $H_2$  Raute,  $T = 220$  °C,  $m_{Co-Kat} = m_{Cu-Kat} = 1,5$  g und  $p = 1$  MPa

tung für drei Anordnungen der Katalysatoren Co und Cu dar. Dabei sind die Kurven mit der Formalkinetik von Kapitel 5.3.4 für die Anordnung Co separat und von Kapitel 5.4.4 für die Kombination von Co und Cu in der ZS-Anordnung berechnet.

Ausgehend von einem  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis von 1 reagieren CO und  $H_2$  am Co-Katalysator zu  $H_2O$  und  $-(CH_2)-$  in der Co-Schüttung. Dabei bildet sich kein  $CO_2$ . Aufgrund der FT-Stöchiometrie sind die Stoffmengenströme von  $H_2O$  und  $-(CH_2)-$  gleich groß. Das FT-Produkt besteht hauptsächlich aus Alkanen und Alkenen unterschiedlicher Kettenlänge, welche unter Reaktionsbedingungen zum Großteil dampfförmig aber auch flüssig vorliegen ( $C_{1-35+}$ , s. Kapitel 12.4.2).

Im Fall der ZS-Anordnung entstehen das für die CO-SH-Reaktion benötigte  $H_2O$  und die FT-Kohlenwasserstoffe in der oberen Co-Schicht. Diese Komponenten strömen anschließend nach unten in die Cu-Schicht. Dort findet die SH-Reaktion unter Bildung von  $CO_2$  und  $H_2$  in Anwesenheit von FT-Produkten statt. Der Stoffmengenstrom des FT-Produktes bleibt vom Cu-Katalysator unbeeinflusst (s. Kapitel 5.4.3).

Die Anordnung Cu separat in Abbildung

5.35 spiegelt eine rechnerische Betrachtung wieder. Dabei verläuft die Reaktion CO-SH unter den gleichen Ausgangsbedingungen wie bei der ZS-Anordnung mit dem Unterschied, dass alle FT-Produkte als gasförmig und inert angenommen

sind. Dies ermöglicht die Berechnung der SH-Reaktion mit der Formalkinetik von Kapitel 5.2.4 für den Fall eines trockenen Cu-Katalysators.

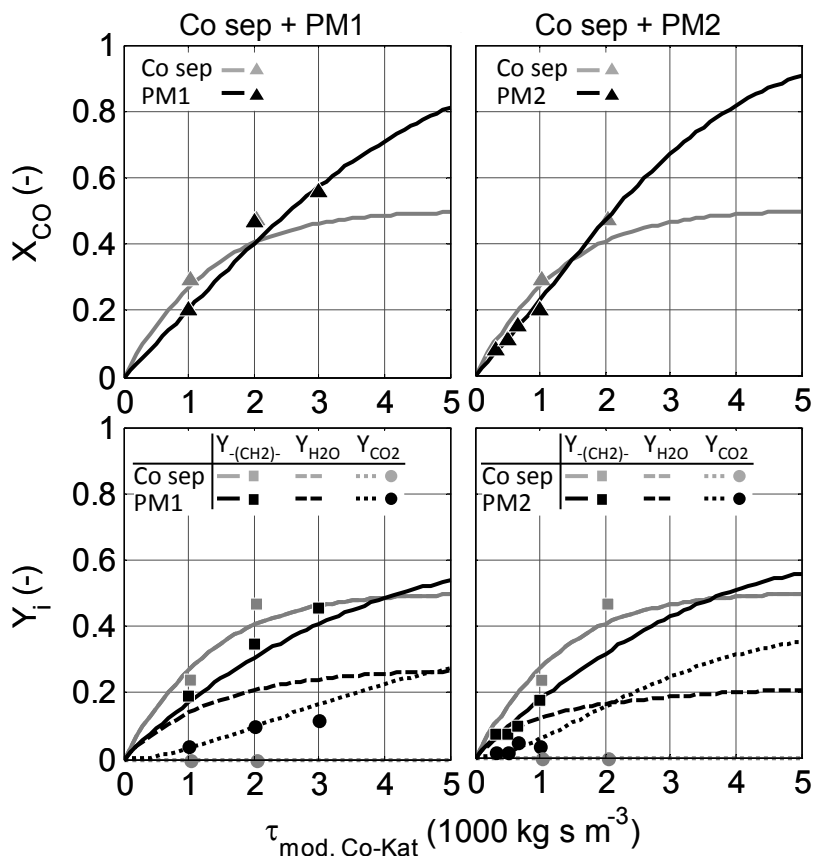
Die gleichen Stoffmengenströme an CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> wie am Ende der Co-Schüttung werden der separaten Cu-Schüttung zugegeben. Bei dieser separaten Cu-Schüttung ist eine schnellere Umsetzung von CO und H<sub>2</sub>O als bei der Cu-Schüttung in der ZS-Anordnung zu sehen. Ein Erklärungsversuch für die verlangsamte SH-Reaktionsgeschwindigkeit in der ZS-Anordnung liegt in der Anwesenheit von flüssigen Kohlenwasserstoffen. Im Kapitel 12.4.2 erfolgt eine Abschätzung des Flüssigkeitsanteils im Reaktor. Diese lässt vermuten, dass der überwiegende Teil der flüssigen FT-Produkte aufgrund der Kapillarkräfte in den Poren des SH-Katalysators konzentriert sind und nur langsam aus der Schüttung ausfließen. Die anwesende Flüssigkeit kann durch Transport- und Löslichkeitseffekte die Konzentration der SH-Reaktanden CO und H<sub>2</sub>O an der Katalysator-Oberfläche und damit die SH-Reaktionsgeschwindigkeit erniedrigen. Ein weiterer Grund für die geringere SH-Aktivität unter diesen Bedingungen kann sein, dass die bei der FT-Reaktion gebildeten Alkene am Cu-Katalysator zu den Alkanen hydriert werden (s. Kapitel 5.4.3). Die Hydrierung und die SH-Reaktion finden womöglich konkurrierend an den gleichen Aktivzentren statt. Dies würde bedeuten, dass weniger Aktivzentren für die SH-Reaktion in Anwesenheit von FT-Produkten zur Verfügung stehen.

### 5.6.2 Einfluss auf die FT-Aktivität

Die Untersuchungen zum Einfluss der CO-SH-Aktivität des Cu-Katalysators auf die FT-Synthese basieren auf der Kombination der Katalysatoren Co und Cu in physikalischen Mischungen (PM). Dabei wurden FT-Versuche mit zwei Massenverhältnissen der beiden Katalysatoren als Maß für die SH-Aktivität durchgeführt. Die Ergebnisse werden mit denen der Anordnung Co separat als Referenz verglichen. Abbildung 5.36 zeigt den Umsatz von CO und die Ausbeuten von -(CH<sub>2</sub>)-, H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> bei der FT-Synthese mit der Referenzanordnung und der PM-Anordnung mit zwei SH-Aktivitäten (PM1 und PM2). Die Kurven für den Referenzfall und für die PM-Fälle sind mit der effektiven Formalkinetik aus Kapiteln 5.3.4 bzw. 5.5.4 berechnet.

Bei gleich bleibenden Eintrittsbedingungen zeigen die PM-Anordnungen (zwei Reaktionen FT + SH) bei modifizierten Verweilzeiten unter 1000 kg s/m<sup>3</sup> niedrigere CO-Umsätze als die Referenzanordnung (nur FT-Reaktion). Dies wird hier durch die Beeinflussung der Katalysatoren verursacht. Erst bei deutlich höheren mod. Verweilzeiten ergeben die PM-Anordnungen einen höheren CO-

Umsatz als die Referenzanordnung. Ausgehend von einem  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis von 1 ist der CO-Umsatz bei der FT-Synthese ohne die Funktion der CO-SH-Reaktion stöchiometrisch auf 50 % begrenzt. Durch die Kombination der Katalysatoren Co und Cu in einer PM-Anordnung können höhere CO-Umsätze bei entsprechenden mod. Verweilzeiten erreicht werden.



**Abbildung 5.36:** Einfluss der SH-Aktivität bei der PM-Anordnung (schwarz) auf den Umsatz von CO und die Ausbeuten von  $-(CH_2)-$ ,  $H_2O$  und  $CO_2$ . Co separat als Referenz (grau), PM1 und PM2 mit  $m_{Co-Kat}/m_{Cu-Kat} = 1/1$  bzw.  $1/2$ , Mess- und Modellergebnisse als Symbole bzw. Kurven,  $T = 220\text{ °C}$ ,  $(H_2/CO)_{ein} = 1$ , und  $p = 1\text{ MPa}$

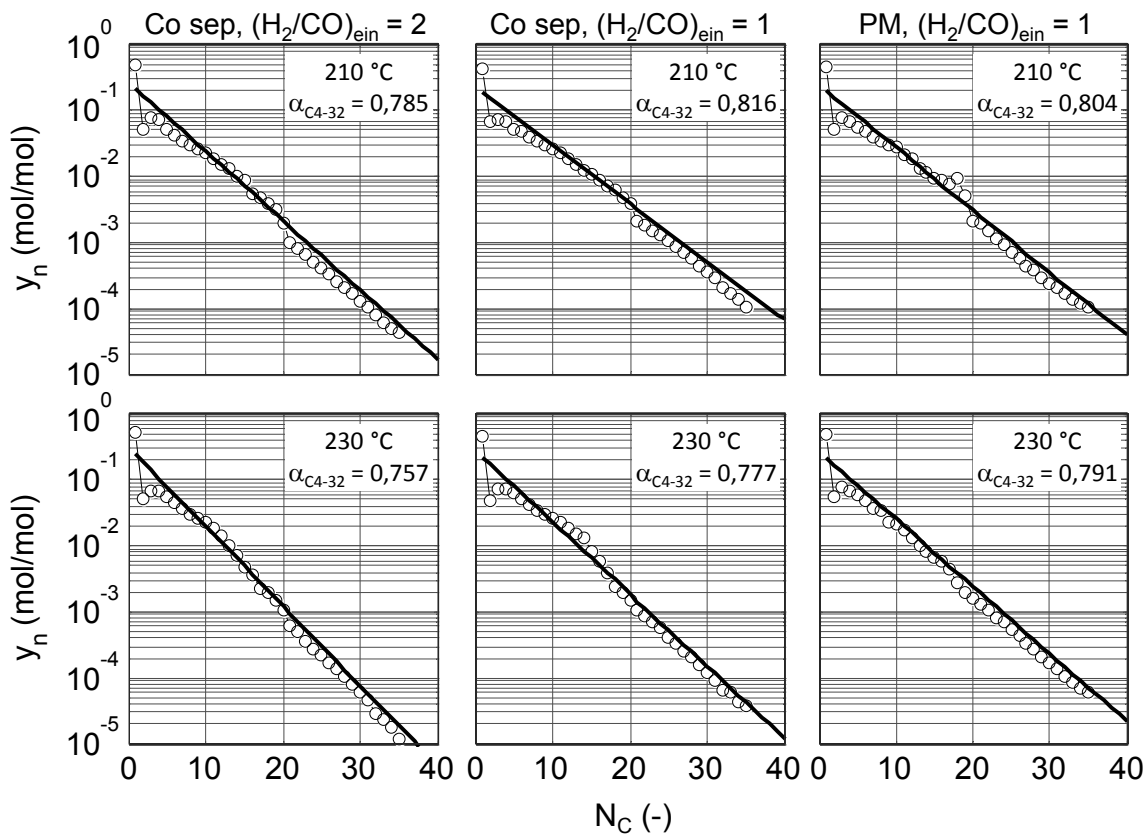
Ähnlich wie der CO-Umsatz wird auch die Ausbeute  $-(CH_2)-$  bei den PM-Fällen bei mod. Verweilzeiten kleiner als  $4000\text{ kg s/m}^3$  niedriger als bei der Referenzanordnung bei gleichen Eintrittsbedingungen. Die Bildung der Kohlenwasserstoffe wird vermutlich durch eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Katalysatoren in der physikalischen Mischung verlangsamt. Dieser Effekt verschwindet bei höheren mod. Verweilzeiten. Das Verschwinden ist im untersuchten Bereich unabhängig von der Größe der SH-Aktivität. Eine Verdoppelung des Massenverhältnisses bedeutet eine Erhöhung der SH-Aktivität, welche zu weniger  $H_2O$  und mehr  $CO_2$  im Reaktionsgemisch führt. Nach den Ergebnissen in Abbildung 5.36 kann eine eindeutige Beeinflussung der Ausbeute von  $-(CH_2)-$  von der SH-Aktivität nicht eindeutig festgestellt werden.

Bei einer mod. Verweilzeit von  $1000 \text{ kg s/m}^3$  ergeben die zwei SH-Aktivitäten (PM1 und PM2) eine ähnliche Ausbeute an  $-(\text{CH}_2)-$ . Dies lässt vermuten, dass der Einfluss von  $\text{H}_2\text{O}$  auf die Ausbeute der FT-Produkte gering ist. Diesbezüglich liefern FT-Untersuchungen in der Fachliteratur unterschiedliche Ergebnisse (s. Kapitel 3.3.2).

### 5.6.3 Einfluss auf die Kohlenwasserstoff-Produktverteilung

#### Beschreibung der Produktverteilung mit dem ASF-Modell

Eine logarithmische Darstellung der experimentell ermittelten Verteilung der Kohlenwasserstoff-Produkte bis  $\text{C}_{35}$  gegen die C-Zahl zeigt eine kontinuierliche Abnahme der Kohlenwasserstoff-Stoffmengenanteile  $y_n$  bei den FT-Versuche mit der Referenzanordnung (Co separat) und der PM-Anordnung (Abbildung 5.37).



**Abbildung 5.37:** Produktverteilung als ASF-Diagramme bei FT-Messungen mit Co separat und mit Co+Cu in physikalischer Mischung. Geraden mit ASF-Modell durch lineare Regression berechnet, Messergebnisse als Symbole,  $\tau_{\text{mod,Co-Kat}} = 1000 \text{ kg s/m}^3$ , PM:  $m_{\text{Co-Kat}}/m_{\text{Cu-Kat}} = 1/2$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

Unter Verwendung des im Kapitel 3.1.2 beschriebenen ASF-Modells lässt sich aus den Stoffmengenanteilen  $y_n$  der Kohlenwasserstoffe der Fraktion  $\text{C}_{4-32}$  eine Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha_{\text{C}_{4-32}}$  berechnen, welche die gemessene



Produktverteilung mit guter Näherung wiedergibt. Die größten Abweichungen ergeben sich typischerweise bei  $C_1$  und  $C_2$ .

Wie aus den rechnerischen Vorbetrachtungen erwartet (s. Kapitel 5.1), sinkt die aus den Messdaten berechnete Kettenwachstumswahrscheinlichkeit bei Versuchen mit der Referenzanordnung mit steigender Temperatur und steigendem  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis. Auch bei der PM-Anordnung bewirkt die Erhöhung der Temperatur eine Abnahme von  $\alpha_{C_4-32}$ . Im Hinblick auf den Effekt des  $H_2/CO$ -Verhältnisses liegt der Wert von  $\alpha_{C_4-32}$  in der PM-Anordnung näher an dem  $\alpha_{C_4-32}$ -Wert in separater Co-Anordnung bei einem  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis von eins (als bei einem  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis von zwei). Diese gemessenen Effekte sind relativ klein gegenüber der systembedingten Genauigkeit des Festbettreaktors (bei dem lediglich eine integrale Auswertung bei deutlichen Gradienten in der Aktivschüttung möglich ist) und der Analysenmethoden (s. Kapitel 12.4.6 im Anhang).

Der von Vervloet et al. 2012 entwickelte Ansatz zur Berechnung der Selektivität der FT-Produkte (s. Kapitel 5.1.1) kann bei der Diskussion des Einflusses auf die Produktverteilung helfen. Bei bekannter Kinetik (s. Kapitel 5.3.4 und 5.5.4 für die Referenz- bzw. die PM-Anordnung) und durch die Erweiterung des mathematischen Reaktormodells mit dem oben genannten Ansatz kann die Produktverteilung modelliert werden. Dabei berechnet sich die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha_{\text{Modell}}$  als ein integrales Mittel über die Aktivschüttung. Zusätzlich kann die gemessene Kohlenstoffselektivität vom Methan bei kinetisch kontrollierten Messungen eine gute Abschätzung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  liefern (Vervloet et al. 2012). In Tabellen 5.9 und 5.10 sind Zahlenwerten unterschiedlicher Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten aus den drei beschriebenen Berechnungsmethoden aufgelistet.

Alle Berechnungsmethoden der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit geben den erwarteten Einfluss der Temperatur und des  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnisses wieder. Die absoluten Zahlenwerte stimmen jedoch nicht überein. Die experimentell ermittelten Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha_{C_4-32}$  ergeben die kleinsten Zahlenwerten und weichen von den anderen stark ab (bis zu 24 %). Erklärungen dafür können der Verlust von langkettigen FT-Produkten bei der Wachsenträgung und evtl. ein hoher systematischer Fehler bei der Überführung zweier verschiedener Analysemethoden gefunden werden.

Die  $\alpha$ -Berechnungsmethoden mit der gemessenen Kohlenstoffselektivität von Methan und basierend auf Reaktormodell und Ansatz von Vervloet et al. 2012 zeigen eine bessere Übereinstimmung mit Abweichungen bis zu 7,4 %. Mit

diesen  $\alpha$ -Zahlenwerten kann ein Vergleich von Referenzanordnung (Co separat) und PM-Anordnung bei gleichem  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis erfolgen. Die SH-Reaktion bei der PM-Anordnung bewirkt eine geringfügige Abnahme der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit. Dieser Effekt nimmt mit steigender Temperatur und steigender SH-Aktivität zu, letzteres entsprechend dem dort höherem  $H_2/CO$ -Verhältnis in der Aktivschüttung.

**Tabelle 5.9:** Zahlenwerte der experimentell ermittelten und der modellierten Kettenwachstumswahrscheinlichkeit bei Versuchen mit Co separat als Referenz.  $\tau_{\text{mod,Co-Kat}} = 1000 \text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1 \text{ MPa}$ .  $\alpha_{\text{Modell}}$  nach Vervloet et al. 2012

T (°C)	$(H_2/CO)_{\text{ein}} = 1$			$(H_2/CO)_{\text{ein}} = 2$		
	$\alpha_{C4-32,\text{exp}}$	$\alpha=1-S_{C1,\text{exp}}$	$\alpha_{\text{Modell}}$	$\alpha_{C4-32,\text{exp}}$	$\alpha=1-S_{C1,\text{exp}}$	$\alpha_{\text{Modell}}$
210	0,816	0,948	0,985	0,785	0,914	0,941
220	0,798	0,94	0,976	0,778	0,905	0,893
230	0,777	0,918	0,966	0,757	0,886	0,82

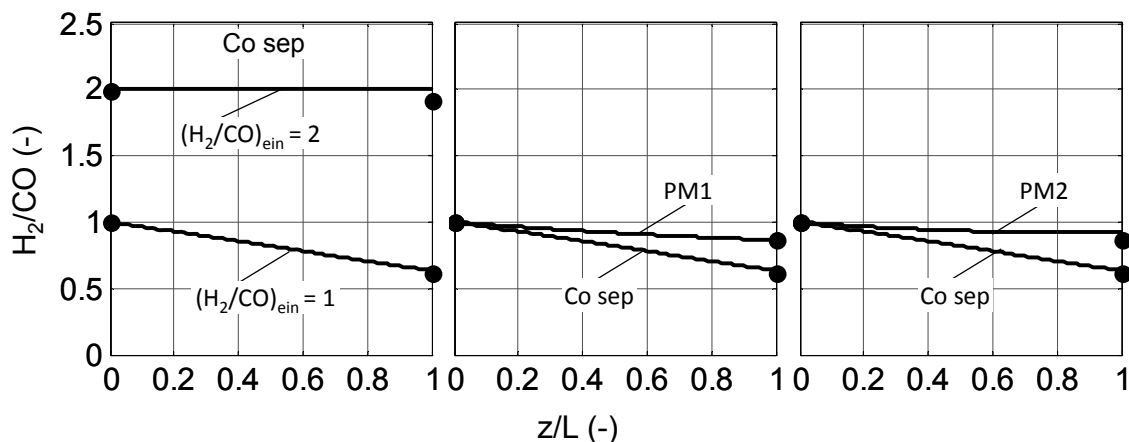
**Tabelle 5.10:** Zahlenwerte der experimentell ermittelten und der modellierten Kettenwachstumswahrscheinlichkeit bei Versuchen mit Co+Cu in PM-Anordnung.  $(H_2/CO)_{\text{ein}} = 1$ .  $\tau_{\text{mod,Co-Kat}} = 1000 \text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1 \text{ MPa}$ .  $\alpha_{\text{Model}}$  nach Vervloet et al. 2012

T (°C)	$m_{\text{Co-Kat}}/m_{\text{Cu-Kat}} = 1/1$			$m_{\text{Co-Kat}}/m_{\text{Cu-Kat}} = 1/2$		
	$\alpha_{C4-32,\text{exp}}$	$\alpha=1-S_{C1,\text{exp}}$	$\alpha_{\text{Modell}}$	$\alpha_{C4-32,\text{exp}}$	$\alpha=1-S_{C1,\text{exp}}$	$\alpha_{\text{Modell}}$
210	0,815	0,938	0,983	0,804	0,938	0,983
220	0,801	0,932	0,97	-	0,931	0,969
230	-	-	0,949	0,791	0,927	0,944

### Kohlenwasserstoff-Produktverteilung und in-situ $H_2/CO$ -Verhältnis

Eine Betrachtung des  $H_2/CO$ -Verhältnisses im Reaktor kann dazu beitragen, den Einfluss der in-situ CO-SH-Reaktion auf die Verteilung der Kohlenwasserstoff-Produkte zu erklären. In Abbildung 5.38 sind die berechneten  $H_2/CO$ -Verhältnisse entlang der normierten Aktivschüttungslänge bei FT-Messungen mit der Referenzanordnung (Co separat) und der PM-Anordnung gezeigt. Bei der Referenzanordnung mit einem stöchiometrisch nahen  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis von zwei bleibt das  $H_2/CO$ -Verhältnis entlang der Aktivschüttung unverändert. Dieses hohe  $H_2/CO$ -Verhältnis begünstigt die Bildung der Alkane (Sekundärhydrierung), welche zum Kettenwachstum nicht beitragen (s. Kapitel 3.1.2 und 5.3.5). Hohe  $H_2/CO$ -Verhältnisse führen deshalb zu kleineren Werten der Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten als bei einem Eintrittsverhältnis

$H_2/CO$  von eins. Das niedrigere  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis führt zu einer kontinuierlichen Verarmung an  $H_2$  entlang der Aktivschüttung, damit zur verstärkten Bildung der länger-kettigen Kohlenwasserstoffe und höheren Zahlenwerten der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit.



**Abbildung 5.38:** Berechnete Verläufe des  $H_2/CO$ -Verhältnisses entlang der normierten Aktivschüttungslänge bei FT-Messungen mit Co separat als Referenz und mit Co+Cu in PM-Anordnung. Messergebnisse Symbole, PM1 und PM2 mit  $m_{\text{Co-Kat}}/m_{\text{Cu-Kat}} = 1/1$  bzw.  $1/2$ ,  $T = 220$  °C,  $\tau_{\text{mod,Co-Kat}} = 1000$  kg s/m<sup>3</sup> und  $p = 1$  MPa

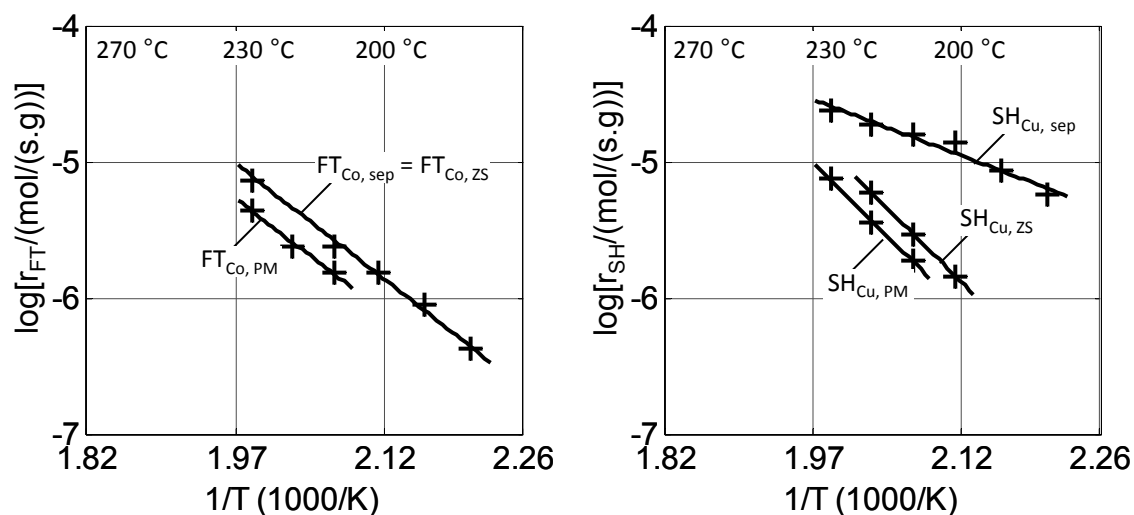
Im Fall einer PM-Anordnung bewirkt die in-situ CO-SH-Reaktion eine weniger starke Abnahme des  $H_2/CO$ -Verhältnisses entlang der Aktivschüttung gegenüber der Referenzanordnung ausgehend vom  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis von eins. Dieser Effekt wird von steigender SH-Aktivität verstärkt. Das in-situ erzeugte  $H_2$  begünstigt vermutlich die Sekundärhydrierung der FT-Produkte am Co-Katalysator. Zusätzlich erhöht der Cu-Katalysator die Hydrieraktivität der Synthese (s. Kapitel 5.4.3 und 5.5.3). Diese Ergebnisse können die geringeren Zahlenwerte der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit der Co-basierten FT-Synthese mit steigender CO-SH-Aktivität erklären.

#### 5.6.4 Einfluss auf die effektive Formalkinetik

In den vorangegangenen Kapiteln werden die experimentellen Untersuchungen zur Formalkinetik der Reaktionen FT und CO-SH mit den verwendeten Katalysatoren Co und Cu diskutiert. Dabei kommen die beiden Katalysatoren separat als Referenz und kombiniert in verschiedenen Schüttungsanordnungen zum Einsatz. Der nachfolgende Vergleich der erzielten Ergebnisse kann den Einfluss der Schüttungsanordnung auf die beiden Reaktionen weiter verdeutlichen.

### Die Reaktionen FT und SH mit den Katalysatoren Co bzw. Cu

Im untersuchten Temperaturbereich sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der FT-Reaktion bei der Referenzanordnung mit Co separat um einen nahezu konstanten Faktor von 1,8 größer als bei der PM-Anordnung (Abbildung 5.39 links, Geschwindigkeiten berechnet für ein CO-reiches Synthesegas). Aus den Ergebnissen von Kapitel 5.3.4 und 5.5.4 ist ersichtlich, dass diese beiden Anordnungen ähnlich große effektive Aktivierungsenergien zur FT-Reaktion ergeben. Dies weist auf einen von Schüttungsanordnung unabhängigen Temperatureinfluss auf die FT-Reaktion hin. Die geringeren Geschwindigkeiten der FT-Reaktion bei der PM-Anordnung sind vermutlich auf die gegenseitige Beeinflussung der beiden Katalysatoren Co und Cu zurückzuführen. Die ZS-Anordnung hat keinen Einfluss auf die Aktivität des Co-Katalysators, welcher die gleichen FT-Reaktionsgeschwindigkeiten wie die Referenzanordnung mit Co separat zeigt.



**Abbildung 5.39:** Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktionen Fischer-Tropsch (links) und CO-Shift (rechts) in den drei experimentell untersuchten Schüttungsanordnungen für typische Partialdrücke eines CO-reichen Synthesegases.  $p_{\text{CO}} = 0,39 \text{ MPa}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 0,28 \text{ MPa}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,26 \text{ MPa}$ ,  $p_{\text{CO}_2} = 0,06 \text{ MPa}$

Für die Cu-basierte SH-Reaktion sind die Reaktionsgeschwindigkeiten für drei Anordnungen in Abbildung 5.39 rechts dargestellt. Die Geschwindigkeit der SH-Reaktion mit dem Cu separat weist keinen Einfluss der FT-Produkte auf (s. Kapitel 5.2.4). Die SH-Reaktionsgeschwindigkeit der Kombination in der ZS-Anordnung zeigt den Einfluss der FT-Kohlenwasserstoffe, welche die SH-Reaktion deutlich verlangsamen. Eine Erklärung dafür kann die Sekundärhydrierung ungesättigter FT-Produkte am Cu-Katalysator geben.

Außerdem liegt ein Teil der FT-Produkte flüssig in den Poren des Cu-Katalysators vor (s. auch Kapitel 5.6.1).

Die effektive Aktivierungsenergie der SH-Reaktion ist bei der ZS-Anordnung (s. Kapitel 5.4.4) höher als bei Cu separat. Dies zeigt, dass die Temperatur einen anderen Einfluss auf die SH-Reaktion bei diesen beiden Anordnungen hat. Bei der ZS-Anordnung wirkt die Temperatur über verschiedene Effekte: in Anwesenheit von FT-Produkten über die Zusammensetzung der FT-Produkte, den Anteil der flüssigen Kohlenwasserstoffe und deren Stoffeigenschaften sowie die Löslichkeit und die Diffusion der Edukte. Auf diese Weise ergibt sich ein größerer Temperatureinfluss auf die SH-Reaktion unter FT-Bedingungen.

Auch bei der PM-Anordnung findet die SH-Reaktion in Anwesenheit der FT-Kohlenwasserstoffe statt. Die dabei ermittelte Aktivierungsenergie (s. Kapitel 5.5.4) lässt einen ähnlichen Einfluss der Temperatur wie bei der ZS-Anordnung vermuten. Die berechneten Geschwindigkeiten der SH-Reaktion sind allerdings bei der PM-Anordnung um einen konstanten Faktor von 1,6 kleiner als bei der ZS-Anordnung. Dies ist offensichtlich ein Einfluss der Kombination der beiden Katalysatoren Co und Cu in derselben Aktivschüttung.

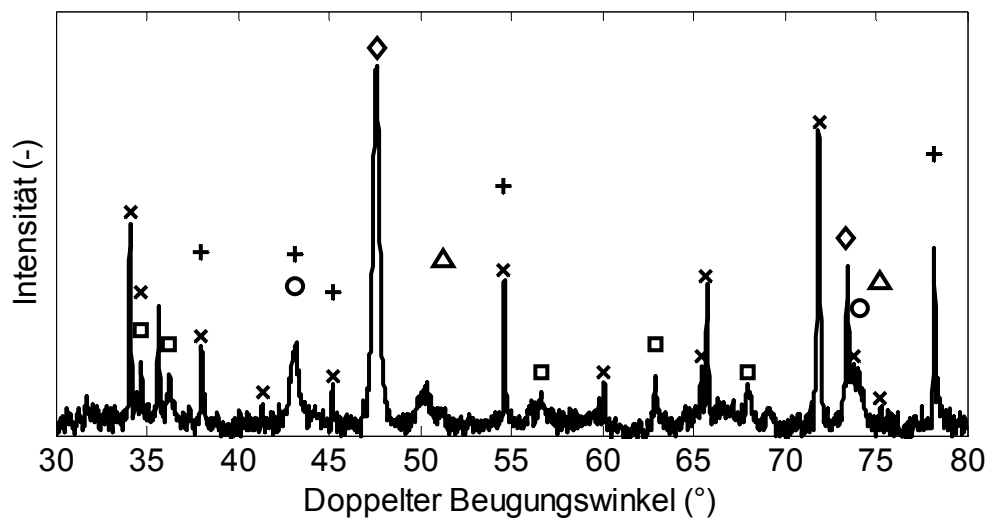
### **Gegenseitige Beeinflussung von Co und Cu in PM-Anordnung**

Im Fall der Kombination in einer PM-Anordnung zeigen die Katalysatoren Co und Cu geringere effektive Reaktionsgeschwindigkeiten für die Reaktionen FT bzw. SH (Abbildung 5.39). Dabei werden diese Reaktionsgeschwindigkeiten durchschnittlich um einen Faktor von 1,7 verkleinert. Ein Grund dafür könnte sein, dass die Berührung der beiden Katalysatoren Co und Cu zur Bildung von weniger aktiven oder inaktiven Co/Cu-Verbindungen (Metallkristalle) führen könnte (Escalona et al. 2009). Außerdem untersuchen Jacobs et al. 2009 Co-basierte FT-Katalysatoren mit Cu als Promotor und berichten über eine teilweise Bedeckung der FT-Aktivzentren durch das Cu. Die Bildung derartiger Co/Cu-Verbindungen und die Bedeckung der Aktivzentren würden die Anzahl der verfügbaren Aktivzentren verringern und damit zu kleineren effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten führen. Dies könnte auch die weniger ausgeprägte Hydrieraktivität des Cu-Katalysators bei der PM-Anordnung (s. Kapitel 5.5.3) verglichen mit der ZS-Anordnung (s. Kapitel 5.4.3) erklären.

Um messbare Erkenntnisse über die Gründe des Einflusses der PM-Anordnung zu gewinnen, sind spektroskopische Messungen hilfreich. Dazu werden Proben der Aktivschüttung in der PM-Anordnung nach FT-Messungen zu entsprechend ausgerüsteten Instituten gesendet. Am Institut für Katalysforschung und -

technologie (IKFT) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) erfolgen ex-situ XRD-Messungen (Röntgendiffraktion). Aus den erzeugten Spektren kann die Identifizierung bestimmter Verbindungen mithilfe der Referenzdatenbanken gelingen (s. Kapitel 12.4.4). Die hier untersuchten Proben bestehen aus verschiedenen Verbindungen in pulvrigen Partikeln unterschiedlicher Größen ( $100 < d/\mu\text{m} < 160$ ). Dies kann evtl. zu Überlappungen und zu Verschiebungen der Röntgenreflexionen führen (Niemantsverdriet 1993).

Das Spektrum in Abbildung 5.40 stellt die Ergebnisse der ex-situ XRD-Messungen mit Kennzeichnung der identifizierten Verbindungen dar. Der überwiegende Teil der erzeugten Reflexionen sind auf Kristallebenen der Verbindungen SiC, ZnO, Co und Cu zurückzuführen. Dabei zeigen die Peaks von Co und Cu Übereinstimmungen mit den Referenzen. Mögliche Co/Cu-Verbindungen sind in diesem XRD-Spektrum nicht eindeutig zuzuordnen.

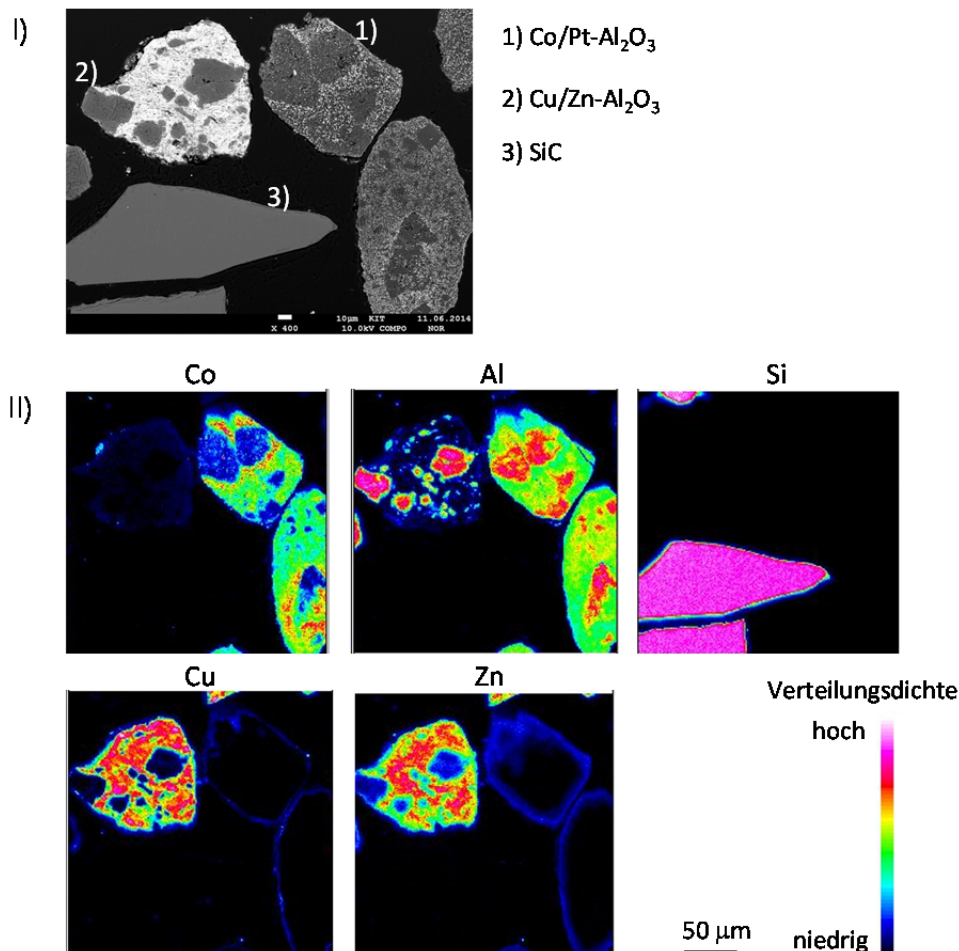


**Abbildung 5.40:** Ex-situ XRD-Spektrum der Aktivschüttung der PM-Anordnung nach erfolgtem Syntheseversuch mit Kennzeichnung der identifizierten Verbindungen. SiC x-Zeichen, ZnO Quadrate, Cu Kreise, Co Dreiecke, Carbide von Co Kreuze und undefinierte Reflexionen als Rauten. Referenz-Spektren in Abbildung 12.15 des Kapitels 12.4.4

Die Ergebnisse der ex-situ XRD-Messungen zeigen, dass Co-Carbide gebildet werden. Die Entstehung kleiner Mengen von Co-Carbiden ist bei  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnissen kleiner als 2 wahrscheinlich (Karaca et al. 2011). Eine kleine Menge von Co-Carbiden führt zu einer geringfügigen Deaktivierung des Co-Katalysators. Eine große Menge von diesen Verbindungen dürfte hingegen zu einem signifikanten Aktivitätsverlust und zu einer Zunahme der Selektivität zu Methan führen (Claeys et al. 2014). In der vorliegenden Arbeit bewirkt die PM-Anordnung eine geringfügige Erhöhung der Kohlenstoffselektivität zu Methan um weniger als 1 %-Punkt, verglichen mit der Referenzanordnung (s.

Kapitel 12.4.3). Dies lässt eine geringere Menge von Co-Carbiden in der PM-Schüttung vermuten.

In dem Spektrum in Abbildung 5.40 können für einige Peaks Verbindungen nicht eindeutig zugeordnet werden (Rauten). Ausführlichere Untersuchungen zur Struktur und Zusammensetzung der Katalysatoren unter Synthesebedingungen können genauere Erkenntnisse liefern.



**Abbildung 5.41:** Ergebnisse der Mikrosonden-Analysen: (I) Partikeln einer Probe aus der PM-Aktivschüttung nach FT-Messungen bei einer 400-fache Vergrößerung und (II) die darauf gemessene Verteilungsdichte der Elemente

Um Aufschlüsse über die Verteilung der chemischen Elemente in den Katalysatorpartikeln zu bekommen, erfolgen Mikrosonden-Analysen (Elektronenstrahlmikroanalyse) am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Die Ergebnisse der Mikrosonden-Analysen können als Elementverteilungsbilder für eine ausgewählte Stelle der Proben dargestellt werden. Abbildung 5.41 zeigt die Verteilungsdichte von ausgewählten Elementen in den Partikeln des Co-basierten und des Cu-

basierten Katalysators sowie die Verteilungsdichte von Si auf dem inerten SiC-Partikel. Bei den beiden Katalysatoren dient  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Trägermaterial. Wie erwartet verteilen sich die Elemente Al und Si ausschließlich in den Katalysatoren bzw. dem SiC. Dabei ist die Verteilungsdichte von Al auf dem FT-Katalysator höher als auf dem SH-Katalysator (Co bzw. Cu), weil der Co-basierte FT-Katalysator einen höheren Massenanteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besitzt (s. Tabelle 4.1, Kapitel 4.1.2).

Die Elementverteilungsbilder zeigen, dass kleine Mengen der Elemente Zn und Cu den FT-Katalysator umranden. Auch um den SH-Katalysator ist umgekehrt eine niedrige Verteilungsdichte von Co zu sehen. Von der Literatur ist bekannt, dass eine atomare Wanderung auf dem Katalysator bei erhöhter Temperatur (oberhalb der sog. Hüttigtemperatur) einsetzen kann (Moulijn et al. 2001). Demnach kann vor allem das Cu eine derartige Wanderung unter den Tieftemperatur-FT-Bedingungen begehen. Die Hüttigtemperaturen der relevanten Komponenten sind in Tabelle 5.11 aufgelistet.

**Tabelle 5.11:** Hüttigtemperaturen der Aktivmetalle Co und Cu sowie der weiteren relevanten Komponenten. Zahlenwerte von Moulijn et al. 2001

Komponenten	Co	Cu	Pt	ZnO	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$T_{\text{Hüttig}} (\text{°C})$	253	134	335	401	422

Zum besseren Verständnis des Einflusses der physikalischen Mischung auf die Änderung der Katalysatoren Co und Cu sind weiterführenden Untersuchungen nötig. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen zur Formalkinetik verursacht die FT-Synthese mit einer PM-Anordnung eine eindeutige Änderung der katalytischen Eigenschaften der genannten Katalysatoren, verglichen mit den Referenzanordnungen.

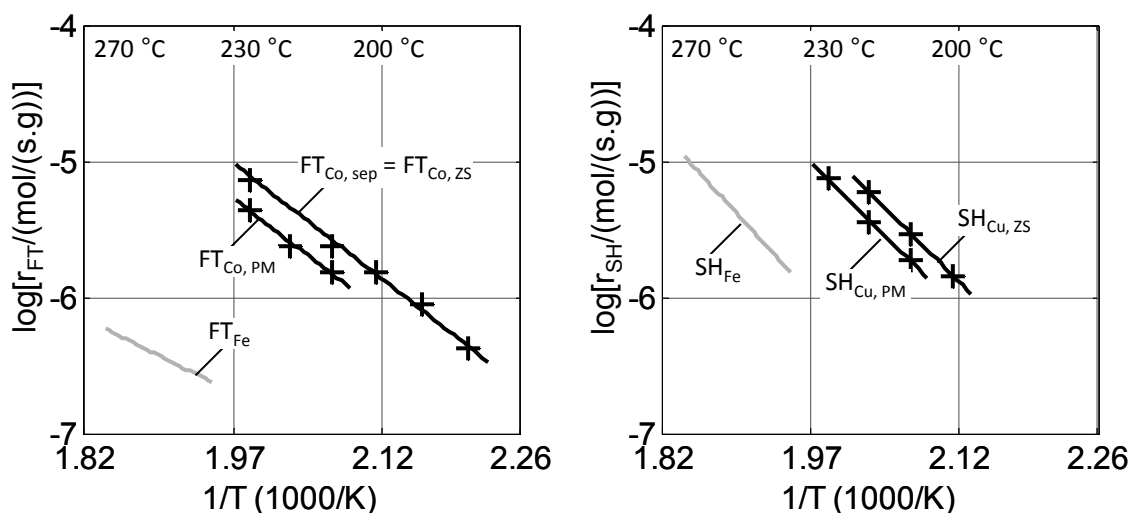
### Vergleich der Kombination Co+Cu mit Fe

Anders als Co-basierte besitzen Fe-basierte FT-Katalysatoren i. d. R. neben der FT-Aktivität auch eine CO-SH-Aktivität. Die in Abbildung 5.42 dargestellte Formalkinetik der Reaktionen FT und CO-SH an einem in der Arbeitsgruppe früher untersuchten Fe-Katalysator stammen von Pabst et al. 2013a. Die Untersuchungen dazu erfolgten an einer baugleichen Laboranlage bei ähnlichen Bedingungen (Pabst et al. 2013b), evtl. auftretende Anlageneffekte können deshalb vernachlässigt werden.

Die FT-Reaktion mit dem Co-Katalysator ist bei gleichen Bedingungen deutlich schneller als mit dem Fe-Katalysator. Dies gilt im Rahmen der vorliegenden



Untersuchungen unabhängig von der Schüttungsanordnung und ist ein bedeutender Vorteil des Co-basierten FT-Katalysators. Auch die SH-Reaktion unter FT-Bedingungen läuft mit dem Cu-Katalysator schneller als mit dem verwendeten Fe-Katalysator ab. Dies gilt für die Anordnungen Zweischicht (ZS) und physikalische Mischung (PM). Der rechnerische Vergleich der Formalkinetik zeigt, dass die Katalysatoren Co und Cu, kombiniert in einem einzigen Reaktor, CO-reiche Synthesegase schneller umsetzen können als ein bifunktionaler Fe-Katalysator. Außerdem eignet sich der Co-Katalysator angesichts einer möglichen niedrigeren Reaktionstemperatur besser zur Synthese von langkettigen Produkten mit hohen Anteilen an Alkanen als der Fe-Katalysator.



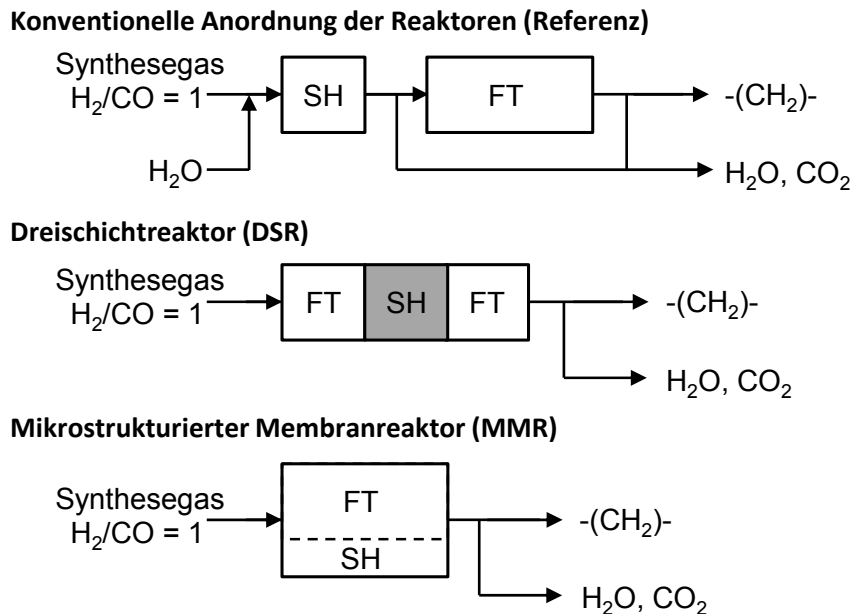
**Abbildung 5.42:** Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktionen Fischer-Tropsch (links) und CO-Shift (rechts) kombiniert in verschiedenen Anordnungen der Katalysatoren für typische Partialdrücke eines CO-reichen Synthesegases. Co und Cu aus dieser Arbeit, Fe von Pabst et al. 2013a,  $p_{\text{CO}} = 0,39 \text{ MPa}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 0,28 \text{ MPa}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,26 \text{ MPa}$ ,  $p_{\text{CO}_2} = 0,06 \text{ MPa}$

Wesentliche Vorteile der Fe-basierten FT-Synthese sind der günstigere Rohstoffpreis von Fe und der weniger ausgeprägte Einfluss der Temperatur auf die Produktverteilung der Fe-basierten FT-Synthese. Schätzungen zufolge ist Fe um einen Faktor von 230 bis zu 1000-mal günstiger als Co (Dry 2004a, James et al. 2010). Weiterführend bewirken moderate Temperaturerhöhungen oder -schwankungen eine vernachlässigbare Änderung der Zusammensetzung des FT-Produkts des Fe-basierten Katalysators (Botes et al. 2013).

## 6 Rechnerische Fallstudien

### 6.1 Untersuchte Reaktor-Anordnungen und Betriebsbedingungen

Die Co-basierte Fischer-Tropsch (FT)-Synthese ausgehend von CO-reichen Synthesegasen erfolgt in Kombination mit der CO-Shift (SH)-Reaktion zur Erzielung eines hohen CO-Umsatzes. Verschiedene Reaktor-Anordnungen zur Kombination der beiden Reaktionen sind möglich. Heute geschieht dies durch einen separaten SH-Reaktor vor der FT-Synthese (konventionelle Anordnung). Unter Verwendung von neuartigen Reaktor-Anordnungen könnte die Kombination der Reaktionen FT und SH in einem einzigen Reaktor gelingen. Der Dreischichtreaktor und der mikrostrukturierte Membranreaktor stellen jeweils eine neuartige Anordnung in diesem Sinne dar. Eine vereinfachte Darstellung der drei genannten Reaktor-Anordnungen ist in Abbildung 6.1 zu sehen.



**Abbildung 6.1:** Vereinfachte Darstellung der hier in Fallstudien verglichenen Reaktor-Anordnungen zur Kombination der Reaktionen Fischer-Tropsch und CO-Shift. Graue Unterlegung: CO-Shift-Reaktion in Anwesenheit der FT-Produkte

In den nachfolgenden Fallstudien dient die konventionelle Anordnung der Reaktionen FT und CO-SH als Referenz. Dabei erfolgt eine Einstellung des  $H_2/CO$ -Verhältnisses in der SH-Prozessstufe mit Einspeisung von Wasserdampf als Edukt und Abscheidung des überschüssigen  $H_2O$  und des gebildeten  $CO_2$  vor der FT-Synthese. Die zwei vorgestellten alternativen Reaktor-Anordnungen machen sich das  $H_2O$  aus der FT-Reaktion zur Erzeugung von  $H_2$  zunutze. Auf

diese Weise können die Zugabe von Wasserdampf und die Vorabscheidungsstufe eingespart werden. Dies dürfte der Energiebedarf des FT-Prozesses reduzieren.

Die drei Reaktor-Anordnungen sollen mithilfe einer mathematischen Reaktormodellierung auf Basis der Ergebnisse im Labormaßstab miteinander verglichen werden. Für die Modellierung gelten die im Kapitel 4.4.1 getroffenen Annahmen. Die benötigte Formalkinetik ist aus Kapitel 5.3.4 für die FT-Reaktion, aus Kapitel 5.2.4 für die SH-Reaktion ohne FT-Produkte und aus Kapitel 5.4.4 für die SH-Reaktion in Anwesenheit der FT-Produkte entnommen. Die Berechnung der Produktverteilung erfolgt mit der Annahme des ASF-Modells unter Verwendung des Ansatzes von Vervloet et al. 2012 (s. Kapitel 5.1.1). Die dabei eingesetzten Selektivitätsparameter stammen aus Co-basierten FT-Messungen mit einer ähnlichen FT-Selektivität wie mit dem in dieser Arbeit verwendeten Co-Katalysator (s. Kapitel 5.6.3).

Die Berechnung der Reaktoren erfolgt für die in Tabelle 6.1 aufgeführten Betriebsbedingungen. Diese Betriebsbedingungen werden für alle Reaktor-Anordnungen gleich gehalten und stellen einen Kompromiss zwischen einer hohen Aktivität und einer hohen Selektivität der Zielprodukte dar.

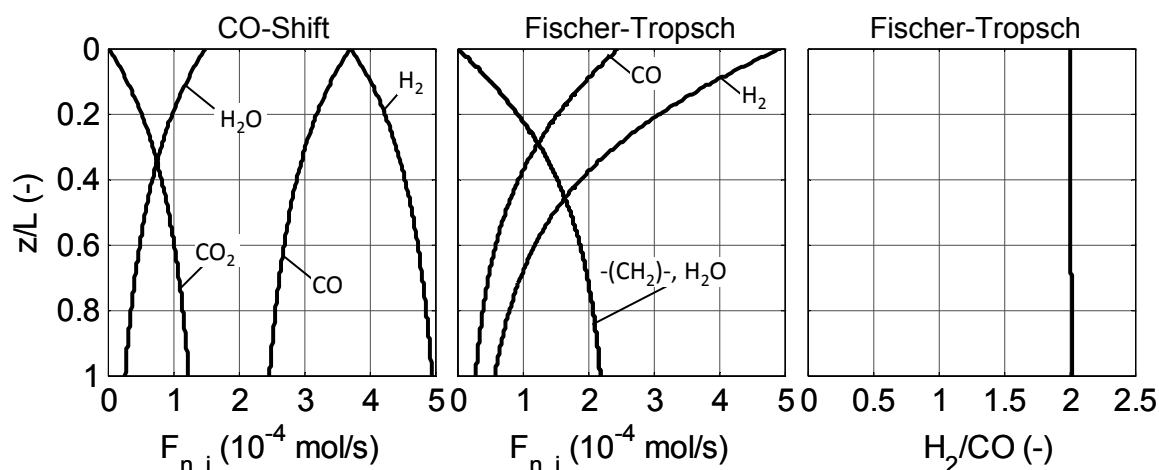
**Tabelle 6.1:** Ausgewählte Betriebsbedingungen zur Berechnungen der Reaktoren für die Kombination der Reaktionen Fischer-Tropsch und CO-Shift

T (°C)	$(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{ein}}$ (-)	$m_{\text{Co-Kat}}$ (g)	$\tau_{\text{mod,Co-Kat}}$ (kg s/m <sup>3</sup> )	$m_{\text{Co-Kat}}/m_{\text{Cu-Kat}}$ (-)	p (MPa)
220 (isotherm)	1	5	3000	2/1	1

### 6.1.1 Konventionelle Anordnung der Reaktoren (Referenz)

Für die CO-SH-Reaktion wird Wasserdampf dem CO-reichen Synthesegas vor dem SH-Reaktor zugegeben. Das H<sub>2</sub>O/CO-Verhältnis von 0,41 ist so gewählt, dass die Reaktion bzgl. des thermodynamischen Gleichgewichts in Richtung CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> abläuft. Abbildung 6.2 zeigt die berechneten Stoffmengenströme entlang der beiden Reaktoren SH und FT in der konventionellen Anordnung. Im SH-Reaktor erfolgt die ex-situ Erhöhung des H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses von 1 auf 2. Dabei reagieren CO und H<sub>2</sub>O am Cu-Katalysator unter Bildung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>.

Nach dem SH-Reaktor wird das Gasgemisch zur Abscheidung von H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> gekühlt. Dies bewirkt eine Erhöhung der Stoffmengenanteile von CO und H<sub>2</sub>, was die Erzielung von hohen Reaktionsgeschwindigkeiten im nachgeschalteten FT-Reaktor ermöglicht. Vor der Synthesestufe muss das Gasgemisch vorgeheizt werden.



**Abbildung 6.2:** Berechnete Verläufe der Stoffmengenströme und des  $H_2/CO$ -Verhältnisses entlang der Reaktoren. CO-SH und FT in der konventionellen Anordnung

Im FT-Reaktor reagieren  $H_2$  und CO am Co-Katalysator ab. Unter der Annahme von  $-(CH_2)-$  als Produkt nehmen dabei die Stoffmengenströme von  $H_2$  und CO nach der Stöchiometrie der FT-Reaktion ab. Dies führt zu einem nahezu konstanten  $H_2/CO$ -Verhältnis von 2 entlang der Co-Schüttung.

Die erhaltenen Zahlenwerte zu den Größen Umsatz, Ausbeute und Selektivität sowie zu der Produktverteilung sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Es ergibt sich dabei ein hoher CO-Umsatz von 92 %. Von dem umgesetzten Kohlenstoff im CO befindet sich 64 % in den gebildeten Kohlenwasserstoffen  $-(CH_2)-$ . Die Berechnung der Produktverteilung ergibt eine Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  von 89 % und einen Kohlenstoffanteil  $y_C$  der Kohlenwasserstoffe  $C_{5+}$  von 90 molC-%.

**Tabelle 6.2:** Rechenergebnisse für die konventionelle Anordnung zur Kombination der Reaktionen Fischer-Tropsch und CO-Shift

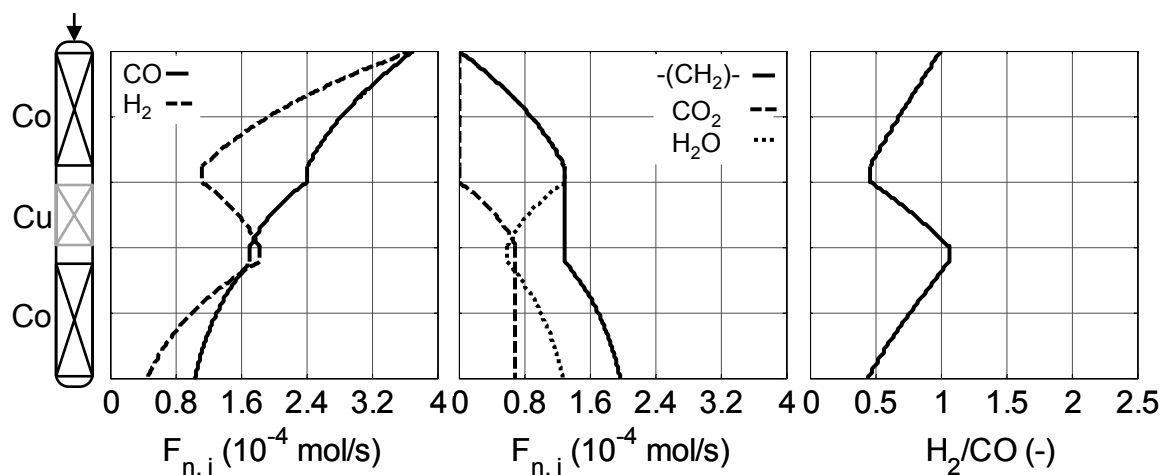
$X_{CO}$	$Y_{-(CH_2)-}$	$Y_{CO_2}$	$Y_{CO_2,GGW}^*$	$S_{-(CH_2)-}$	$\alpha$	$y_{C,5+}$
(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(molC/molC)
0,92	0,59	0,33	0,40	0,64	0,89	0,90

\*) im CO-Shift-Reaktor

### 6.1.2 Dreischichtreaktor (DSR)

Die direkte Umsetzung von CO-reichen Synthesegasen kann mit einer Kombination der Katalysatoren Co und Cu in einer Dreischichtanordnung erfolgen. Dabei kann die Masse des Co-Katalysators in den zwei Co-Schüttungen gleichmäßig verteilt werden. Ebenfalls wird angenommen, dass die beiden Co-Schüttungen die gleiche FT-Aktivität besitzen. Zwischen den Co-Schüttungen

befindet sich eine Cu-Schüttung. Abbildung 6.3 zeigt die berechneten Stoffmengenströme der beteiligten Komponenten und das  $H_2/CO$ -Verhältnis entlang des Dreischichtreaktors.



**Abbildung 6.3:** Berechnete Verläufe der Stoffmengenströme und des  $H_2/CO$ -Verhältnisses entlang des Dreischichtreaktors

Die Dreischichtanordnung bewirkt eine stufenweise Umsetzung von CO. In den zwei Co-Schichten läuft die FT-Reaktion ab. Das nicht-stöchiometrische  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis von 1 führt zu einer doppelt so schnellen Abnahme des Stoffmengenstroms von  $H_2$  im Vergleich zu CO. Dies bewirkt eine Abnahme des  $H_2/CO$ -Verhältnisses entlang der Co-Schüttungen. In der Cu-Schüttung findet die SH-Reaktion in Anwesenheit der FT-Produkte statt. Aus CO und  $H_2O$  mit einem  $H_2O/CO$ -Eintrittsverhältnis von 0,53 entstehen  $CO_2$  und zusätzliches  $H_2$ . Dies bewirkt eine Erhöhung des  $H_2/CO$ -Verhältnisses entlang der Cu-Schüttung, bevor dieses in der zweiten Co-Schüttung erneut abnimmt. Über den drei Schüttungen variiert das  $H_2/CO$ -Verhältnis zwischen 0,4 und 1,1 und bleibt lokal deutlich kleiner als das stöchiometrische FT-Edukte-Verhältnis von ca. 2.

Die Ergebnisse der Berechnung des Dreischichtreaktors in Tabelle 6.3 zeigen einen CO-Umsatz von 72 % und eine  $CO_2$ -Ausbeute von 19 %. Die Ausbeute von  $CO_2$  liegt deutlich unter der Gleichgewichtslimitierung der SH-Reaktion. Aus den zwei Co-Schüttungen lässt sich eine hohe Selektivität zu den FT-Produkten  $-(CH_2)-$  von 74 % berechnen. Nach den Modellergebnissen zur Produktverteilung betragen die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  und der Kohlenstoffanteil  $y_C$  der Kohlenwasserstoffe  $C_{5+}$  98 % bzw. 99 molC-%. Das niedrige  $H_2/CO$ -Verhältnis entlang der beiden Co-Schüttungen ermöglicht entsprechend der Korrelation von Vervloet et al. 2012 der hohe Anteil an den FT-Produkten  $C_{5+}$ .

**Tabelle 6.3:** Rechenergebnisse zur Kombination der Reaktionen Fischer-Tropsch und CO-Shift in einem Dreischichtreaktor

$X_{CO}$	$Y_{-(CH_2)-}$	$Y_{CO_2}$	$Y_{CO_2,GGW}^*$	$S_{-(CH_2)-}$	$\alpha$	$y_{C,5+}$
(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(molC/molC)
0,72	0,53	0,19	0,34	0,74	0,98	0,99

\*) In der Cu-Schüttung

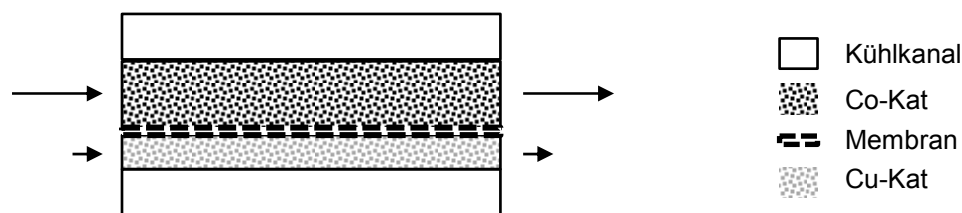
Die Umsetzung von CO ist hier bei der SH-Reaktion durch die Verlangsamung in Anwesenheit der FT-Produkte und bei der FT-Reaktion durch das niedrige  $H_2/CO$ -Verhältnis begrenzt. Letzteres liegt zum einen an dem niedrigen Partialdruck von  $H_2$ , welcher zu niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeiten führt, zum anderen an dem hohen Partialdruck von CO, welcher die FT-Reaktion hemmt (s. Tabelle 4.3, Kapitel 4.4.2). Anders als die FT-Reaktionsgeschwindigkeit wird die Produktverteilung hinsichtlich der langkettigen Produkte  $C_{5+}$  von den niedrigen  $H_2/CO$ -Verhältnissen begünstigt. Sollte dabei die Bildung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe zu groß werden, könnte dies allerdings auch eine Verlangsamung der Synthese-Reaktion bewirken. Hochmolekulare Kohlenwasserstoffe können zu einem erhöhten Stofftransportwiderstand und/oder zur Deaktivierung des Katalysators führen (Tsakoumis et al. 2010, Moodley et al. 2010).

Eine Herausforderung bei einer Dreischichtanordnung in einem einzigen Reaktor kann die gleichzeitige Reduktion der beiden Aktivmetalle darstellen, weil die Oxyde von Co und Cu unterschiedliche Reduktionstemperaturen zeigen (s. Kapitel 12.4.4). Co-Katalysatoren werden allgemein in einem Temperaturbereich von 350 – 500 °C reduziert. Dagegen benötigen Cu-Katalysatoren in der Regel niedrigere Reduktionstemperaturen von 200 bis 250 °C und können bei deutlich höheren Temperaturen die SH-Aktivität verlieren (z. B. durch Sintern). Eine Reduktion bei einer Kompromisstemperatur auf Kosten der maximal erreichbaren FT-Aktivität wäre eine mögliche Lösung für die in-situ Reduktion der Katalysatoren (s. Kapitel 12.4.5). Ein anderer Lösungsansatz wäre die ex-situ Reduktion der Katalysatoren mit einer anschließenden Überführung unter Schutzatmosphäre. Dies würde allerdings einen hohen Aufwand bei der technischen Anwendung bedeuten. Eine Dreischichtanordnung kann sich vermutlich mit einer Anordnung von drei separaten Reaktoren in Serie am günstigsten realisieren lassen. Dies würde die vollständige Reduktion der beiden Katalysatoren ermöglichen.

### 6.1.3 Mikrostrukturierter Membranreaktor (MMR)

#### Beschreibung der Reaktor-Anordnung

Eine vereinfachte Darstellung des mikrostrukturierten Membranreaktors ist in Abbildung 6.4 zu sehen. Dieser Reaktor besteht aus Reaktions- und Kühlkanälen. In den Reaktionskanälen befinden sich eine Co- und Cu-Schüttung, voneinander getrennt durch eine Membran. Die zwei Schüttungen sind als Mikro-Festbetten angenommen, mit Kanalseiten kleiner als 1,5 mm zur Einstellung eines nahezu isothermen Betriebs (Pfeifer 2012). Die Membran soll die Berührung der beiden Katalysatoren Co und Cu verhindern, welche die Aktivität der Katalysatoren Co und Cu für die Reaktionen FT bzw. CO-SH beeinträchtigt (s. Kapitel 5.6.4). Zusätzlich soll die Membran für die Gase durchlässig sein und die flüssigen FT-Produkte auf der Seite der Co-Schüttung zurückhalten. Auf diese Weise können die FT-Produkte die CO-SH-Reaktion nicht beeinflussen (vgl. Kapitel 5.6.1 und 5.6.4). Außerdem umgeben zwei Kühlkanäle den Reaktionskanal zu einer schnellen Abführung der Reaktionswärme.



**Abbildung 6.4:** Schematische Längsschnitt-Darstellung eines durchströmten Reaktionskanals des mikrostrukturierten Membranreaktors mit Kühlkanälen, basierend auf Pfeifer 2012

Die Integration einer Membran in einen mikrostrukturierten Reaktor kann für die FT-Synthese ausgehend von einem CO-reichen Synthesegas wegen folgender Eigenschaften von Nutzen sein:

- physikalische Trennung der Katalysatoren Co und Cu,
- Vermeidung der Beeinträchtigung der SH-Reaktion durch die FT-Produkte,
- kontinuierliche Zufuhr von  $H_2$  in die Co-Schüttung für die FT-Reaktion,
- kontinuierliche Abfuhr von  $H_2O$  aus der Co-Schüttung zum Verbrauch durch die SH-Reaktion,
- guter Stoff- und Wärmetransport,
- Vereinfachung von Scale-up (Scale-down) durch modulare Bauweise.

## Ergänzungen zur Vorgehensweise der Modellierung

Für die Berechnung des mikrostrukturierten Membranreaktors bedarf es neben den im Kapitel 4.4.1 beschriebenen Annahmen noch weiterer Vereinfachungen. Durch die Membran entsteht ein zusätzlicher Stoffmengenstrom zwischen den zwei Reaktionsräumen. Dieser kann als diffusiver Stoffmengenstrom angenommen werden, welcher sich mithilfe der membran-spezifischen Eigenschaften (Permeanzen und Membranaustauschfläche) und der Partialdruckdifferenz zwischen dem Co- und dem Cu-Reaktionsraum als treibender Kraft berechnen lässt. Auf diese Weise ergeben sich die erweiterten Stoffbilanzgleichungen 6.1 und 6.2 für die Co- bzw. die Cu-Schüttung.

$$\frac{dF_{n,i,\text{Co-Bett}}}{dz} = v_{i,\text{FT}} \cdot r_{\text{FT}} \cdot \frac{m_{\text{Co-Kat}}}{L_{\text{Bett}}} - \text{Per}_i \cdot (p_{i,\text{Co-Bett},z} - p_{i,\text{Cu-Bett},z}) \cdot \frac{A_{\text{Mem}}}{L_{\text{Bett}}} \quad (6.1)$$

$$\frac{dF_{n,i,\text{Cu-Bett}}}{dz} = v_{i,\text{SH}} \cdot r_{\text{SH}} \cdot \frac{m_{\text{Cu-Kat}}}{L_{\text{Bett}}} + \text{Per}_i \cdot (p_{i,\text{Co-Bett},z} - p_{i,\text{Cu-Bett},z}) \cdot \frac{A_{\text{Mem}}}{L_{\text{Bett}}} \quad (6.2)$$

Gleichungen 6.3 und 6.4 stellen die Anfangsbedingungen zur Lösung der Stoffbilanzgleichungen dar.

$$F_{n,i,\text{Co-Bett}}(z=0) + F_{n,i,\text{Cu-Bett}}(z=0) = F_{n,i,\text{ein}} \quad (6.3)$$

$$F_{n,i,\text{Cu-Bett}}(z=0) = \frac{1}{4} \cdot F_{n,i,\text{Co-Bett}}(z=0) \quad (6.4)$$

Die in dieser Arbeit verwendeten Zahlenwerte für die Permeanzen und Membranoberfläche stammen aus den Untersuchungen von Unruh et al. 2010. Die Autoren setzten dabei eine hydrophile Silikat-basierte Membran unter Fe-LTFT-Bedingungen ein.

**Tabelle 6.4:** Verwendete Zahlenwerte der Permeanzen beteiligter Stoffe und der spezifischen Membranoberfläche ergänzt nach Angaben von Unruh et al. 2010<sup>1)</sup>

	Permeanzen in $10^{-7}$ mol/(Pa s m <sup>2</sup> )				$A_{\text{Mem}}/m_{\text{Co-Kat}}$
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> )-	in m <sup>2</sup> /kg
2	0,76	0,08	0,02	0	3

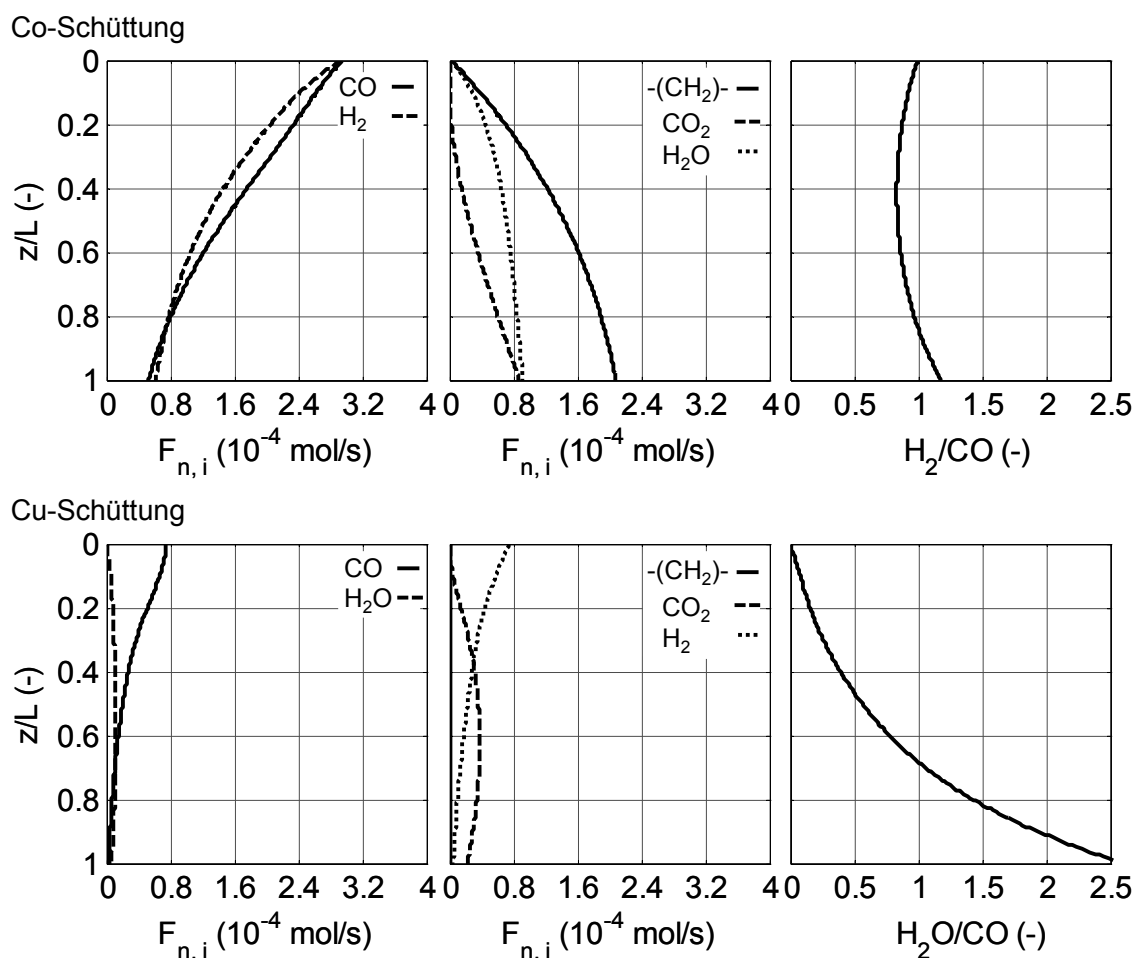
1) Orientiert an einer asymmetrischen Membran mit Tetraethylorthosilikat (TEOS)-Funktionsschichten, Dicke einer Funktionssicht ca. 2 – 10 µm (Unruh 2006, S. 78)

## Modellergebnisse

Die berechneten Stoffmengenströme und Edukt-Verhältnisse entlang des durchströmten Reaktionskanals in dem mikrostrukturierten Membranreaktor sind in Abbildung 6.5 zu sehen. Das H<sub>2</sub>O entsteht durch die FT-Reaktion in der



Co-Schüttung und gelangt durch Diffusion durch die Membran zu der Cu-Schüttung. Dort reagieren  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}$  durch die SH-Reaktion ab. Das dabei erzeugte  $\text{H}_2$  kann bei entsprechenden Partialdruckdifferenzen zu der Co-Schüttung diffundieren und dort mit  $\text{CO}$  reagieren. Dies beeinflusst die Abnahme der Stoffmengenströme von  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  und bewirkt einen nicht-monotonen Verlauf des  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnisses entlang der Co-Schüttung. Dieses sinkt zunächst aufgrund der FT-Reaktion und nimmt dann aufgrund der SH-Reaktion und der Diffusion durch die Membran zu. Unter den betrachteten Bedingungen variiert das  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis im Bereich von 0,8 – 1,2.



**Abbildung 6.5:** Berechnete Verläufe der Stoffmengenströme und der Edukt-Verhältnisse entlang der zwei Schüttungen im mikrostrukturierten Membranreaktor (MMR)

In der Cu-Schüttung findet die  $\text{CO}$ -SH-Reaktion zunächst nicht statt, weil am Gaseintritt im Synthesegas kein Wasserdampf anwesend ist. Mit steigendem  $\text{H}_2\text{O}$ -Stoffmengenstrom aus der Co-Schüttung steigt die Geschwindigkeit der SH-Reaktion, sodass mehr  $\text{CO}_2$  gebildet werden kann. Dies geschieht, solange die Partialdrücke von  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  als Edukte der SH-Reaktion hoch genug sind. Danach nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit fortlaufender Reaktion langsam ab. Außerdem führen die kontinuierliche Zufuhr von  $\text{H}_2\text{O}$  durch die

Membran und die Abreaktion von CO zu einer stetigen Zunahme des H<sub>2</sub>O/CO-Verhältnisses entlang der Cu-Schüttung. Hohe H<sub>2</sub>O/CO-Verhältnisse können das Auftreten von unerwünschten Nebenreaktionen unterdrücken.

Die Zahlenwerte in Tabelle 6.5 zeigen, dass der mikrostrukturierte Membranreaktor in dieser Fallstudie einen CO-Umsatz von 85 % erreicht. Die Ausbeuten von -(CH<sub>2</sub>)- und CO<sub>2</sub> betragen dabei 56 bzw. 29 %. Der hohe CO-Umsatz ist vor allem auf die große SH-Aktivität des Cu-Katalysators ohne die Beeinträchtigung der FT-Produkte zurückzuführen. Durch die Trennfunktion der Membran und die parallel ablaufende FT-Reaktion entweichen die reagierenden Stoffe ständig aus dem CO-SH-Reaktionsraum. Dies hat zur Folge, dass sich das thermodynamische Gleichgewicht der SH-Reaktion nicht einstellen kann. Hinsichtlich der Produktverteilung ergeben die Modellergebnisse eine Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  und einen Kohlenstoffanteil  $y_C$  der Kohlenwasserstoffe C<sub>5+</sub> von 97 % bzw. 98 molC-%. Diese hohen Zahlenwerte werden durch die niedrigen H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisse entlang der Co-Schüttung ermöglicht.

**Tabelle 6.5:** Rechenergebnisse zur Kombination der Reaktionen Fischer-Tropsch und CO-Shift in einem mikrostrukturierten Membranreaktor

X <sub>CO</sub>	Y <sub>-(CH<sub>2</sub>)-</sub>	Y <sub>CO<sub>2</sub></sub>	Y <sub>CO<sub>2</sub>,GGW</sub>	S <sub>-(CH<sub>2</sub>)-</sub>	$\alpha$	y <sub>C,5+</sub>
(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(molC/molC)
0,85	0,56	0,29	-	0,65	0,97	0,98

Die Modellierung des mikrostrukturierten Membranreaktors zur Co-basierten FT-Synthese ausgehend von einem CO-reichen Synthesegas zeigt einen hohen CO-Umsatz und hohe Selektivität zu den Kohlenwasserstoffen C<sub>5+</sub>. Allerdings ist die Fertigung eines mikrostrukturierten Reaktors mit einem technischen Aufwand verbunden (Botes et al. 2013). Außerdem bedeutet die selektive Trennung der anorganischen Komponenten von den Kohlenwasserstoffen unter FT-Bedingungen sehr hohe Ansprüche an die stoffspezifischen Permeanzen und die Stabilität der Membran (Rohde et al. 2008). Die Anforderungen an die Membran und der Fertigungsaufwand könnten eine Erschwernis für die Realisierung des mikrostrukturierten Reaktors sein. Andererseits kommt in der vorliegenden Fallstudie die gute Temperaturkontrolle des mikrostrukturierten Reaktors wegen der in allen Fällen angenommenen Isothermie nicht als systematischer Vorteil zum Tragen.

## 6.2 Vergleich der Rechenergebnisse

Die rechnerische Fallstudie stellt drei Reaktor-Anordnungen zur Kombination der Katalysatoren Co und Cu für eine FT-Synthese ausgehend von CO-reichem Synthesegas vor: die konventionelle Anordnung als Referenz sowie der Dreischichtreaktor (DSR) und der mikrostrukturierte Membranreaktor (MMR) als Alternativen. Mithilfe ausgewählter Vergleichskriterien kann eine grobe Gegenüberstellung dieser drei Reaktorkonzepte erfolgen (Tabelle 6.6). Die Gegenüberstellung gilt für die im Kapitel 6.1 getroffenen Annahmen (gleiche Katalysatormassen und Eintrittsbedingungen, ideale Isothermie).

**Tabelle 6.6:** Ausgewählte Kriterien und Vergleich der drei berechneten Reaktorkonzepte zur Kombination der Katalysatoren Co und Cu.  $T = 220\text{ °C}$ ,  $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{ein}} = 1$ ,  $\tau_{\text{mod,Co-Kat}} = 3000\text{ kg s/m}^3$ ,  $m_{\text{Co-Kat}}/m_{\text{Cu-Kat}} = 2$  und  $p = 1\text{ MPa}$

	$X_{\text{CO}}$ (-)	$S_{\text{-(CH}_2\text{)-}}$ (-)	$\alpha$ (-)	$\text{H}_2/\text{CO}$ am Co-Kat (-)*	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ im FT- Gasgemisch (-)*	Technischer Aufwand
Konventionell	0,92	0,64	0,89	1,5	1,4	Referenz
DSR	0,72	0,74	0,98	0,5	1,3	höher
MMR	0,85	0,65	0,97	0,7	0,6	höher

\*) Mittelwert über Schüttungslänge

Von allen rechnerisch untersuchten Reaktorkonzepten zeigt die konventionelle Anordnung der Reaktoren SH und FT den höchsten CO-Umsatz. Dies wird durch eine hohe SH-Aktivität und ein stöchiometrisch nahes  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis von 2 im FT-Reaktor ermöglicht. Dieses Synthesegasverhältnis führt zu einem hohen mittleren  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis von 1,5 in der Nähe des Co-Katalysators unter Vernachlässigung des Porendiffusionseinflusses. Aufgrund dieses  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnisses ergibt die konventionelle Anordnung der Reaktoren eine Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  von 0,89, der niedrigste Wert unter den drei verglichenen Reaktor-Anordnungen.

Bei einem mittleren  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Verhältnis von 1,4 im Gasgemisch, dem höchsten auftretenden Wert der verglichenen Anordnungen, ist eine Deaktivierung durch Re-Oxidation des Co-Katalysators mittels  $\text{H}_2\text{O}$  unwahrscheinlich (van Steen et al. 2005, Saib et al. 2010 und Bezemer et al. 2010), aber nicht auszuschließen. Fischer et al. 2014 berichten über die Re-Oxydation von kleinen Mengen Co mit  $\text{H}_2\text{O}$  bei einem CO-Umsatz von 62,5 % (FT-Reaktion, 220 °C). Bei einem  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis von 2 entspricht dies einem  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Verhältnis von 0,83 im Gasgemisch.

Weiterführend benötigt die konventionelle Anordnung der Reaktoren SH und FT die Erzeugung von Wasserdampf für die ex-situ Erhöhung des  $H_2/CO$ -Verhältnisses und die Konditionierung des Gasgemisches vor der FT-Synthese. Dabei kommen Wärmetauscher und Abscheider zum Einsatz. Diese Einrichtungen erhöhen den Energiebedarf des FT-Prozesses. Außerdem bewirkt die ex-situ Erhöhung des  $H_2/CO$ -Verhältnisses unter den angenommenen Bedingungen, dass mehr als ein Drittel des Kohlenstoffs im CO-reichen Synthesegas als  $CO_2$  ausgeschieden wird.

Der Dreischichtreaktor (DSR) ergibt den kleinsten CO-Umsatz von allen drei verglichenen Reaktor-Anordnungen. Dies liegt an der geringeren SH-Aktivität des Cu-Katalysators in Anwesenheit der FT-Produkte und an dem niedrigen  $H_2/CO$ -Verhältnis entlang der beiden Co-Schüttungen. Ein Vorteil der geringeren SH-Aktivität unter den angenommenen Bedingungen ist, dass weniger  $CO_2$  entsteht und dass knapp drei Viertel des umgesetzten CO in Form von Kohlenwasserstoffen gebunden ist. Die niedrigen  $H_2/CO$ -Verhältnisse führen zu einem Mittelwert von 0,5 in der Nähe des Co-Katalysators und zu einer gemittelten rechnerischen Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  von 98 %. Letztere bedeutet, dass das FT-Produkt fast ausschließlich aus unverzweigten Kohlenwasserstoffen  $C_{5+}$  besteht, welche von großer Bedeutung zur Herstellung von Mitteldestillat-Produkten wie z. B. Diesel sind.

Gerade die hohe Selektivität der Kohlenwasserstoffe  $C_{5+}$  und die niedrigen  $H_2/CO$ -Verhältnisse (entsprechend hohe Partialdrücke von CO) können zu einer erhöhten Deaktivierung beim Dreischichtreaktor führen. Unter diesen Bedingungen kann die Bildung bestimmter nicht-flüchtiger Kohlenstoffspezies begünstigt werden, welche die Aktivität des Co-Katalysators beeinträchtigen können. Dies bedeutet häufigere Regenerationszyklen für die FT-Synthese bei der Dreischichtanordnung. Falls die Dreischicht-Anordnung in separaten Reaktoren ausgeführt wird, können der zusätzliche Reaktor und die erhöhte Zahl der Regenerationszyklen zu einem größeren technischen Aufwand gegenüber der konventionellen Anordnung führen.

Die Modellierung des mikrostrukturierten Membranreaktors (MMR) ergibt gute Zahlenwerte hinsichtlich der Aktivität und der Verteilung der FT-Produkte mit einem hohen Anteil an den länger-kettigen Kohlenwasserstoffen  $C_{5+}$  ( $\alpha = 97 \%$ ). Der CO-Umsatz und die Selektivität zu den Kohlenwasserstoffen liegen hier zwischen der konventionellen Anordnung und dem Dreischichtreaktor. Unter den betrachteten Bedingungen stellt der mikrostrukturierte Membranreaktor ein Kompromiss zwischen hoher Aktivität und hoher Selektivität zu den Zielprodukten dar.

Die Membran bewirkt, dass das gemittelte  $H_2/CO$ -Verhältnis in der Nähe des Co-Katalysators weniger stark als bei dem Dreischichtreaktor abnimmt. Dies bedeutet eine bessere Unterdrückung der Bildung von für den Co-Katalysator schädlichen Kohlenstoffspezies. Zusätzlich bewirkt die Membran, dass das gemittelte  $H_2O/H_2$ -Verhältnis im FT-Gasgemisch bei einem geringen Zahlenwert von 0,6 gehalten werden kann. Bei derartig niedrigen  $H_2O/H_2$ -Verhältnissen kann eine Re-Oxidation des Co-Katalysators durch  $H_2O$  wahrscheinlich ausgeschlossen werden. Verglichen mit dem Dreischichtreaktor lassen die berechneten Verhältnisse  $H_2/CO$  und  $H_2O/H_2$  eine längere Katalysatorlebensdauer bei dem mikrostrukturierten Membranreaktor vermuten. In der konventionellen Anordnung bleiben die Katalysatoren wahrscheinlich am längsten stabil, weil die Katalysatoren bisher speziell für diese Anordnung hergestellt und optimiert werden.

Die vorliegende Fallstudie erlaubt die Gegenüberstellung von drei Reaktor-Anordnungen zur Kombination der Reaktionen FT und CO-SH bei gleichen Katalysatormassen, Eintrittsbedingungen und angenommener idealer Isothermie. Diese Diskussion zeigt lediglich prinzipielle Unterschiede der betrachteten Anordnungen. Das Ergebnis kann nicht verallgemeinert werden, weil wichtige technische Aspekte wie z. B. der Energiebedarf oder die Komplexität der Apparate nicht im Betracht gezogen werden. Außerdem muss eine Optimierung hinsichtlich der Gestaltung und der Betriebsweise für jede einzelne Reaktor-Anordnung erfolgen, was zu geänderten Schlussfolgerungen führen kann.

## 7 Schlussfolgerungen und Ausblick

### 7.1 Schlussfolgerungen

Die durchgeführten Untersuchungen haben verschiedene grundlegende Aspekte für die Situation aufgezeigt, wenn zur Umsetzung CO-reicher Synthesegase ein Co- und ein Cu-Katalysator in einem einzigen Reaktor kombiniert werden. Das am Co-Katalysator durch Fischer-Tropsch (FT)-Reaktion erzeugte H<sub>2</sub>O kann am Cu in-situ zur H<sub>2</sub>-Erzeugung durch CO-Shift (SH)-Reaktion weiterreagieren. Dabei treten folgende positive bzw. negative Nebeneffekte auf:

- + Maximierung des Kettenwachstums durch Einstellung niedriger lokaler H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisse,
- + Hydrierung primärer FT-Produkte am Cu-Katalysator möglich,
  
- Verlangsamung der CO-SH-Reaktion in Anwesenheit von FT-Produkten, verursacht wahrscheinlich durch Stofftransporthemmung in flüssigen FT-Kohlenwasserstoffen und/oder konkurrierende Sorption an Aktivzentren,
- Deaktivierung der beiden Katalysatoren Co und Cu wahrscheinlich durch atomare Wanderung, wenn sich die Aktivpartikel in einer Schüttung in direktem Kontakt (Berührung) befinden.

In einzelnen können die nachfolgend beschriebenen Schlussfolgerungen gezogen werden.

#### CO-Shift in Anwesenheit von FT-Produkten – Schichtanordnung

- Der Cu-Katalysator zeigt eine geringere SH-Aktivität, wenn flüssige FT-Produkte anwesend sind. Eine rechnerische Abschätzung der Anteile von Gas und Flüssigkeit im Reaktor ergibt, dass die Poren des Cu-SH-Katalysators mit flüssigen FT-Kohlenwasserstoffen gefüllt sind. Zusätzlich werden die 1-Alkene C<sub>2-15</sub> am Cu-Katalysator hydriert.
- Verglichen mit der SH-Reaktion mit Cu separat bewirkt die Anwesenheit von FT-Produkten einen stärkeren Einfluss der Temperatur auf die SH-Reaktion. Dies wird mit einem Vergleich der ermittelten effektiven Formalkinetik verdeutlicht. In einer Schichtanordnung der Katalysatoren Co und Cu beeinflusst die Temperatur, neben der eigentlichen Kinetik, den Anteil der flüssigen Kohlenwasserstoffe. Auch die Stoff- und die Fließeigenschaften der flüssigen FT-Kohlenwasserstoffe werden dabei unterschiedlich stark von der Temperatur beeinflusst. Dadurch könnte

der Einfluss der Temperatur auf die effektive Geschwindigkeit der SH-Reaktion unter FT-Bedingungen stärker sein als bei der SH-Reaktion mit Cu separat.

- Trotz der Verlangsamung der SH-Aktivität in Anwesenheit von FT-Produkten zeigt der Cu-Katalysator eine ausreichend hohe SH-Aktivität zur in-situ H<sub>2</sub>-Erzeugung. Die FT-Synthese mit einer Kombination der Katalysatoren Co und Cu in einer Zweischichtanordnung ermöglicht eine Erhöhung des CO-Umsatzes, verglichen mit der Synthese mit Co separat ausgehend von einem CO-reichen Synthesegas mit einem H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis von 1.

### **Gegenseitige Beeinflussung von Co und Cu – Physikalische Mischung**

- Die Anordnung der Katalysatoren Co und Cu in einer physikalischen Mischung (PM) zeigen generell niedrigere Aktivitäten der beiden Katalysatoren, verglichen mit den Experimenten ohne Berührung der Katalysatorpartikel. Ein möglicher Lösungsweg zur Vermeidung dieser Aktivitätsverluste könnte in einer räumlichen Trennung der beiden Katalysatoren liegen, z. B. durch eine gasdurchlässige Membran (s. u. mikrostrukturierter Membranreaktor). Damit könnte den hohen Rohstoffpreise der Metalle Co und Cu Rechnung getragen werden.
- Die FT-Messungen in PM-Anordnung weisen einen erhöhten Anteil an Alkanen auf, weil die am Co-Katalysator durch die FT-Reaktion gebildeten 1-Alkene am Cu-Katalysator weiterhydriert werden. Wie die SH-Aktivität ist auch die Hydrieraktivität des Cu-Katalysators durch die Berührung der beiden Aktivmetalle Co und Cu in einer PM-Anordnung im Festbettreaktor beeinträchtigt.

### **Vergleich Co + Cu und Fe für die Umsetzung CO-reicher Synthesegase**

- Ein Vergleich der effektiven Formalkinetik der Reaktionen FT und SH zeigt, dass die beiden Reaktionen mit der Kombination der Katalysatoren Co und Cu schneller als mit dem Fe-Katalysator ablaufen. Dies bedeutet, dass die FT-Synthese ausgehend von CO-reichen Synthesegasen mit dieser Kombination in kleineren Reaktoren stattfinden kann.
- Im typischen Temperaturbereich der Co-basierten FT-Synthese führt die Kombination zu einem Produkt aus langkettigen Kohlenwasserstoffen mit einem hohen Anteil an Alkanen. Dies ist für die Gestaltung der

Produktaufbereitung zur Herstellung von Mitteldestillat-Produkten von Bedeutung.

- Anders als bei der Co-basierten Synthese erlaubt die Produktverteilung bei der Synthese mit Fe-Katalysator größere betriebsbedingte Temperaturschwankungen ohne wesentliche Änderungen der Produktqualität. Außerdem ist der günstigere Rohstoffpreis von Fe ein Vorteil der Fe-basierten FT-Synthese.

### **Dreischichtreaktor und mikrostrukturierter Membranreaktor**

Die rechnerische Fallstudie von Dreischichtreaktor und mikrostrukturiertem Membranreaktor erlaubt den Vergleich dieser alternativen Reaktorkonzepte zur konventionellen Serien-Anordnung der Reaktoren FT und SH.

- Die zwei alternativen Reaktorkonzepte stellen unterschiedliche Ansätze dar, um die FT-Synthese ausgehend von CO-reichen Synthesegasen mit einem höheren CO-Umsatz zu ermöglichen. Von Vorteil ist in beiden Fällen die Kombination der Katalysatoren Co und Cu ohne die gegenseitige Beeinflussung der beiden Aktivmetalle. Außerdem kann durch Einsparung von Wasserdampf, Wärmetauscher und Abscheider der Energiebedarf des FT-Prozesses gesenkt werden.
- Der Dreischichtreaktor zeichnet sich durch eine gute Kohlenstoffausnutzung mit einer hohen Selektivität zu den FT-Produkten aus. Die Modellierung der Produktverteilung ergibt eine hohe Kettenwachstumswahrscheinlichkeit, d. h. einen hohen Anteil der längerkettigen Kohlenwasserstoffe  $C_{5+}$ . Aufgrund der unterschiedlichen Reduktionstemperaturen der Katalysatoren Co und Cu lässt sich dieses Reaktorkonzept womöglich in einer Anordnung von drei Reaktoren in Serie besser realisieren. Dies bedeutet allerdings einen Reaktor mehr zu betreiben als die konventionelle Serien-Anordnung der Reaktoren FT und SH.
- Der mikrostrukturierte Membranreaktor ermöglicht die Erzielung von einem höheren CO-Umsatz verglichen mit dem Dreischichtreaktor. Dies liegt vor allem an der hohen SH-Aktivität ohne Beeinträchtigung durch die flüssigen FT-Produkte. Diese Reaktor-Anordnung weist eine Produktverteilung mit einem höheren Anteil an den längerkettigen FT-Produkten  $C_{5+}$  auf als die konventionelle Anordnung, begründet in den insgesamt niedrigeren  $H_2/CO$ -Verhältnissen im mikrostrukturierten Membranreaktor. Außerdem kann die Deaktivierung der Katalysatoren mit einer unter FT-Bedingungen stabilen Membran unterdrückt werden.



## 7.2 Ausblick

- Die Messergebnisse der Kombination der Katalysatoren Co und Cu in einer physikalischen Mischung zeigen eine Abnahme der Aktivität der Reaktionen FT und SH. Eine ausführliche Charakterisierung der Katalysatoren in einer physikalischen Mischung unter FT-Bedingungen kann wichtige Hinweise über die Veränderung der Katalysatoren geben. Dazu könnten FT-Messungen mit modernen in-situ Messmethoden durchgeführt werden (z. B. in-situ XRD-Charakterisierung).
- Die mathematische Modellierung der Produktverteilung gelingt im vorliegenden Fall mit den Selektivitätskonstanten aus der Literatur. Durch eine Anpassung dieser Konstanten an die experimentelle Produktverteilung könnten die Beschreibung der FT-Selektivität verbessert werden. Ergänzende FT-Messungen in einem gradientenfreien Reaktor könnten hier eine besser definierte Datenbasis liefern.
- Labor-Experimente im mikrostrukturierten Reaktor mit und ohne eine integrierte Membran sowie im Dreischichtreaktor könnten zur Überprüfung der Rechenergebnisse der Fallstudie durchgeführt werden. Die Entwicklung des mikrostrukturierten Membranreaktors für die beschriebene Anwendung erscheint nach den hier erzielten Ergebnissen als erfolgversprechend. Schließlich könnten die verwendeten 1-dimensionalen Reaktormodelle zur ausführlicheren Beschreibung des Stofftransports in den Schüttungen unter Berücksichtigung der Diffusion erweitert werden.

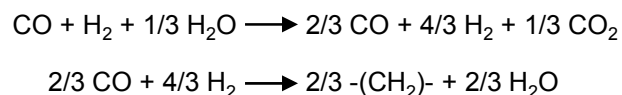
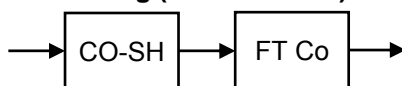
## 8 Zusammenfassung

### Einleitung und Zielsetzung der Arbeit

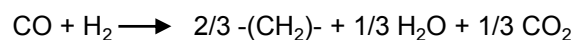
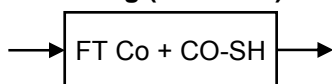
Flüssige Kraftstoffe aus Biomasse können technisch erprobte und CO<sub>2</sub>-neutrale Alternativen zur Substitution erdölbasierter Kraftstoffe bieten und erlauben die Nutzung der bestehenden Verteilungsinfrastruktur. Bioethanol und Biodiesel werden heute erdölbasierten Kraftstoffsorten mit begrenztem Anteil zugemischt. Höhere Zumischungsanteile sind bei Einsatz von synthetischen Kraftstoffen aus Lignocellulose-Biomasse erzielbar. Die Herstellung synthetischer Kraftstoffe erfolgt mit der Fischer-Tropsch (FT)-Synthese ausgehend von Synthesegas, welches aus verschiedenen organischen Rohstoffen erzeugt werden kann.

Die Vergasung von festen Rohstoffen liefert i. A. ein CO-reiches Synthesegas mit einem für die FT-Reaktion unterstöchiometrischen H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis kleiner als 2, welches für die Co-basierte Synthese mit ihrer günstigen Aktivität und Selektivität erhöht werden muss. Dies geschieht heute mithilfe der CO-Konvertierung, auch CO-Shift (CO-SH) genannt, vor der eigentlichen Synthese entsprechend Abbildung 8.1. Eine Kombination des FT-Katalysators Co mit einem CO-SH-Katalysator in einem einzigen Reaktor kann durch die Einsparung des SH-Reaktors für die Synthese von wirtschaftlichem Vorteil sein. Außerdem könnte dabei eine kontrollierte in-situ Erzeugung von H<sub>2</sub> die Selektivität der kraftstoffrelevanten Produkte positiv beeinflussen.

#### I - zweistufig (konventionell)



#### II - einstufig (alternativ)

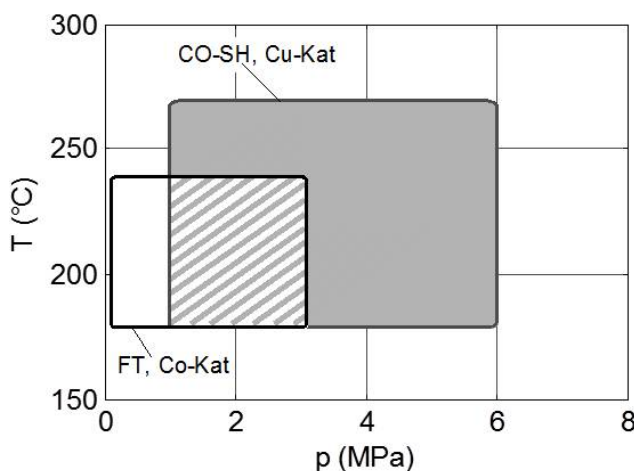


**Abbildung 8.1:** Möglichkeiten zur Einstellung des H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses für die Co-basierte FT-Synthese ausgehend von CO-reichem Synthesegas (H<sub>2</sub>/CO = 1) und entsprechende Brutto-Reaktionsgleichungen

Ziel der Arbeit war es, Möglichkeiten zur Kombination des FT-Katalysators Co und des SH-Katalysators Cu in einem einzigen Reaktor für die FT-Synthese ausgehend von CO-reichem Synthesegas zu untersuchen. Dazu sollte die Stabilität, Aktivität und Selektivität der Katalysatoren durch systematische Variation von Reaktionstemperatur, Eintrittsvolumenstrom, Zusammensetzung der Edukte und Anordnung der Katalysatoren untersucht werden. Basierend auf den Experimenten und Literaturinformationen sollten rechnerischen Fallstudien die Potentiale und Grenzen neuartiger Reaktor-Anordnungen andeuten.

## Bisherige Arbeiten zur Kombination der Katalysatoren Co und Cu

Hinsichtlich der Betriebsbedingungen Temperatur und Druck ergibt sich ein Bereich, bei welchem die zwei Katalysatoren Co und Cu gemeinsam zum Einsatz kommen können (Abbildung 8.2). Verschiedene Literaturstellen berichten über die Kombination dieser beiden Katalysatoren in einer physikalischen Mischung in einem einzigen Reaktor. Diese Kombination kann die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO-reichen Synthesegasen mit hohem CO-Umsatz und hoher Selektivität zu den Produkten  $C_{5+}$  theoretisch ermöglichen. Allerdings wird der Nutzen der physikalischen Mischung der Katalysatoren Co und Cu in der Literatur kontrovers diskutiert.



**Abbildung 8.2:** Typische Druck/Temperatur-Anwendungsbereiche der Katalysatoren Co und Cu für die Reaktionen FT bzw. CO-SH. Schraffierung: gemeinsam einsetzbarer Bereich

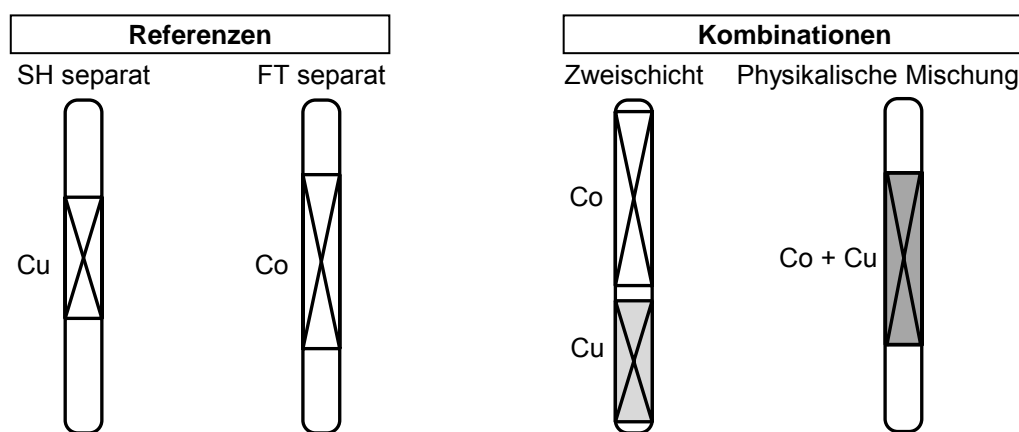
Frühere Untersuchungen mit physikalisch gemischten Katalysatoren Co und Cu in einem Festbettreaktor zeigen einen hohen Umsatz und eine hohe Selektivität zu den FT-Produkten  $C_{5+}$  (Post und Sie 1985). Auch Tominaga et al. 1987 erreichen mit einer ähnlichen Anordnung hohe Selektivität zu den FT-Produkten  $C_{5+}$ . In einem Slurry-Reaktor zeigen die physikalisch gemischten Katalysatoren Co und Cu eine gute Stabilität. Dabei ist die Aktivität des Co-Katalysators vergleichbar mit der Aktivität bei

Versuchen mit separatem Co-Katalysator (Chanenchuk et al. 1991). Neuere Untersuchungen zur physikalischen Mischung der beiden Katalysatoren zeigen hingegen eine Abnahme der Ausbeute an Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit des Cu-Katalysators (Lualdi et al. 2011). Lillebø et al. 2013 vermuten einen (Teil-) Verlust der FT-Aktivität des Co-Katalysators durch die Berührung mit dem Cu-Katalysator in der physikalischen Mischung.

## Vorgehensweise und Methoden

Für die Durchführung der Versuche stand ein Festbettreaktor im Labormaßstab zur Verfügung. Die Aktivschüttung bestand aus Katalysatorpartikeln verdünnt mit SiC-Partikeln zur Einstellung von nahezu isothermen Bedingungen. Durch die Verwendung von Partikeln der Größen 100 bis 160  $\mu\text{m}$  war der Einfluss der Porendiffusion vernachlässigbar. Die Untersuchungen der Reaktionen FT und SH wurden exemplarisch mit den Katalysatoren Co/Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw. Cu/Zn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  durchgeführt. Die Versuche erfolgten entsprechend Abbildung 8.3 in verschie-

denen Schüttungsanordnungen der Katalysatoren Co und Cu: Anordnungen mit einer einzigen Katalysatorart, die Zweischicht (ZS)-Anordnung und die Anordnung in physikalischer Mischung (PM). Die Anordnungen mit einer Katalysatorart dienten als Referenz und wurden als „separat“ bezeichnet. Die ZS-Anordnung, mit der Co-Schüttung vor der Cu-Schüttung, diente der Untersuchung der CO-SH-Reaktion in Anwesenheit von unterschiedlich langen Kohlenwasserstoff-Molekülen in der Gas- und Flüssigphase. Bei der PM-Anordnung wurden die Katalysatoren Co und Cu zu einer nahezu homogenen Aktivschüttung gemischt. Dabei sollten die Reaktionen FT und CO-SH gleichzeitig ablaufen. Die Analyse des Produktgases erfolgte im stationären Betriebszustand mit geeigneten gaschromatographischen Methoden.



**Abbildung 8.3:** Vereinfachte Darstellung der verwendeten Schüttungsanordnungen mit den Katalysatoren Co und Cu, Schüttung mit Cu-Katalysator kürzer wegen geringerer Katalysatormenge

Der integrale Festbettreaktor wurde als idealer Pfropfströmungsreaktor unter Verwendung von Reaktionsgeschwindigkeitsansätzen aus der Literatur mathematisch modelliert. Für die Reaktionen FT und CO-SH wurden die Ansätze von Yates und Satterfield 1991 bzw. Moe 1962 verwendet. Die Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erfolgte numerisch mittels nichtlinearer Minimierung der Fehlerquadratsumme. Dazu wurden die modellierten Daten an die experimentellen iterativ angepasst. Die Modellierung der Produktverteilung erfolgte mit dem Ansatz von Vervloet et al. 2012.

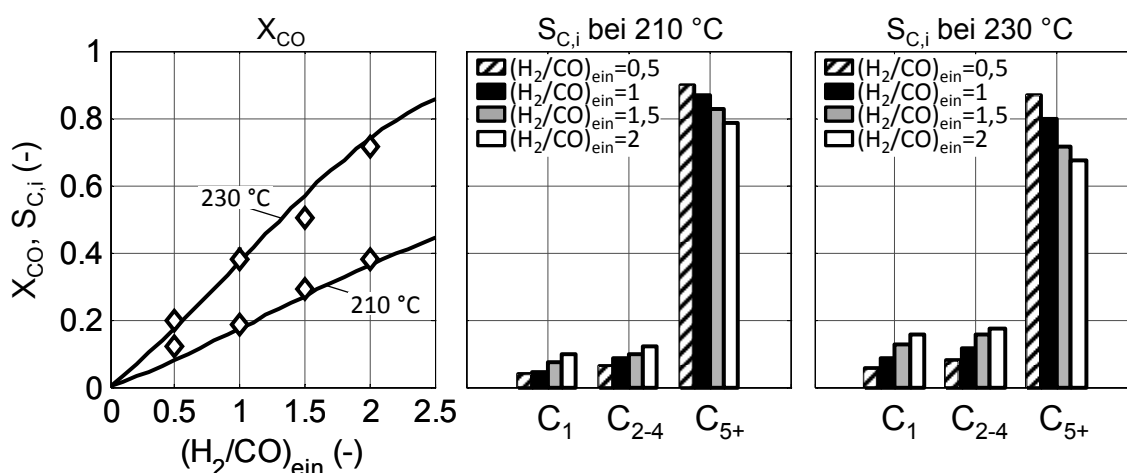
### CO-Shift-Referenzanordnung mit dem Katalysator Cu separat

Bei einem unterstöchiometrischen  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ -Eintrittsverhältnis von 0,8 bleibt der verwendete Cu-Katalysator bei einer Versuchszeit bis zu 310 Stunden stabil mit einer hohen  $\text{CO}_2$ -Selektivität von nahe 100 %. Höhere  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ -Eintrittsverhältnisse, Temperaturen und mod. Verweilzeiten bewirken eine Erhöhung der  $\text{CO}_2$ -Ausbeute. Die gemessenen  $\text{CO}_2$ -Ausbeuten deuten auf eine kinetisch kontrollierte CO-SH-Reaktion hin. Die hier ermittelten Parameterwerte zur Formalkinetik zeigen eine gute Beschreibung der Messergebnisse bei den

eingestellten Reaktionsbedingungen. Die berechnete effektive Aktivierungsenergie von 53 kJ/mol liegt im Bereich der Literaturwerte.

### Fischer-Tropsch-Referenzanordnung mit dem Katalysator Co separat

Höhere Temperaturen und  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnisse bewirken eine Erhöhung des CO-Umsatzes und eine Verschiebung der Produktverteilung zu den kürzerkettigen FT-Produkten  $C_1$  und  $C_{2-4}$  (Abbildung 8.4). Die mod. Verweilzeit zeigt einen Einfluss auf den Umsatz, aber nicht auf die Produktverteilung. Der verwendete Co-Katalysator bleibt bei understöchiometrischem und konstant gehaltenem  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis von mindestens 1 stabil und zeigt eine nahezu gleich bleibende FT-Aktivität nach 350 Betriebsstunden. Die auf dem CO-Umsatz basierte Formalkinetik beschreibt die FT-Synthese mit guter Genauigkeit im untersuchten Bereich von Temperatur,  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis und mod. Verweilzeit. Eine Abschätzung des Stofftransporteinflusses zeigt, dass eine Limitierung durch Porendiffusion vernachlässigt werden kann.



**Abbildung 8.4:** Gemessener Einfluss der Temperatur und des  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnisses auf CO-Umsatz  $X_{CO}$  und Produktverteilung als Kohlenstoffselektivität  $S_{C,i}$ . Co separat, Kurven: Modellergebnisse,  $\tau_{mod,Co-Kat} = 1000 \text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

### Anordnungen von Co und Cu in Kombinationen

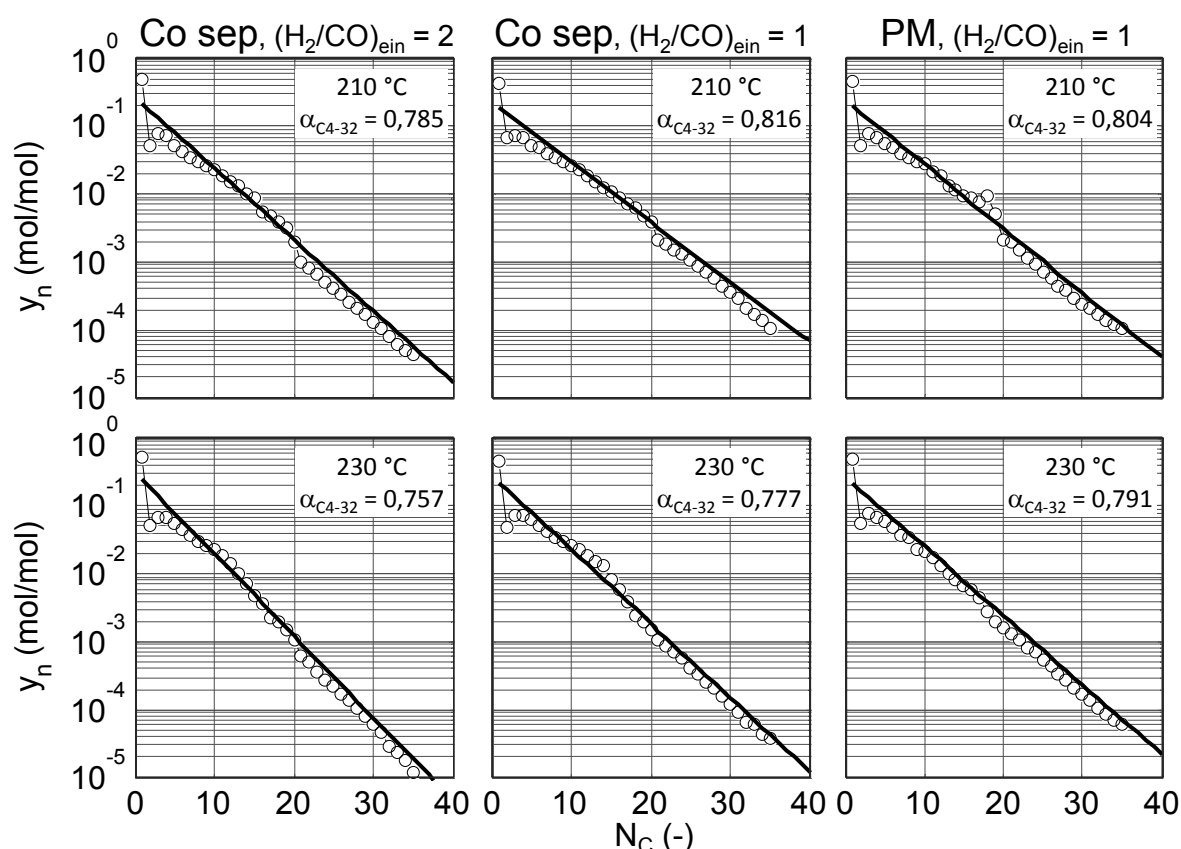
Bei Versuchen in ZS-Anordnung zeigt der Cu-Katalysator in der Aktivierungsphase eine deutliche Abnahme der SH-Aktivität. Erklärungen dafür können die am Co-Katalysator gebildeten FT-Produkte liefern, welche Teile der Aktivzentren des Cu-SH-Katalysators belegen und/oder die anfangs trockenen Poren des Cu-Katalysators mit der Betriebsdauer langsam füllen. Nach der Aktivierungsphase bleibt der Cu-Katalysator nahezu stabil unter FT-Bedingungen. Der Cu-Katalysator hat keinen Einfluss auf die Produktverteilung

der FT-Kohlenwasserstoffe und bewirkt lediglich eine Erhöhung des Anteils an den Alkanen gegenüber den Alkenen (durch Hydrierung).

Bei Versuchen in PM-Anordnung ergeben die gemessenen Größen CO-Umsatz sowie Ausbeuten von  $-(\text{CH}_2)-$  und  $\text{CO}_2$  ein typisches Profil für die parallele Umsetzung des Eduktes CO durch zwei Reaktionen, wobei der Reaktionspartner der CO-SH-Reaktion  $\text{H}_2\text{O}$  zunächst in der FT-Reaktion gebildet werden muss. Die hier gemessenen Ausbeuten von  $-(\text{CH}_2)-$  und  $\text{CO}_2$  sowie der CO-Umsatz sind bei sonst gleichen Eintrittsbedingungen deutlich niedriger als bei Versuchen mit Co separat oder bei der ZS-Anordnung. Diese geringeren Ausbeuten und der niedrigere CO-Umsatz lassen einen Einfluss der PM-Anordnung durch die Berührung der Katalysatoren Co und Cu vermuten.

### Vergleich der Versuchsanordnungen

Die gemessene Kohlenwasserstoff-Produktverteilung bei den FT-Versuchen lassen sich mit der Annahme des ASF-Modells gut beschreiben (Abbildung 8.5).

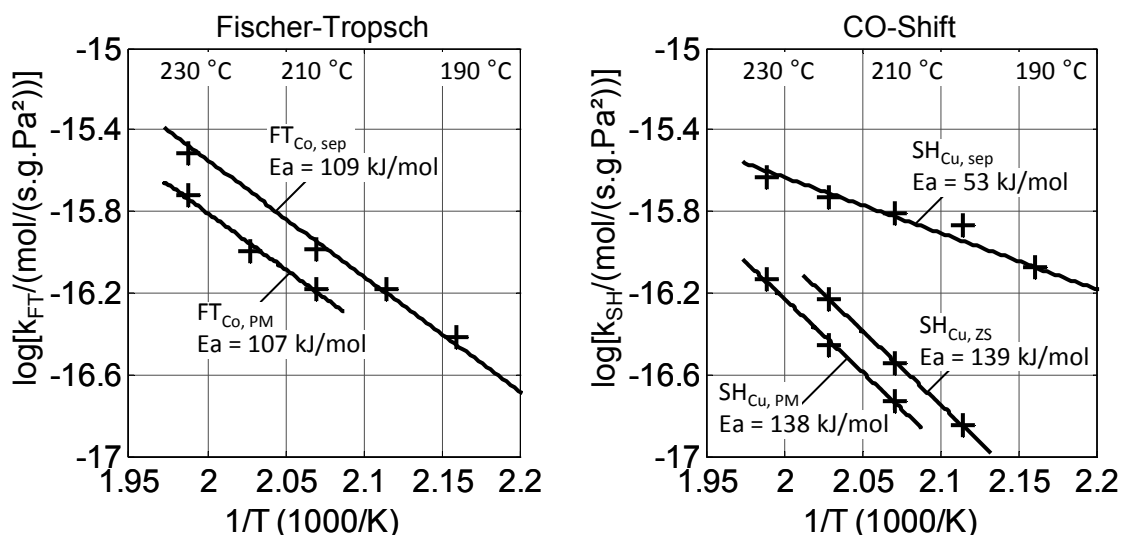


**Abbildung 8.5:** Produktverteilung als ASF-Diagramme bei FT-Messungen mit Co separat und mit Co+Cu in PM-Anordnung. Geraden mit ASF-Modell durch lineare Regression berechnet, Messergebnisse als Symbole,  $\tau_{\text{mod,Co-Kat}} = 1000 \text{ kg s/m}^3$ , PM:  $m_{\text{Co-Kat}}/m_{\text{Cu-Kat}} = 1/2$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

Höhere Temperaturen und ein hohes  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Eintrittsverhältnis von 2 führen zu einer Abnahme der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$ . Die hier ermittelten

$\alpha$ -Werte liegen in der PM-Anordnung näher an dem (höheren)  $\alpha$ -Wert in der Anordnung mit Co separat bei einem  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis von 1. Dieser Effekt mit höheren Selektivitäten an  $C_{5+}$  stellt einen Vorteil der PM-Anordnung dar gegenüber der konventionellen 2-stufigen Anordnung, wo die FT-Synthese mit dem höheren  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis von 2 betrieben wird. Eine genauere Diskussion dieses Einflusses der PM-Anordnung auf  $\alpha$  ist schwierig, weil die Messungenauigkeit in dem verwendeten Integralreaktor relativ groß ist. Abhilfe schafft das Reaktormodell zur FT-Reaktion mit Beschreibung der Produktverteilung. Dieses zeigt eine geringfügige Abnahme des  $\alpha$ -Werts in der PM-Anordnung gegenüber Co separat bei einem  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis von 1, weil die in-situ CO-SH-Reaktion eine Erhöhung des lokalen  $H_2/CO$ -Verhältnisses bewirkt. Dieser Effekt führt zu niedrigeren  $\alpha$ -Werten.

Ein Vergleich der ermittelten effektiven Geschwindigkeitskonstanten ist in Abbildung 8.6 dargestellt. Die Reaktionen FT und SH in den Anordnungen mit separaten Katalysatoren Co bzw. Cu laufen am schnellsten ab. Die Cu-basierte SH-Reaktion in der ZS-Anordnung ist deutlich langsamer als in der Anordnung mit Cu separat, weil die FT-Produkte die Reaktion verlangsamen. Dies kann mit der konkurrierenden Weiterhydrierung der Alkene an Cu und dem zusätzlichen Stofftransportwiderstand durch die Anwesenheit von flüssigen Kohlenwasserstoffen in den Cu-Katalysatorporen erklärt werden.



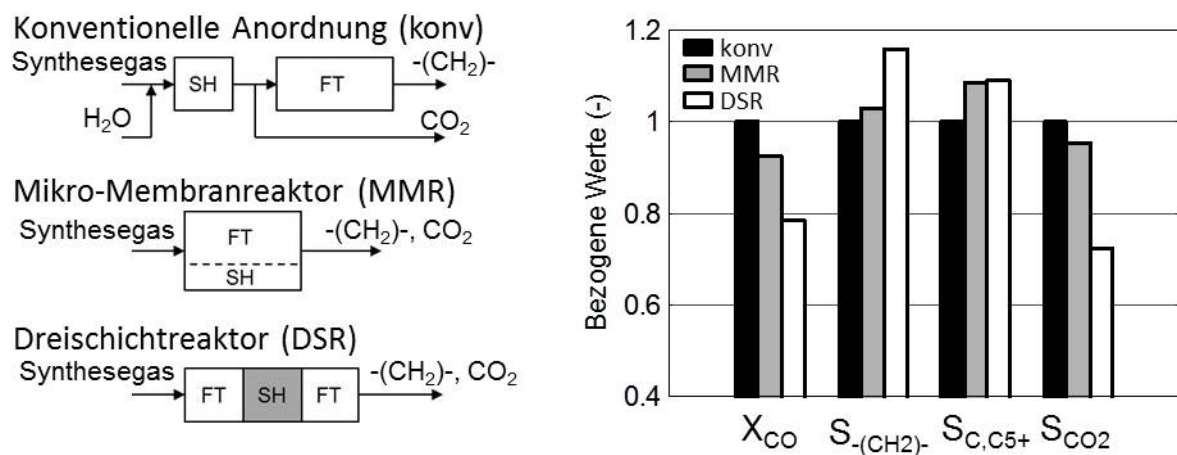
**Abbildung 8.6:** Ermittelte effektive Geschwindigkeitskonstante der Reaktionen Fischer-Tropsch und CO-Shift mit den Katalysatoren Co bzw. Cu in verschiedenen Schüttungsanordnungen

Die effektiven Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen FT und CO-SH sind in der PM-Anordnung um einen Faktor von ca. 1,7 geringer als in den Anordnungen Co separat und ZS, beide ohne Berührung der Katalysatorpartikel. Dabei bleiben die Aktivierungsenergien der Reaktionen FT und CO-SH

hingegen nahezu unabhängig von der Schüttungsanordnung. Basierend auf Literaturkenntnissen kann auf eine Verkleinerung der Anzahl der verfügbaren Aktivzentren aufgrund der Berührung der Katalysatoren Co und Cu geschlossen werden. Außerdem zeigen Katalysatormessungen zur Elementverteilung nach Versuchen mit der PM-Anordnung, dass kleine Mengen von Cu und Zn gewandert sind und die Co-Katalysatorpartikel umranden. Dies kann die geringere Aktivität der Katalysatoren Co und Cu in PM-Anordnung erklären.

## Rechnerische Fallstudien

Die Kombination der Reaktionen FT und CO-SH geschieht heute konventionell durch eine Serien-Anordnung von separatem SH-Reaktor vor einem FT-Reaktor (s. Abbildung 8.1 oben). Nach den Ergebnissen der eigenen Untersuchungen könnten ein Dreischichtreaktor oder ein mikrostrukturierte Membranreaktor die Kombination der beiden Reaktionen in einem einzigen technischen Reaktor ermöglichen. Abbildung 8.7 zeigt vereinfacht die drei Reaktor-Anordnungen und Rechenergebnisse einer groben Gegenüberstellung auf der Basis ausgewählter Vergleichskriterien.



**Abbildung 8.7:** Fallrechnungen bei gleich gewählten Reaktionsbedingungen ( $T$ ,  $p$ ,  $\tau_{mod,Co-Kat}$ , und  $m_{Co-Kat}/m_{Cu-Kat}$ ) für drei Reaktor-Anordnungen und die entsprechenden Ergebnisse bezogen auf der konv. Anordnung

Von allen drei rechnerisch untersuchten Reaktorkonzepten zeigt die konventionelle Anordnung den höchsten CO-Umsatz aufgrund der hohen SH-Aktivität und eines stöchiometrisch nahen  $H_2/CO$ -Verhältnis von 2 im FT-Reaktor. Das hohe  $H_2/CO$ -Verhältnis führt allerdings zu der niedrigsten Selektivität zu den gewünschten FT-Produkten  $C_{5+}$ .

Der Dreischichtreaktor ergibt dabei den niedrigsten CO-Umsatz, weil die SH-Aktivität des Cu-Katalysators in Anwesenheit der FT-Produkte geringer ist und das  $H_2/CO$ -Verhältnis entlang der beiden Co-Schüttungen sehr niedrig bleibt.



Ein Vorteil des Dreischichtreaktors ist, dass die Selektivität zu den FT-Produkten am höchsten ist. Die Produktverteilung besteht dabei fast ausschließlich aus den Kohlenwasserstoffen  $C_{5+}$ , entsprechend der Korrelation von Vervloet et al. 2012.

Der mikrostrukturierte Membranreaktor zeigt gleichzeitig einen relativ hohen CO-Umsatz und eine hohe Selektivität zu den Kohlenwasserstoffen  $C_{5+}$ . Unter den betrachteten Bedingungen stellt der mikrostrukturierte Membranreaktor damit einen Kompromiss zwischen hoher Aktivität und hoher Selektivität zu den Zielprodukten  $C_{5+}$  dar.

### **Schlussfolgerungen und Ausblick**

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die FT-Synthese ausgehend von CO-reichem Synthesegas mit einer Kombination der Katalysatoren Co und Cu in einem einzigen Reaktor prinzipiell möglich ist. Das an Co durch FT-Reaktion erzeugte  $H_2O$  kann an Cu durch SH-Reaktion zur in-situ Erzeugung von  $H_2$  weiterreagieren. Die Kombination der beiden Katalysatoren ermöglicht die Erhöhung der Selektivität zu den FT-Produkten  $C_{5+}$  durch niedrigere lokale  $H_2/CO$ -Verhältnisse. Allerdings wird die Aktivität von Cu durch die Anwesenheit von FT-Produkten verringert. Dies ist wahrscheinlich ein Einfluss der flüssigen FT-Kohlenwasserstoffe in den Katalysatorporen und der konkurrierenden Sorption an Aktivzentren des Cu-Katalysators.

Eine mögliche Beeinträchtigung der Aktivität durch die Berührung der Katalysatoren Co und Cu kann mit der Entwicklung von neuen Reaktor-Anordnungen vermieden werden. Die durchgeführten Reaktorberechnungen zeigen, dass die Anordnung im Dreischichtreaktor oder im mikrostrukturierten Membranreaktor einen hohen CO-Umsatz mit hoher Selektivität zu den FT-Produkten  $C_{5+}$  ermöglichen könnten. Dabei zeigt der mikrostrukturierte Membranreaktor vielversprechende Ergebnisse für die Co-basierte FT-Synthese mit einem CO-reichen Synthesegas.

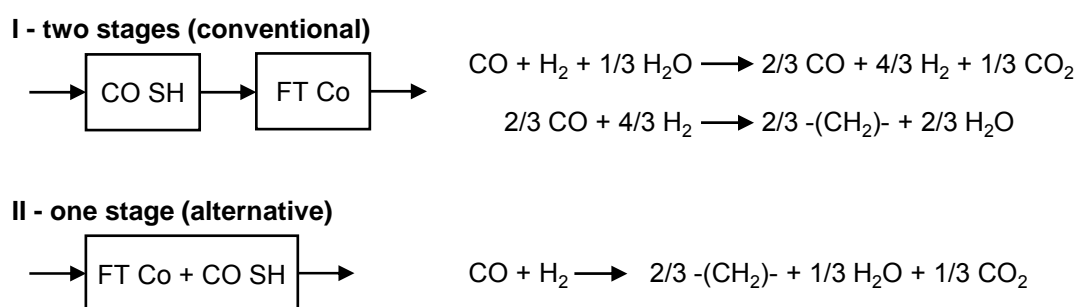
Für ein besseres Verständnis des gemessenen Einflusses der Anordnung in physikalischer Mischung könnten ergänzende Versuchen mit ausführlicher Charakterisierung der Katalysatoren unter FT-Bedingungen durchgeführt werden. Außerdem wäre die Durchführung von Labor-Experimenten im Dreischichtreaktor und im mikrostrukturierten Membranreaktor zur Überprüfung der Rechenergebnisse der Fallstudie wünschenswert. Des Weiteren sollte die Reaktormodellierung für die Beschreibung des mikrostrukturierten Membranreaktors weiterentwickelt werden.

## 9 Summary

### Introduction and objectives of the work

Liquid fuels from biomass are a CO<sub>2</sub>-neutral alternative for the sustainable substitution of petroleum and they could be easily handled in the existing fuels logistics and facilities. The substitution of petroleum-derived fuel with bioethanol and biodiesel as blending materials occurs until a limited amount, regarding the conventional fuel requirements. Higher amounts of blending material are possible with synthetic fuel synthesized e. g. via Fischer-Tropsch (FT) synthesis from synthesis gas (mixture of H<sub>2</sub> and CO). The needed synthesis gas is generated through thermo-chemical processes from natural gas or from the solid feedstocks lignocellulosic biomass or coal.

The Co-based FT synthesis, which is attractive due to its activity and selectivity, requires a stoichiometric ratio H<sub>2</sub>/CO of around 2. The synthesis gas obtained from the gasification of biomass is generally CO-rich with a ratio H<sub>2</sub>/CO clearly lower than 2. The mixture needs to be adjusted to be used in the Co-based FT synthesis and converted to synthetic hydrocarbons. The adjustment of the ratio H<sub>2</sub>/CO occurs usually in a separate CO shift (SH) unit preceding the FT synthesis (see Figure 9.1). A combination of the Co-based FT catalyst and the Cu-based SH catalyst in a single reactor can allow an in-situ adjustment of ratio H<sub>2</sub>/CO and simplify the synthetic fuel production by the avoidance of a SH unit. Furthermore, the use of synthesis gas with high CO partial pressure can positively affect the selectivity of the fuel-related products C<sub>5+</sub>.



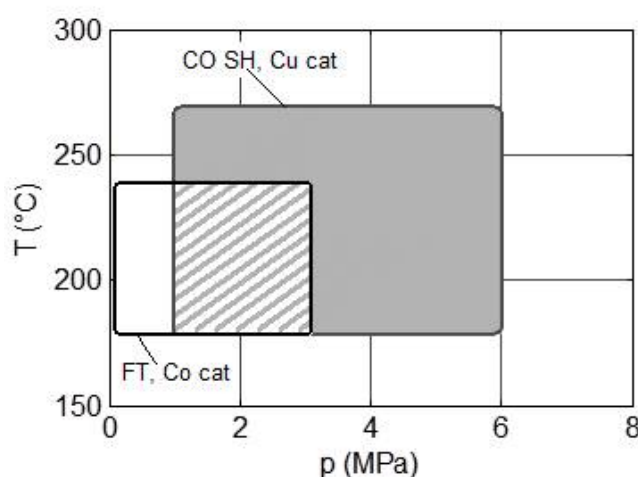
**Figure 9.1:** Two options for the adjustment of the ratio H<sub>2</sub>/CO for the Co-based FT synthesis using CO-rich synthesis gas (H<sub>2</sub>/CO = 1) and the corresponding chemical reaction equations

The aim of this work was to evaluate the possible combinations of the Co-based FT catalyst and the Cu-based SH catalyst in a single reactor, for the FT synthesis using a CO-rich synthesis gas. The key questions were to investigate experimentally the effect of the reaction conditions (temperature, feed gas

composition and inlet flow) and catalyst configurations on the reactor performance. In addition, case studies based on mathematical reactor modelling were used to estimate the potential of novel reactor configurations.

### Previous work on the combination of Co and Cu catalysts

The Co-based FT catalyst and the Cu-based SH catalyst are commercially applied at similar process conditions, regarding the temperature and the pressure (see Figure 9.2). A combination of both catalysts in a single reactor in a physical mixture is reported by different authors. The idea of the combination is to give the Co-based FT synthesis the function of in-situ  $H_2$  production for the conversion of CO-rich synthesis gas. In this way, a high conversion level and a high selectivity of the long chain FT products  $C_{5+}$  could be theoretically achieved. However experimental results from literature show that the combination of both catalysts, Co and Cu, in a physical mixture is not always advantageous.



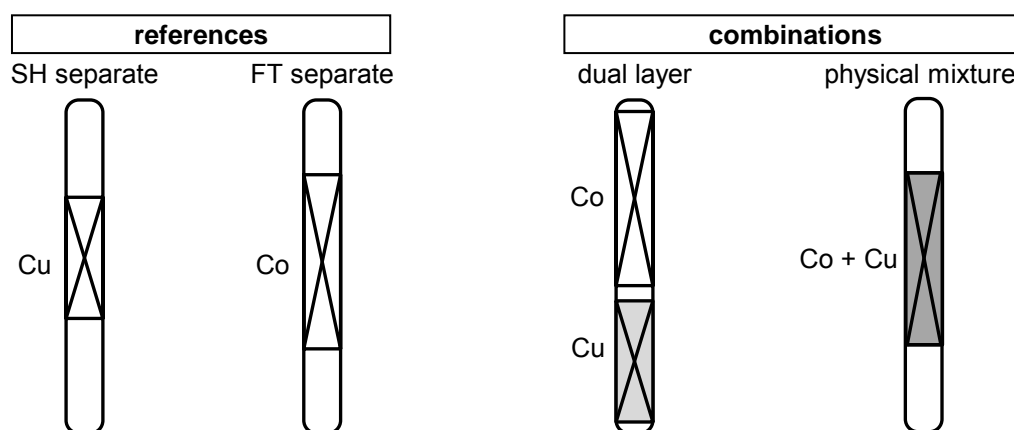
**Figure 9.2:** Typical ranges of pressure and temperature for the Co-based FT synthesis and the Cu-based CO Shift reaction. Hatching: possible shared range

Previous research work focus on the combination of the catalysts Co and Cu in a physically mixed fixed bed configuration. High conversion level and high selectivity of the FT products  $C_{5+}$  are reported (Post and Sie 1985). Tominaga et al. 1987 display the achievement of high selectivity of the FT products  $C_{5+}$  from CO-rich synthesis gas, using the same bed configuration. Experimental work with a physical mixture of a Co-based

FT catalyst and a Cu-based SH catalyst in a slurry reactor show that both catalysts exhibit a steady state activity at levels comparable to the separate catalysts operating alone (Chanenchuk et al. 1991). On the contrary, more recent studies show a systematic decrease of the space time yield of the FT products, when the Co-based FT catalyst is mixed with the Cu-based SH catalyst in a physical mixture (Lualdi et al. 2011). Lillebø et al. 2013 assume that the contact of both catalysts causes a loss of FT activity, which can be expressed as the yield of the FT products.

## Procedure and methods

The experiments were carried out in a lab-scale fixed bed reactor, in which the active bed material was diluted with silica particles to achieve almost isothermal conditions. Small catalyst particles in the range between 100 – 160  $\mu\text{m}$  were chosen to minimize the pore diffusion effect and the pressure drop along the catalyst bed. The typical catalysts  $\text{Co/Pt/Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  were used for the experimental investigations of the FT and SH reactions respectively. The experimental investigations to the combination of Co and Cu were carried out in different catalyst bed configurations, according to Figure 9.3: catalyst alone (separate), dual layer (DL) and physical mixture (PM). The configurations with separate Co and Cu catalyst were used as references. The DL configuration, with the Co bed being placed before the Cu bed, enables the investigation of the SH reaction in presence of FT products in the gas and liquid phases. In the PM configuration, both catalysts were mixed in an almost homogeneous active bed. Thereby the reactions FT and SH are assumed to occur simultaneously on Co and Cu respectively. Analyses of the product gas were performed at steady state using gas chromatography.



**Figure 9.3:** Simplified representation of the used catalytic bed configurations with Co and Cu catalysts. Cu bed shorter because of smaller mass of Cu catalyst

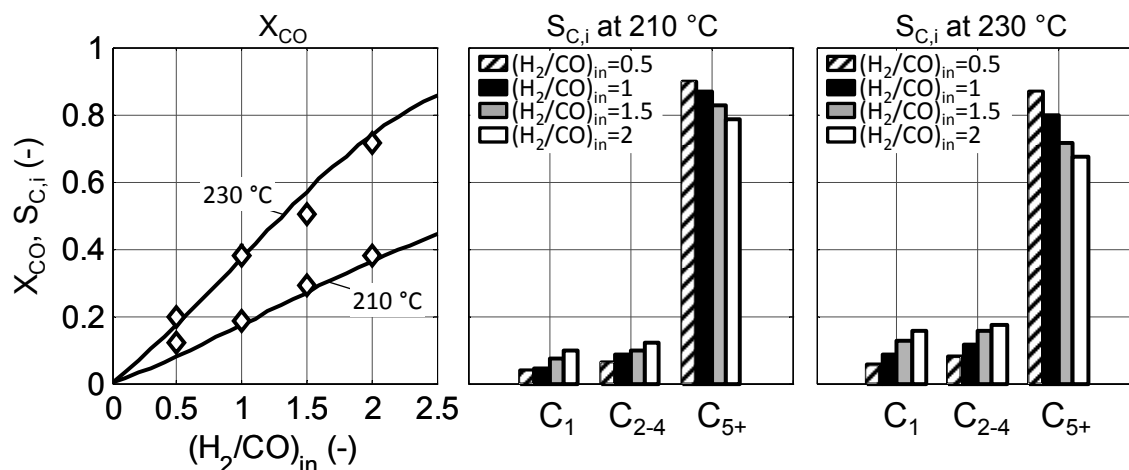
A one dimensional mathematical model of the integral fixed bed reactor was developed assuming a plug flow behavior. The model describes the conversion of CO via both reactions, FT and SH, using the reaction rate expressions of Yates and Satterfield 1991 and Moe 1962 respectively. The determination of the formal kinetic parameters was done using least-square minimization by fitting calculated data to experimental data. The modelling of the hydrocarbon distribution was done using the selectivity model proposed by Vervloet et al. 2012.

### CO shift reaction with Cu-based catalyst separate as reference

The used Cu-based catalyst shows a stable steady-state activity to the CO shift (SH) reaction and a high selectivity to CO<sub>2</sub> of around 100 % for a time on stream of about 310 hours at low feed ratio H<sub>2</sub>O/CO of 0.8. The CO<sub>2</sub> yield increases with the following reaction conditions: feed ratio H<sub>2</sub>O/CO, temperature and modified residence time, as expected. The experimental results indicate that the Cu-based SH reaction is controlled by chemical kinetics and can be described by the determined formal kinetic parameters with a good agreement. The calculated activation energy of 53 kJ/mol is comparable to the literature values.

### Fischer-Tropsch synthesis with Co-based catalyst separate as reference

High temperatures and feed ratios H<sub>2</sub>/CO cause an increase in CO conversion as expected. At the same time, the FT product distribution is shifted from long chain hydrocarbons C<sub>5+</sub> to shorter molecules C<sub>1</sub> and C<sub>2-4</sub>, as shown in Figure 9.4. The modified residence time affects the CO conversion positively but not the product distribution. The used Co-based FT catalyst shows a stable steady-state activity after a time on stream of 350 hours at a substoichiometric and constant low feed ratio H<sub>2</sub>/CO of at least 1. The determined formal kinetic parameters, based on the experimental CO conversion, describe the FT reaction with good agreement at all operating conditions with variation of temperature, feed ratio H<sub>2</sub>/CO and modified residence time. An estimation of the material transport effect indicates that inhibition through pore diffusion can be neglected.



**Figure 9.4:** Measured effect of temperature and feed ratio H<sub>2</sub>/CO on CO conversion  $X_{CO}$  and product distribution as carbon-based selectivity  $S_{C,i}$ . Co separate, curves: calculated with formal kinetic parameters,  $\tau_{mod,Co\ cat} = 1000\text{ kg s/m}^3$  and  $p = 1\text{ MPa}$

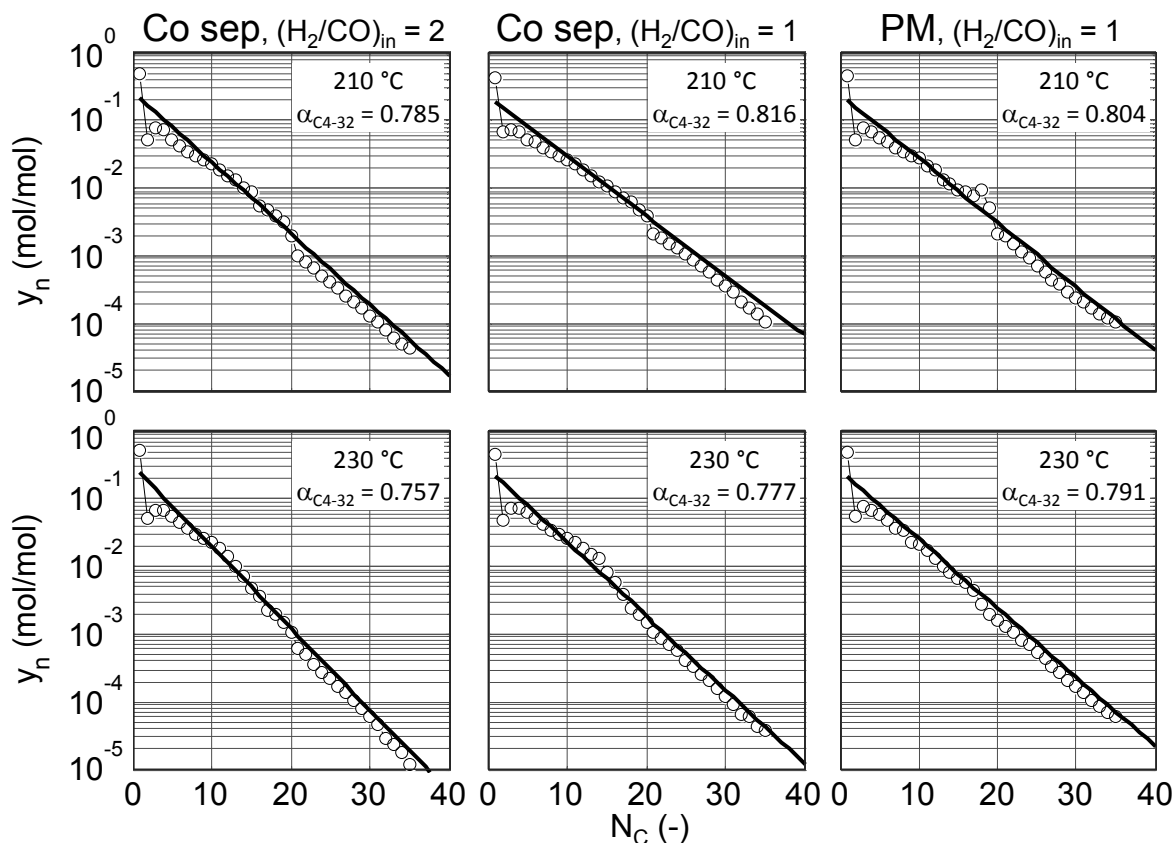
### **Combinations of Co and Cu in fixed bed configurations**

In the case of DL configuration, the SH activity of the Cu-based catalyst decreases clearly in the first 100 hours of the run (activation phase). This is probably an effect of the hydrocarbons which are generated in the Co FT bed above. The FT products are assumed to cover a part of SH active sites and to fill slowly the pores of the Cu-based SH catalyst. Thereafter, the Cu-based catalyst shows an almost steady-state SH activity at FT reaction conditions. The hydrocarbon distribution remains almost unaffected by the Cu SH bed. The Cu catalyst results merely in a higher ratio alkane to alkene (via hydrogenation).

In the case of PM configuration, the measured CO conversion and yields of CO<sub>2</sub> and -(CH<sub>2</sub>)- show the typical behavior of parallel reactions, in which CO is converted via both reactions FT and SH. The particularity here is that the SH reaction partner H<sub>2</sub>O needs first to be generated during the FT reaction. The results of the PM configuration show clearly lower CO conversion and lower yields of CO<sub>2</sub> and -(CH<sub>2</sub>)- than the reference bed configuration Co separate or the DL bed configuration. This seems to be an effect of the contact between both catalysts, Co and Cu, in the PM configuration.

### **Comparison of catalytic bed configurations studied experimentally**

In general, the hydrocarbon distribution in all FT experiments follows the Anderson-Schulz-Flory (ASF) theory with a constant chain growth probability  $\alpha$  and typical deviations at C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> (see ASF diagrams in Figure 9.5). The chain growth probability  $\alpha$  decreases with temperature and feed ratio H<sub>2</sub>/CO. The experimental determined  $\alpha_{C_4-32}$  values with the PM configuration are close to the (higher)  $\alpha_{C_4-32}$  values with Co separate at the same feed ratio H<sub>2</sub>/CO of 1. That means that the combination of Co and Cu in a PM configuration results in higher selectivity to the hydrocarbons C<sub>5+</sub> in comparison to the conventional two-stage configuration (see Figure 9.1 Top), in which the FT reaction occurs with a higher feed ratio H<sub>2</sub>/CO of 2. The effect of the PM configuration on the determined  $\alpha_{C_4-32}$  value cannot be discussed accurately because the integral reactor used has a relative higher error of measurement. For a better understanding of this effect, a mathematical FT reactor model with description of hydrocarbon distribution is needed. The modelled product distribution shows that the  $\alpha$  value with the PM configuration is slightly lower than the  $\alpha$  value with Co separate at the same feed ratio H<sub>2</sub>/CO of 1. This is the effect of in-situ CO SH reaction which causes an increase of the local ratio H<sub>2</sub>/CO.

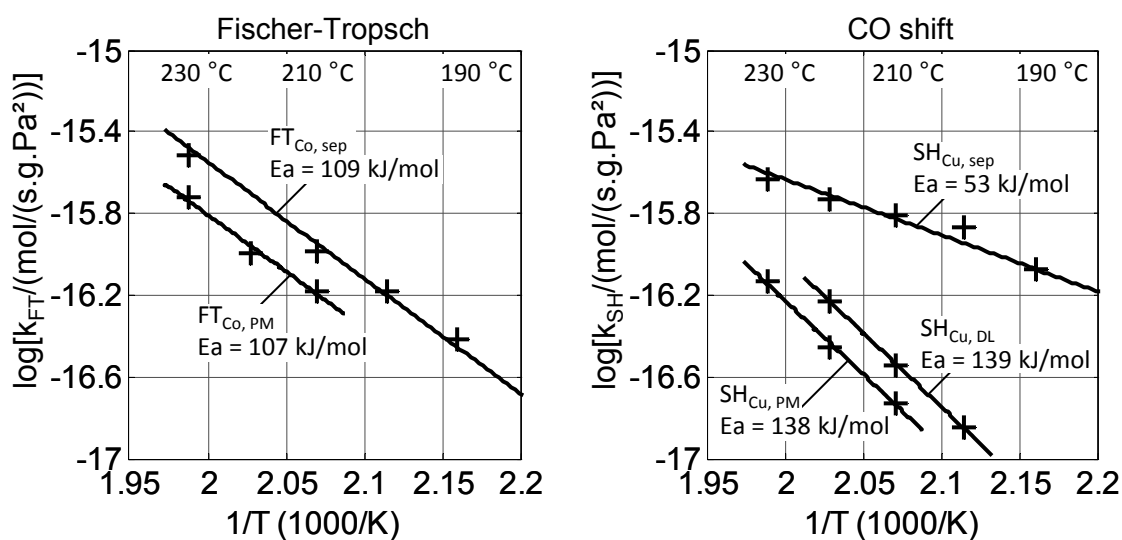


**Figure 9.5:** Measured product distribution as ASF diagrams and corresponding  $\alpha$  values by Fischer-Tropsch experiments with Co separate and with Co+Cu in PM configuration. Curves calculated by linear regression and ASF theory,  $\tau_{\text{mod,Co cat}} = 1000 \text{ kg s/m}^3$ , PM:  $m_{\text{Co cat}}/m_{\text{Cu cat}} = 1/2$  and  $p = 1 \text{ MPa}$

For each catalytic bed configuration experimentally studied, the effective reaction rate constants were determined and represented in Figure 9.6. The highest rates for the FT and SH reactions are calculated for the reference configurations, with the separate Co-based and Cu-based catalysts respectively. The Cu-based SH reaction is clearly slower in the DL configuration than in the configuration Cu separate because of the presence of FT Products. This can be explained with the competing secondary hydrogenation of FT alkenes on Cu-based catalyst and the additional material transport resistance caused by the liquid FT products in the pores of the Cu-based SH catalyst.

In the case of PM configuration, the effective rate constants of the FT and the SH reactions are lower by a factor of around 1.7 than with respect to the Co separate and the DL configuration. In the last two configurations, the catalysts are not affected by the contact between the two types of catalytic particles. The effective activation energy remains thereby almost independent of the used configurations at Co-based synthesis conditions, i. e. in presence of liquid hydrocarbons. According to literature, the number of the active sites on both

catalysts is supposed to be reduced by the contact between the Co-based and the Cu-based catalysts. Furthermore, an analysis of the distribution of chemical elements in the catalyst particles indicates that small amounts of Cu and Zn are moved from Cu-based catalyst particles and surround the Co-based particles (measurements after experiment with a field emission electron probe microanalyzer, PM configuration). These results could explain the lower effective rate of the Co-based FT and the Cu-based SH reactions with the PM configuration.



**Figure 9.6:** Determined effective rate constants of the Co-based Fischer-Tropsch reaction and Cu-based CO shift reaction with corresponding activation energy values in different bed configurations

### Case studies with alternative reactor arrangements

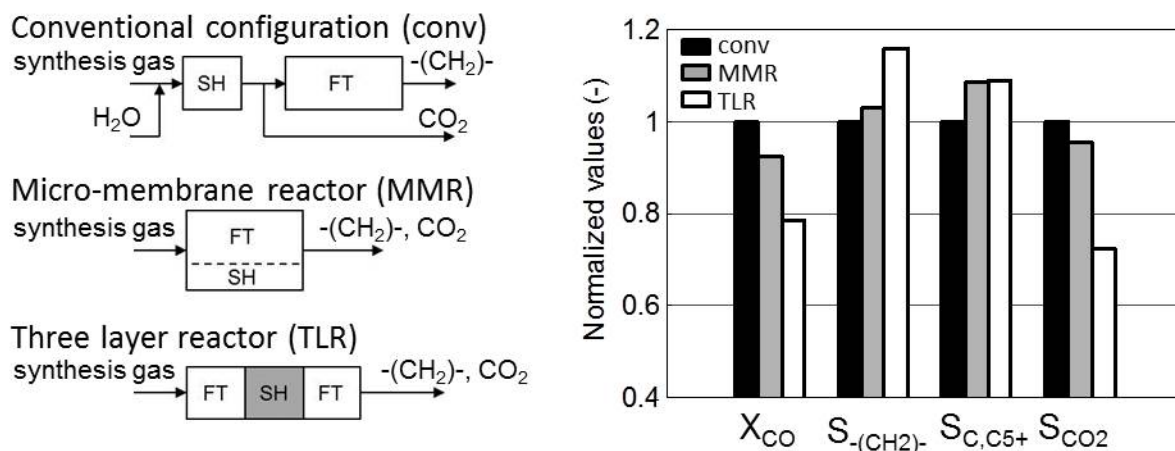
The FT synthesis with CO-rich synthesis gas is carried out conventionally with an additional CO SH reactor in a serial arrangement (see Figure 9.1 Top). Based on the results of the present work, a three layer reactor and a micro-structured membrane reactor are proposed as alternative reactor arrangements for the combination of the Co-based FT and Cu-based SH reactions. Figure 9.7 shows simplified representations of the three considered reactors and the results of a readily comparison based on selected criteria.

The conventional arrangement shows the highest CO conversion from the three calculated reactor concepts because of the high SH activity and the feed ratio  $H_2/CO$  of 2 in the FT reactor. This high feed ratio  $H_2/CO$  is close to the stoichiometric ratio  $H_2/CO$  and results however in the lowest selectivity to the desired hydrocarbon products  $C_{5+}$ .

Three layer reactor displays the lowest CO conversion caused by lower SH activity of the Cu-based catalyst in presence of FT products and lower local ratio



H<sub>2</sub>/CO in the Co FT beds. An advantage of the three layer arrangement is the highest selectivity of the FT products, which almost consist of hydrocarbons C<sub>5+</sub>, accordingly to the FT selectivity model proposed by Vervloet et al. 2012.



**Figure 9.7:** Calculated case studies at the same reaction conditions ( $T$ ,  $p$ ,  $\tau_{mod,Co\ cat}$ , and  $m_{Co\ cat}/m_{Cu\ cat}$ ) with the three reactor arrangements (Left) and the obtained results normalized to the conventional arrangement (Right)

The micro-structured membrane reactor shows simultaneously a high CO conversion and a high selectivity to the hydrocarbons C<sub>5+</sub>. At the considered reaction conditions, the micro-structured membrane reactor appears as a compromise between a high conversion and a high selectivity of the aimed hydrocarbons C<sub>5+</sub>.

## Conclusions and outlook

The experimental results show that the combination of a Co-based FT catalyst and a Cu-based SH catalyst in a single reactor for the FT synthesis with CO-rich synthesis gas is in principle possible. On the Co-based catalyst, H<sub>2</sub>O is generated during the FT reaction and reacts consecutively on the Cu-based catalyst via CO SH reaction, for the in-situ production of H<sub>2</sub>. The combination of both catalysts and the low feed ratio H<sub>2</sub>/CO allow the achievement of higher CO conversion and higher selectivity to the FT products C<sub>5+</sub>. However, the SH activity of the Cu-based catalyst is diminished by the presence of hydrocarbons at Co-based synthesis conditions. This effect is probably the result of the liquid hydrocarbons in the pores of the Cu-based SH catalyst. In addition, the SH activity of the Cu-based catalyst can also be adversely affected by competing sorption of FT products on the Cu-based catalyst.

Measurements with the Co-based catalyst and Cu-based catalyst in a physical mixture indicate that contact between both catalysts results, probably, in a decrease of the activity. The development of alternative reactor concepts can

allow the avoidance of the contact between both catalysts. Modelling of a three layer reactor and a micro-structured membrane reactor show a possible achievement of high CO conversion and high selectivity to the FT products  $C_{5+}$ . The modelling results of the micro-structured membrane reactor appear promising for the Co-based FT synthesis with CO-rich synthesis gas.

Complementary experiments with more extensive characterization of the catalysts at reaction conditions could help for a better understanding of the measured effect in the physical mixture configuration. Furthermore, experiments with a three layer reactor and a micro-structured membrane reactor are necessary to confirm the modelling results of the case studies. In addition, a reactor model with a detailed description of the micro-structured membrane reactor is needful.

## 10 Literaturverzeichnis

**AGEB**, Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen e.V., Auswertungstabellen zur Energiebilanz für die Bundesrepublik Deutschland 1990 bis 2012, Juli (2013)

**Al-Dahhan** M. H. und **Duduković** M. P., Catalyst wetting efficiency in trickle-bed reactors at high pressure, *Chemical Engineering Science*, Vol. 50, 15 (1995) 2377 – 2389

**Almeida** L. C., Sanz O., D'olhaberriague J., Yunes S. und Montes M., Microchannel reactor for Fischer–Tropsch synthesis: Adaptation of a commercial unit for testing microchannel blocks, *Fuel* 110 (2013) 171 – 177

**Anderson** R. B, Friedel R. A. und Storch H. H., Fischer-Tropsch reaction mechanism involving stepwise growth of carbon chain, *The Journal of Chemical Physics* Vol. 19, 3 (1951) 313 – 319

**Baerns** M., Hofmann H. und Renken A., *Chemische Reaktionstechnik, Lehrbuch der Technischen Chemie*, 1. Ausgabe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1987)

**Baerns** M. und **Hofmann** H., Grundlagen der chemischen Reaktionstechnik, in: Baerns M., Behr A., Brehm A., Gmehling J. Hofmann H. Onken, U. und Renken A. (Hrsg.), *Technische Chemie*, Wiley Weinheim (2006)

**Bartholomew** C. H. und **Farrauto** R. J., Fischer-Tropsch Synthesis, in: Bartholomew C. H. und **Farrauto** R. J. (Hrsg.), *Fundamentals of industrial catalytic processes*, John Wiley & Sons (2005) 398 – 486

**Baudry** A., interner Bericht, Karlsruher Institut für Technologie, Engler-Bunte-Institut, Bereich I (2010)

**Bayat** M. und **Rahimpour** M. R., Simultaneous hydrogen injection and in-situ H<sub>2</sub>O removal in a novel thermally coupled two-membrane reactor concept for Fischer-Tropsch synthesis in GTL technology, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 9 (2012) 73 – 85

**Becker** H., Güttel R. und Turek T., Optimization of catalysts for Fischer-Tropsch synthesis by introduction of transport pores, *Chemie Ingenieur Technik* 86, 4 (2014) 544 – 549

**Bezemer** G. L., Remans T. J., van Bavel A. P. und Dugulan A. L., Direct evidence of water-assisted sintering of cobalt on carbon nanofiber catalysts during simulated Fischer-Tropsch conditions revealed with in Situ Mössbauer Spectroscopy, *J. AM. CHEM. SOC.*, 132 (2010) 8540 – 8541

**Boerrigter** H., den Uil H. und Calis H.P., Green diesel from biomass via Fischer-Tropsch synthesis: New insights in gas cleaning and process design,

pyrolysis and gasification of biomass and waste, expert meeting, 30 September - 1 October (2002) Strasbourg, France

**Botes** F. G., Niemantsverdriet J. W. und van de Loosdrecht J., A comparison of cobalt and iron based slurry phase Fischer–Tropsch synthesis, *Catalysis Today* 215 (2013) 112 – 120

**BP**, BP Statistical review of world energy, June (2014)

**Bradford** M. C. J., Te M. und Pollack A., Monolith loop catalytic membrane reactor for Fischer-Tropsch synthesis, *Applied Catalysis A: General* 283 (2005) 39 – 46

**Calemma** V. und de **Klerk** A., Fischer-Tropsch syncrude: To refine or to upgrade?, in: Maitlis P. M. und de Klerk A. (Hrsg.), *Greener Fischer-Tropsch processes for fuels and feedstocks*, Wiley-VCH Verlag (2013) 281 – 309

**Calleja** G., Lucas A. und Grieken R., Co/HZSM-5 catalyst for syngas conversion: influence of process variables, *Fuel* 74, 3 (1995) 445 – 451

**Chanenchuk** C. A., Yates I. C. und Satterfield C. N., The Fischer-Tropsch synthesis with a mechanical mixture of a cobalt catalyst and a copper-based water gas shift catalyst, *Energy & Fuels* 5 (1991) 847 – 855

**Chen** W. und **Jheng** J., Characterisation of water gas shift reaction in association with carbon dioxide sequestration, *Journal of Power Sources* 172, 1 (2007) 368 – 375

**Chen** W., Lin M., Jiang T. L. und Chen M., Modeling and simulation of hydrogen generation from high-temperature and low-temperature water gas shift reactions, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008a) 6644 – 6656

**Chen** W., Hsieh T. und Jiang T. L., An experimental study on carbon monoxide conversion and hydrogen generation from water gas shift reaction, *Energy Conversion and Management* 49 (2008b) 2801 – 2808

**Chinchen** G. C., Denny P. J., Jennings J. R., Spencer M. S. und Waugh, K. C., Synthesis of methanol: Part 1. Catalysts and kinetics, *Applied Catalysis*, 36 (1988) 1 – 65

**Choi** Y. und **Stenger** H. G., Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen, *Journal of Power Sources* 124 (2003) 432 – 439

**Claeys** M., Selektivität, Elementarschritte und kinetische Modellierung bei der Fischer-Tropsch-Synthese, Dissertation Universität Karlsruhe (1997)

**Claeys M.**, Dry M. E., van Steen E., du Plessis E., van Berge P. J., Saib A. M. und Moodley D. J., In situ magnetometer study on the formation and stability of cobalt carbide in Fischer–Tropsch synthesis, *Journal of Catalysis* 318 (2014) 193 – 202

**Cook K. M.**, Poudyal S., Miller J. T., Bartholomew C. H. und Hecker W. C., Reducibility of alumina-supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts: Effects of noble metal type, distribution, retention, chemical state, bonding, and influence on cobalt crystallite size, *Applied Catalysis A: General* 449 (2012) 69 – 80

**Cook K. M.**, Perez H. D., Bartholomew C. H. und Hecker W. C., Effect of promoter deposition order on platinum-, ruthenium-, or rhenium- promoted cobalt Fischer-Tropsch catalysts, *Applied Catalysis A: General* 482 (2014) 275 – 286

**Dahmen N.**, Dinjus E., Kolb T., Arnold U., Leibold H. und Stahl R., State of the art of the bioliq® process for synthetic biofuels production, *Environmental Progress and Sustainable Energy*, Vol. 31, 2 (2012) 176 – 181, doi: 10.1002/ep.10624

**Dalai A. K.** und **Davis B. H.**, Fischer–Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts, *Applied Catalysis A: General* 348 (2008) 1 – 15

**Das T. K.**, Conner W. A., Li J., Jacobs G., Dry M. E. und Davis B. H., Fischer–Tropsch synthesis: Kinetics and effect of water for a Co/SiO<sub>2</sub> catalyst, *Energy and Fuels* 19 (2005) 1430 – 1439

**Davis H. B.**, Cobalt FT catalysts, in: Maitlis P. M. und de Klerk A. (Hrsg.), *Greener Fischer-Tropsch processes for fuels and feedstocks*, Wiley-VCH Verlag (2013) 193 – 207

**Deshmukh S. R.**, Tonkovich A. L. Y., Jarosch K. T., Schrader L., Fitzgerald S. P., Kilanowski D. R., Lerou J. J. und Mazanec T. J., Scale-up of microchannel reactors for Fischer-Tropsch synthesis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49 (2010) 10883 – 10888

de **Deugd R.**, *Fischer-Tropsch Synthesis revisited; Efficiency and selectivity benefits from imposing temporal and/or spatial structure in the reactor*, Dissertation, Universität Delft, die Niederlande, Ponsen & Looijen B.V., Wageningen (2004) ISBN: 9090176470

**Dry M. E.**, Commercial conversion of carbon monoxide to fuels and chemicals, *Journal of Organometallic Chemistry*, Vol. 372, 1 (1989) 117 – 127

**Dry M. E.**, The Fischer-Tropsch process: 1950 – 2000, *Catalysis Today*, 71 (2002) 227 – 241

- Dry** M. E., Chemical concepts used for engineering purposes, in: Steynberg A. P. und Dry M. E. (Hrsg.), Fischer-Tropsch Technology, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 152, Elsevier (2004a) 196 – 257
- Dry** M. E., FT catalysts, in: Steynberg A. P. und Dry M. E. (Hrsg.), Fischer-Tropsch Technology, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 152, Elsevier (2004b) 533 – 600
- Dry** M. E. und **Steynberg** A. P., Commercial FT process application, in: Steynberg A. P. und Dry M. E. (Hrsg.), Fischer-Tropsch Technology, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 152, Elsevier (2004) 406 – 481
- Duvenhage** D. J. und **Coville** N. J., Fe:Co/TiO<sub>2</sub> bimetallic catalysts for the Fischer–Tropsch reaction Part 3: The effect of Fe:Co ratio, mixing and loading on FT product selectivity, Applied Catalysis A: General 289 (2005) 231 – 239
- EIA**, U.S. Energy Information Administration (EIA), International energy outlook 2013 with projections to 2040, July (2013)
- Ekbom** T., Lindblom M., Berglin N. und Ahlvik P., Technical and commercial feasibility study of Black Liquor Gasification with methanol/DME production as Motor Fuels for automotive uses – BLGMF, Contract No. 4.1030/Z/01-087/2001, Altener, December (2003)
- Ekstrom** A. und **Lapszewicz** J., The direct conversion of synthesis gas of low H<sub>2</sub>/CO ratio to liquid hydrocarbons, Applied Catalysis 21 (1986) 111 – 117
- Escalona** N., Medina C., García R. und Reyes P., Fischer Tropsch reaction from a mixture similar to biosyngas. Influence of promoters on surface and catalytic properties of Co/SiO<sub>2</sub> catalysts, Catalysis Today 143, 1–2 (2009) 76 – 79
- Espinoza** R. L., Steynberg A. P. und Vosloo A. C., Low temperature Fischer–Tropsch synthesis from a Sasol perspective, Applied Catalysis A: General 186 (1999) 13 – 26
- Fischer** N., Clapham B., Feltes T., van Steen E. und Claeysset M., Size-dependent phase transformation of catalytically active nanoparticles captured in situ, Angewandte Chemie, International Edition 53 (2014) 1342 – 1345 doi: 10.1002/anie.201306899
- Fitzer** E., Fritz W. und Emig G., Technische Chemie : Einführung in die chemische Reaktionstechnik, Springer Verlag Berlin, Heidelberg (1995)
- FNR**, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe (FNR) e. V., Biokraftstoffe, 3. Auflage (2007)

- Frohning** C. D., Rottig W. und Schnur F., Festbett-Synthese, in: Falbe J. (Hrsg.), Chemierohstoffe aus Kohle, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1977) 234 – 257
- Gill** S.S., Tsolakis A., Dearn K.D., Rodriguez-Fernandez J., Combustion characteristics and emissions of Fischer-Tropsch diesel fuels in IC engines, *Progress in Energy and Combustion Science* 37 (2011) 503 – 523
- Gnanamani** M. K., Shafer W., Sparks D. E. und Davis B. H., Fischer-Tropsch synthesis: Effect of CO<sub>2</sub> containing syngas over Pt promoted Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and K-promoted Fe catalysts, *Catalysis Communications* 12 (2011) 936 – 939
- Graaf** G. H., Sijtsema P. J. J. M., Stamhuis E. J. und Joosten G. E. H., Chemical equilibria in methanol synthesis, *Chemical Engineering Science*, Vol. 41, 11 (1986) 2883 – 2890
- Guettel** R., Kunz U. und Turek T., Reactors for Fischer-Tropsch synthesis, *Chem. Eng. Technol.* 31, 5 (2008) 746 – 754
- Guillou** L., Paul S. und le Courtois V., Investigation of H<sub>2</sub> staging effects on CO conversion and product distribution for Fischer-Tropsch synthesis in a structured microchannel reactor, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 136 (2008) 66 – 76
- Haghtalab** A., Nabipoor M. und Farzad S., Kinetic modeling of the Fischer-Tropsch synthesis in a slurry phase bubble column reactor using Langmuir-Freundlich isotherm, *Fuel Processing Technology* 104 (2012) 73 – 79
- Heracleous** E., Liakaou E. T., Lappas A. A. und Lemonidou A. A., Investigation of K-promoted Cu-Zn-Al, Cu-X-Al and Cu-Zn-X (X = Cr, Mn) catalysts for carbon monoxide hydrogenation to higher alcohols, *Applied Catalysis A: General* 455 (2013) 145 – 154
- Hofbauer** H., Rauch R., Foscolo P. und Matera D., Hydrogen-rich gas from biomass steam gasification, 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry, Sevilla June (2000)
- Hooshyar** N., Vervloet D., Kapteijn F., Hamersma P. J., Mudde R. F. und van Ommen J. R., Intensifying the Fischer-Tropsch Synthesis by reactor structuring – A model study, *Chemical Engineering Journal* 207–208 (2012) 865–870
- Iglesia** E., Reyes S. C. und Madon R. J., Selectivity control and catalyst design in the Fischer-Tropsch synthesis. Sites, pellets, and reactors, *Advances in Catalysis*, Vol. 39, Academic Press (1993) 221 – 302
- Jacobs** G., Ji Y., Davis B. H., Cronauer D., Kropf A. J. und Marshall C. L., Fischer-Tropsch synthesis: Temperature programmed EXAFS/XANES investigation of the influence of support type, cobalt loading, and noble metal

promoter addition to the reduction behavior of cobalt oxide particles, *Applied Catalysis A: General* 333 (2007) 177 – 191

**Jacobs G.**, Ribeiro M. C., Ma W., Ji Y., Khalid S., Sumodjo P. T. A. und Davis B. H., Group 11 (Cu, Ag, Au) promotion of 15%Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fischer–Tropsch synthesis catalysts, *Applied Catalysis A: General* 361 (2009) 137 – 151

**Jager B.** und **Espinoza R.**, Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis, *Catalysis Today* 23 (1995) 17 – 28

**James O. O.**, Mesubi A. M., Ako T. C. und Maity S., Increasing carbon utilization in Fischer–Tropsch synthesis using H<sub>2</sub>-deficient or CO<sub>2</sub>-rich syngas feeds, *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 136 – 144

**Jian Xu**, Yong Yang und Yong-Wang Li, Fischer–Tropsch synthesis process development: steps from fundamentals to industrial practices, *Current opinion in chemical engineering*, Vol. 2, 3 (2013) 354 – 362

**Julcour-Lebigue C.**, Augier F., Maffre H., Wilhelm A. und Delmas H., Measurements and modeling of wetting efficiency in trickle-bed reactors: Liquid viscosity and bed packing effects, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 6811 – 6819

**Kapteijn F.**, de Deugd R. M. und Moulijn J. A., Fischer–Tropsch synthesis using monolithic catalysts, *Catalysis Today* 105 (2005) 350–356

**Kapteijn F.** und **Moulijn J. A.**, Laboratory testing of solid catalysts, in Ertl E., Knözinger H., Schüth F. und Weitkamp J., *Handbook of heterogeneous catalysis* 2nd edition (2008) ISBN: 978-3-527-31241-2

**Karaca H.**, Safonova O. V. Chambrey S., Fongarland P., Roussel P., Griboval-Constant A., Lacroix M. und Khodakov A. Y., Structure and catalytic performance of Pt-promoted alumina-supported cobalt catalysts under realistic conditions of Fischer–Tropsch synthesis, *Journal of Catalysis* 277 (2011) 14 – 26

**Karandikar B. M.**, Morsi B. I. und Shah Y. T., Effect of water on the solubility and mass transfer coefficients of CO and H<sub>2</sub> in a Fischer-Trposch liquid, *The Chemical Engineering Journal* 33 (1986) 157 – 168

**Keyser M. J.**, Everson R. C. und Espinoza R. L., Fischer-Tropsch kinetic studies with cobalt-manganese oxide catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 48 – 54

**Khassin A. A.**, Sipatrov A. G., Chermashetseva G. K., Yurieva T. M. und Parmon V. N., Fischer–Tropsch synthesis using plug-through contactor membranes based on permeable composite monoliths. Selectivity control by porous structure parameters and membrane geometry, *Topics in Catalysis*, Vol. 32, 1–2 (2005) 39 – 46



**Khodakov** A. Y., Chu W. und Fongarland P., Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 1692 – 1744

**King** D. L., Cusumano J. A. und Garten R. L., A technological perspective for catalytic processes based on synthesis gas, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 23, 1-2 (1981) 233 – 263

**Kleiber** M. und **Joh** R., Berechnungsmethoden für Stoffeigenschaften, in VDI Wärmeatlas, zehnte Auflage, Springer Berlin Heidelberg (2006)

**Klemm** E., Rudek M., Markowz G. und Schütte R., Mikroverfahrenstechnik, in: Dittmeyer R., Keim W., Kreysa G. und Oberholz A. (Hrsg.), Winnacker-Küchler: Chemische Technik Prozesse und Produkte, Band 2, 5. Auflage, Wiley-VCH (2004) 759 – 819

de **Klerk** A., Refining Fischer-Tropsch syncrude: Perspectives on lessons from the past, in Davis B. H. und Occelli M. L., Advances in Fischer-Tropsch synthesis, catalysts, and catalysis, CRC Press Taylor & Francis Group (2010) 331 – 364

de **Klerk** A., Fischer-Tropsch facilities at a glance, in: de Klerk A. (Hrsg.), Fischer-Tropsch refining, Wiley-VCH Verlag (2011) 3 – 20

de **Klerk** A., Li Yong-W. und Zennaro R., Fischer-Tropsch technology, in: Maitlis P. M. und de Klerk A. (Hrsg.), Greener Fischer-Tropsch processes for fuels and feedstocks, Wiley-VCH Verlag (2013) 53 – 78

de **Klerk** A. und **Maitlis** P. M., What can we do with Fischer-Tropsch products?, in: Maitlis P. M. und de Klerk A. (Hrsg.), Greener Fischer-Tropsch processes for fuels and feedstocks, Wiley-VCH Verlag (2013) 81 – 104

**Kölbel** H. und **Ralek** M., Grundlage der Fischer-Tropsch-Synthese, in: Falbe J. (Hrsg.), Chemierohstoffe aus Kohle, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1977) 219 – 234

**Koryabkina** N. A., Phatak A. A., Ruettinger W. F., Farrauto R. J. und Ribeiro F. H., Determination of kinetic parameters for the water-gas shift reaction on copper catalysts under realistic conditions for fuel cell applications, *Journal of Catalysis* 217 (2003) 233 – 239

**Kuipers** E. W., Vinkenburg I. H. und Oosterbeek H., Chain length dependence of  $\alpha$ -olefin readsorption in Fischer-Tropsch synthesis, *Journal of Catalysis* 152 (1995) 137 – 146

**Kuipers** E. W., Scheper C., Wilson J. H., Vinkenburg I. H. und Oosterbeek H., Non-ASF product distributions due to secondary reactions during Fischer-Tropsch synthesis, *Journal of Catalysis* 158 (1996) 288 – 300

- van der **Laan** G. P. und **Beenackers** A. A. C. M., Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis: A literature review, *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 41 (1999) 255 – 318
- Lange** R., Schubert M. und Bauer T., Liquid holdup in trickle-bed reactors at very low liquid Reynolds numbers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 6504 – 6508
- Levenspiel** O., Solid Catalyzed Reactions, in *Chemical Reaction Engineering*, 3rd edition, John Wiley & Sons New York (1999) 376 – 426
- Li** Y., Qin X., Wang T., Ma L., Chen L. und Tsukabi N., Fischer Tropsch synthesis from H<sub>2</sub>-deficient biosyngas over Mn added Co/SiO<sub>2</sub> catalysts, *Fuel* 136 (2014) 130 – 135
- Lillebø** A. H., Holmen A., Enger B. C. und Blekkan E. A., Fischer-Tropsch conversion of biomass-derived synthesis gas to liquid fuels, *WIREs Energy Environ* 2 (2013) 507 – 524, doi: 10.1002/wene.69
- Liu** G., Larson E. D., Williams R. H., Kreutz T. G. und Guo X., Making Fischer-Tropsch fuels and electricity from coal and biomass: Performance and cost analysis, *Energy Fuels* 25 (2011) 415 – 437 DOI:10.1021/ef101184e
- Lögberg** S., Tristantini D., Borg Ø., Ilver L., Gevert B., Järås S., Blekkan E. A. und Holmen A., Hydrocarbon production via Fischer–Tropsch synthesis from H<sub>2</sub>-poor syngas over different Fe-Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bimetallic catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 167 – 182
- Lualdi** M., Lögberg S., Rigali F., Boutonnet M. und Järås S., Investigation of mixtures of a Co-based catalyst and a Cu-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis with bio-syngas: The importance of indigenous water, *Top. Catal.* 54 (2011) 977 – 985
- Lualdi** M., Lögberg S., Boutonnet M. und Järås S., On the effect of water on the Fischer–Tropsch rate over a Co-based catalyst: The influence of the H<sub>2</sub>/CO ratio, *Catalysis Today* 214 (2013) 25 – 29
- Ma** X., Sun Q., Cao F., Ying W. und Fang D., Effects of the different supports on the activity and selectivity of iron-cobalt bimetallic catalyst for Fischer-Tropsch synthesis, *Journal of Natural Gas Chemistry* 15 (2006) 335 – 339
- Maitlis** P. M., What is Fischer-Tropsch?, in: Maitlis P. M. und de Klerk A. (Hrsg.), *Greener Fischer-Tropsch processes for fuels and feedstocks*, Wiley-VCH Verlag (2013) 1 – 15
- Maitlis** P. M., Mechanistic studies related to the Fischer-Tropsch hydrocarbon synthesis and some cognate processes, in: Maitlis P. M. und de Klerk A. (Hrsg.), *Greener Fischer-Tropsch processes for fuels and feedstocks*, Wiley-VCH Verlag (2013) 237 – 264

- Maitlis P. M.** und de **Klerk A.**, New directions, challenges and Opportunities, in: Maitlis P. M. und de Klerk A. (Hrsg.), Greener Fischer-Tropsch processes for fuels and feedstocks, Wiley-VCH Verlag (2013) 339 – 358
- Marano J. J.** und **Holder G. D.**, Characterization of Fischer-Tropsch liquids for vapor-liquid equilibria calculations, Fluid Phase Equilibria, Vol. 138 (1997) 1 – 21
- Maretto C.** und **Krishna R.**, Modelling of a bubble column slurry reactor for Fischer-Tropsch synthesis, Catalysis Today, Vol. 52 (1999) 279 – 289
- Marschner F.**, Renner H. J. und Boll W., Steam reforming of natural gas and other hydrocarbons, in (2006) Gas Production, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th Ed., Wiley-VCH Verlag Weinheim, 26 – 37
- Mears D. E.**, Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., Vol. 10, 4 (1971) 541 – 547
- Mena S. A.**, Combining Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) and Hydrocarbon Reactions in one Reactor, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Universitätsverlag Karlsruhe (2009)
- Moe J.**, Design of Water Gas Shift Reactors, Chemical Engineering Progress, 58 No. 3 (1962) 33 – 36
- Moodley D. J.**, van de Loosdrecht J., Saib A. M. und Niemantsverdriet H. J. W., The formation and influence of carbon on cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. An integrated review, in: Davis B. H. und Ocelli M. L. (Hrsg.), Advances in Fischer-Tropsch synthesis, catalysts, and catalysis, CRC Press Taylor & Francis Group (2010) 49 – 81
- Moulijn J. A.** vab Diepen A. E. und Kapteijn F., Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?, Applied Catalysis A: General 212 (2001) 3 – 16
- Myrstad R.**, Eri S., Pfeifer P., Rytter E. und Anders Holmen, Fischer-Tropsch synthesis in a microstructured reactor, Catalysis Today 147S (2009) S301 – S304
- Newsome D. S.**, The water-gas shift reaction, Catalysis Reviews: Science and Engineering, 21, 2 (1980) 275 – 318
- Ngwenya T.**, Glasser D., Hildebrandt D., Coville N. und Mukuma P., Fischer-Tropsch results and their analysis for reactor synthesis, Ind. Eng. Chem. 44 (2005) 5987 – 5994
- Niemantsverdriet J. W.**, Catalyst characterization with spectroscopic techniques, in: Moulijn J. A., van Leeuwen P. W. N. M. und van Santen R. A. (Hrsg.), Catalysis: an integrated approach to homogeneous, heterogeneous and

industrial catalysis, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 79, Elsevier (1993) 363 – 400

**Nikolopoulos** A. A. und **Gangwal** S. K., Chain-limiting operation of Fischer-Tropsch reactor, Research Triangle Institute (RTI), Final Report (2003) DOE Award No.: DE-FG26-99FT40680

**O'Shea** V. A. P., Álvarez-Galván M. C., Campos-Martín J. M. und Fierro J. L. G., Fischer–Tropsch synthesis on mono- and bimetallic Co and Fe catalysts in fixed-bed and slurry reactors, *Applied Catalysis A: General* 326 (2007) 65 – 73

**Ovesen** C. V., Clausen B. S., Hammershøi B. S., Steffensen G., Askgaard T., Chorkendorff I., Nørskov J. K., Rasmussen P. B., Stoltze P. und Taylor P., A Microkinetic Analysis of the Water–Gas Shift Reaction under Industrial Conditions, *Journal of Catalysis* 158 (1996) 170 – 180

**Pabst** K., Katalysatorkonfigurationen für die Kombination von Fischer-Tropsch-Synthese und Hydroprocessing in einem Reaktor – Experimentelle Untersuchungen und mathematische Modellierung, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Verlag Dr. Hut München (2013)

**Pabst** K., Kraushaar-Czarnetzki B. und Schaub G., Combination of Fischer-Tropsch synthesis and hydroprocessing in a single-stage reactor. Part II. Effect of catalyst combinations, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013a) 8988 – 8995

**Pabst** K., Iglesias Gonzales M., Kraushaar-Czarnetzki B. und Schaub G., Combination of Fischer-Tropsch synthesis and hydroprocessing in a single-stage reactor. Part I. Mathematical modeling of the reaction kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013b) 8978 – 8987

**Park** Ji Chan, Roh N. S., Hyun C.D., Jung H. und Yang J., Cobalt catalyst coated metallic foam and heat-exchanger type reactor for Fischer–Tropsch synthesis, *Fuel Processing Technology* 119 (2014) 60 – 66

**Park** Seon-Ju, Bae J. W., Lee Y.J., Ha K. S., Jun K. W. und Karandikar P., Deactivation behaviors of Pt or Ru promoted Co/P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts during slurry-phase Fischer–Tropsch synthesis, *Catalysis Communications* 12 (2011) 539 – 543

**Peter** S. und **Weinert** M., Über die Löslichkeit von H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und Wasserdampf in flüssigen Kohlenwasserstoffen, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, neue Folge Bd. 5 (1955) 114 – 121

**Pfeifer** P., Application of catalysts to metal microreactor systems, in Patel V., *Chemical Kinetics* (2012) 325 – 344, ISBN: 978-953-51-0132-1

**Poling** B. E., Prausnitz J. M. und O'Connell J. P., Diffusion coefficients, in *The properties of gases and liquids*, 5th edition, McGraw-Hill (2001)

**Post** M. F. M. und **Sie** S. T., Process for the preparation of hydrocarbons, European Patent Office, publication number 0153780B1 (1985)

**Puskas** I. und **Hurlbut** R. S., Comment about the causes of deviations from the Anderson-Schulz-Flory distribution of the Fischer-Tropsch reaction products, *Catalysis Today* 84 (2003) 99 – 109

**Raffelt** K., Henrich E., Koegel A., Stahl R., Steinhardt J. und Weirich F., The BTL2 process of biomass utilization entrained-flow gasification of pyrolyzed biomass slurries, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, Vol. 129-132 (2006) 153 – 164

**Ratnasamy** C. und **Wagner** J. P., Water gas catalysis, *Catalysis Reviews*, 51 (2009) 325 – 440, Taylor & Francis Group, LLC

**Rauch** R., Hofbauer H., Sacareanu S. und Chiru A., From gasification to synthetic fuel via Fischer-Tropsch synthesis, *Bulletin of the Transilvania University of Brasov*, Vol. 3, 52 (2010) Series I

**Reimert** R. und **Schaub** G., Gas Production from Coal, Wood and other Solid Feedstocks, in *Gas Production*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th Ed., Wiley-VCH Verlag Weinheim (2006) 52 – 76

**Riedel** T., Claeys M., Schulz H., Schaub S., Nam S., Jun K., Choi M., Kishan G. und Lee K., Comparative study of Fischer-Tropsch synthesis with H<sub>2</sub>/CO and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> syngas using Fe- and Co-based catalysts, *Applied Catalysis A: General* 186 (1999) 201 – 213

**Rohde** M. P., Schaub G., Khajavi S., Jansen J.C. und Kapteijn F., Fischer-Tropsch synthesis with in situ H<sub>2</sub>O removal – Directions of membrane development, *Microporous and Mesoporous Materials* 115 (2008) 123 – 136

**Rohde** M. P., In-situ H<sub>2</sub>O removal via hydrophilic membranes during Fischer-Tropsch and other fuel-related synthesis reactions, *Dissertation Karlsruher Institut für Technologie (KIT)*, KIT Scientific Publishing, Karlsruhe (2011)

**Saib** A. M., Moodley D. J., Ciobîcă I. M., Hauman M. M., Sigwebela B. H., Weststrate C. J., Niemantsverdriet J. W. und van de Loosdrecht J., Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts, *Catalysis Today* 154 (2010) 271 – 282

**Sari** A., Zamani Y. und Taheri S. A., Intrinsic kinetics of Fischer-Tropsch reactions over an industrial Co-Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in slurry phase reactor, *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 1305 – 1313

**Schanke** D., Vada S. Blekkan E. A., Hilmen A. M, Hoff A. und Holmen A., Study of Pt-promoted Cobalt CO hydrogenation Catalysts, *Journal of Catalysis* 156 (1995) 85 – 95

- Schaub G.** und **Edzang R.**, Erzeugung synthetischer Kraftstoffe aus Erdgas und Biomasse – Stand und Perspektiven, *Chemie Ingenieur Technik* 83, 2 (2011) 1912 – 1924
- Schaub G.** und **Vetter A.**, Biokraftstoff – Eine Übersicht, *Chemie Ingenieur Technik*, 79, 3 (2007) 569 – 578
- Schulz H.**, Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis, *Applied Catalysis A: General* 186 (1999) 3 – 12
- Schulz H.**, Böhringer W., Kohl C. P., Rahman N. M. und Will A., Entwicklung und Anwendung der Kapillar-GC-Gesamtprobentechnik für Gas/Dampf-Vielstoffgemische, *DGMK-Forschungsbericht* 320, Hamburg (1984)
- Schulz H.**, van Steen E., Claeys M., Specific inhibition as the kinetic principle of the Fischer-Tropsch synthesis, *Topics in Catalysis* 2 (1995) 223 – 234,
- Sharifnia S.**, Mortazavi Y. und Khodadadi A., Enhancement of distillate selectivity in Fischer-Tropsch synthesis on a Co/SiO<sub>2</sub> catalyst by hydrogen distribution along a fixed-bed reactor, *Fuel Processing Technology* 86 (2005) 1253 – 1264
- Shell**, Pearl GTL – an overview, <http://www.shell.com/global/aboutshell/major-projects-2/pearl/overview>, abgerufen am 20.07.2014
- Shishido T.**, Yamamoto M., Li D., Tian Y., Morioka H., Honda M., Sano T. und Takehira K., Water-gas shift reaction over Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by homogeneous precipitation, *Applied Catalysis A: General* 303 (2006) 62 – 71
- Smith B. R. J.**, Loganathan M. und Shantha M. S., A review of the water gas shift reaction kinetics, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Vol. 8 (2010) Review R4, 1 – 32, The Berkeley Electronic Press
- van Steen E.**, Claeys M., Dry M. E., van de Loosdrecht J., Viljoen E. L. und Visagie J. L., Stability of nanocrystals: Thermodynamic analysis of oxidation and re-reduction of cobalt in water/hydrogen mixtures, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3575 – 3577
- Steynberg A. P.**, Introduction to Fischer-Tropsch technology, in: Steynberg A. P. und Dry M.E. (Hrsg.), *Fischer-Tropsch technology*, *Studies in Surface Science and Catalysis* Vol. 152, Elsevier (2004) 1 – 63
- Storsæter S.**, Borg Ø., Blekkan E. A. und Holmen A., Study of the effect of water on Fischer-Tropsch synthesis over supported cobalt catalysts, *Journal of Catalysis*, Vol. 231 (2005) 405 – 419

- Supp** E., Higman C., Kalteier P. und Hochgesand G., Carbon monoxide shift, in Gas Production, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th Ed., Wiley-VCH Verlag Weinheim (2006) 77 – 82
- Tominaga** H., Miyauchi M., und Fujimoto K., Synthesis of liquid hydrocarbons from carbon monoxide and water with a hydrid catalyst, Bull. Chem. Soc. Jpn. 60, 6 (1987) 2310 – 2312
- Tristantini** D., Lögberg S., Gevert B. Borg Ø. und Holmen A., The effect of synthesis gas composition on the Fischer–Tropsch synthesis over Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, Fuel Processing Technology 88, 7( 2007) 643 – 649
- Tsakoumis** N. E., Rønning M., Borg Ø., Rytter E. und Holmen A., Deactivation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts: A review, Catalysis Today 154 (2010) 162 – 182
- Twig** M. V. und **Spencer** M. S., Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions, Applied Catalysis A: General 212 (2001) 161 – 174
- Unruh** D., Fischer-Tropsch Synthese mit Synthesegasen aus Biomasse – Verbesserung der Kohlenstoffnutzung durch Anwendung eines Membranreaktors, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Shaker Verlag, Aachen (2006)
- Unruh** D., Pabst K. und Schaub G., Fischer-Tropsch synfuels from biomass: Maximizing carbon efficiency and hydrocarbon yield, Energy Fuels 24 (2010) 2634 – 2641
- Vada** S., Hoff A., Adnanes E., Schanke D. und Holmen A., Fischer–Tropsch synthesis on supported cobalt catalysts promoted by platinum and rhenium, Topics in Catalysis 2 (1995) 155 – 162
- Vervloet** D., Kapteijn F., Nijenhuis J., und Ruud van Ommen J., Fischer-Tropsch reaction-diffusion in a cobalt catalyst particle: aspects of activity selectivity for a variable chain growth probability, Catalysis Science and Technology, 2 (2012) 1221 – 1233
- Visconti** C. C., Ballova Z., Lietti L., Tronconi E., Zennaro R. und Forzatti P., Detailed kinetic study and modeling of the Fischer-Tropsch synthesis over a state-of-the-art cobalt-based catalyst, in: Davis B. H. und Ocelli M. L. (Hrsg.), Advances in Fischer-Tropsch synthesis, catalysts, and catalysis, CRC Press Taylor & Francis Group (2010) 293 – 315
- Wilke** C. R., A viscosity equation for gas mixtures, Journal of chemical physics 18 (1950) 517 – 519

- Wilke** C. R. und **Chang** P., Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, *A.I.Ch.E Journal*, Vol. 1, No. 2 (1955) 264 – 270
- Wolf** M., Worringer G. und Reimert R., Optimisation of the CO-Converter for a PEM Fuel Cell, International Gas Union Research Conference, Paris (2008)
- Yahiro** H., Murawaki K., Saiki K., Yamamoto T. und Yamaura H., Study on the supported Cu-based catalysts for the low-temperature water-gas shift reaction, *Catalysis Today* 126 (2007) 436 – 440
- Yang** J., Ma W., De Chen, Holmen A. und Davis B. H., Fischer-Tropsch synthesis: A review of the effect of CO conversion on methane selectivity, *Applied Catalysis A: General* 470 (2014) 250 – 260
- Yates** I.C. und **Satterfield** C. N., Intrinsic Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis on a Cobalt Catalyst, *Energy & Fuels* 5 (1991) 168 – 173
- Zennaro** R., Fischer-Tropsch economics, in: Maitlis P. M. und de Klerk A. (Hrsg.), *Greener Fischer-Tropsch processes for fuels and feedstocks*, Wiley-VCH Verlag (2013) 149 – 169
- Zennaro** R., Ricci M., Bua L. Querci C., Carnelli L. und d'Alminio Monforte A., Syngas: The basis of Fischer-Tropsch, in: Maitlis P. M. und de Klerk A. (Hrsg.), *Greener Fischer-Tropsch processes for fuels and feedstocks*, Wiley-VCH Verlag (2013) 19 – 49
- Zhang** R., Wang G. und Wang B., Insights into the mechanism of ethanol formation from syngas on Cu and an expanded prediction of improved Cu-based catalyst, *Journal of Catalysis* 305 (2013) 238 – 255
- Zimmerman** W. und **Bukur** D., Reaction kinetics over iron catalysts used for the Fischer-Tropsch synthesis, *Can. J. Chem. Eng.* 68 (1990) 292 – 300
- Zuo** Z., Le Wang, Liu Y. und Huang W., The effect of CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst structure on the ethanol synthesis from syngas, *Catalysis Communications* 34 (2013) 69 – 72



# 11 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

## 11.1 Lateinische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Definition/Gleichung	Einheit
$a_{CO}$	Hemmkonstante im Ansatz zur Formalkinetik der FT-Reaktion	-	1/Pa
A	Fläche	$L^2$	$m^2$
$Bo$	Bodenstein-Zahl	(12.14)	-
C	Konzentration	$n/V$	$mol/m^3$
Ca	Carrebery-Zahl	(12.15)	-
d	Durchmesser	L	m
D	Diffusionskoeffizient	$\frac{F_n}{A \cdot \frac{dC}{dz}}$	$m^2/s$
$E_a$	Aktivierungsenergie	$R \cdot \frac{\Delta \ln(k/[k])}{\Delta \frac{1}{T}}$	J/mol
$f_{SH}$	CO-Shift-Aktivitätsfaktor	-	-
F	Kraft	$m \cdot \frac{du}{dt}$	N
$F_n$	Stoffmengenstrom	$\frac{dn}{dt}$	mol/s
$F_Q$	Wärmestrom	$\frac{dQ}{dT}$	W
$F_V$	Volumenstrom	$\frac{dV}{dt}$	$m^3/s$
$k_j$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	(4.16)	variabel
$k_{0,j}$	Frequenzfaktor	$\lim_{T \rightarrow \infty} k$	variabel
$k_\alpha$	FT-Selektivitätsparameter aus Vervloet et al. 2012	$\frac{k_{Ab}}{k_w}$	-
$k_B$	Boltzmann-Konstante $\approx 1,38 \cdot 10^{-23}$	-	J/K

$k_g$	Stoffübertragungskoeffizient	$\frac{F_n}{A \cdot \Delta C}$	m/s
$K_p$	Gleichgewichtskonstante	(3.20)	-
L	Länge	-	m
m	Masse	-	kg
M	molare Masse	m/n	g/mol
$M_T$	Thiele-Modul	(12.29)	-
$M_w$	Weisz-Modul	(12.24)	-
n	Stoffmenge	-	mol
N	Anzahl	-	-
$N_A$	Avogadro-Konstante $\approx 6,022 \cdot 10^{23}$	N/n	1/mol
p	Druck	F/A	Pa
$p_i$	Partialdruck	$\frac{n_i}{\sum n_i} \cdot p$	Pa
Pe	Péclet-Zahl	(12.9)	-
Q	Wärme	-	J
$r_j$	Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf Katalysatormasse	$\frac{1}{m_{\text{Kat}}} \cdot \frac{dn}{dt}$	mol/(kg s)
R	Universelle Gaskonstante	$N_A \cdot k_B$	J/(mol K)
Re	Reynolds-Zahl	(12.10)	-
S	Selektivität eines Produktes	(4.8)	-
$S_C$	Kohlenstoff bezogene Selektivität einer organischen Komponente	(4.9)	-
$S_c$	Schmidt-Zahl	(12.20)	-
Sh	Sherwood-Zahl	(12.16)	-
t	Zeit	-	s
T	Temperatur	-	°C
u	Geschwindigkeit in z-Richtung	$\frac{dL}{dt}$	m/s
V	Volumen	$L^3$	$m^3$
X	Umsatz eines Eduktes	(4.6)	-

y	Stoffmengenanteil	$\frac{n}{\sum n}$	-
Y	Ausbeute eines Produktes	(4.7)	-
z	Ortskoordinate	L	m

## 11.2 Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Definition/Gleichung	Einheit
$\alpha$	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit	(3.18)	-
$\beta$	Koeffizient zur Beschreibung des GGW-Einflusses auf Formalkinetik	(3.22)	-
$\beta_\alpha$	FT-Selektivitätsparameter aus Vervloet et al. 2012	-	-
$\Delta E_\alpha$	FT-Selektivitätsparameter aus Vervloet et al. 2012	$E_{aAb} - E_{aW}$	J/mol
$\Delta H^\circ$	Reaktionsenthalpie bei Standarddruck	-	J/mol
$\varepsilon$	Porosität	$V_g/V_{\text{gesamt}}$	-
$\zeta$	mittlere relative Abweichung	(4.15)	-
$\eta$	dynamische Viskosität	$\frac{\tau_s}{du/dz}$	Pa s
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeitskoeffizient	$\frac{F_Q}{A \cdot \frac{dT}{dz}}$	W/(m K)
$\rho$	Dichte	$m/V$	kg/m <sup>3</sup>
$\nu$	stöchiometrischer Koeffizient	-	-
$\tau$	Tortuosität	$(L_{\text{eff}}/L)^2$	-
$\tau$	Verweilzeit	$V/F_V$	s
$\tau_{\text{mod}}$	modifizierte Verweilzeit	(4.17)	kg/(m <sup>3</sup> s)
$\tau_s$	Schubspannung	F/A	Pa

### 11.3 Indizes

Symbol	Bezeichnung
Ab	Abbruch der Kohlenwasserstoffketten
ax	axial
ber	berechnet oder Berechnung
C	Kohlenstoff
exp	experimentell oder Experiment
eff	effektiv
FT	Fischer-Tropsch
g	Gasphase
i	Stoff i
j	Reaktion oder Katalysator j
k	Stoff k
Kat	Katalysator
Kn	Knudsen
l	Flüssigphase
m	massenbezogen
mod	modifiziert
n	stoffmengenbezogen
R	Reaktor
sep	separat
SH	Shift
V	volumenbezogen
W	Wachstum der Kohlenwasserstoffketten

### 11.4 Abkürzungen

Symbol	Bezeichnung
AGEB	Arbeitsgemeinschaft Energiebilanzen
ASF	Anderson-Schulz-Flory
ATR	autothermal reforming
BP	British Petroleum

BSR	Blasensäulenreaktor
BTL	biomass-to-liquid
CHP	combined heat and power
CPOX	catalytic partial oxidation
CPr	Cyclopropan
CSTR	continuously stirred tank reactor
CTL	coal-to-liquid
DSR	Dreischichtreaktor
ECN	energy research centre of the Netherlands
eff	effektiv
EIA	U.S. energy information administration
FBR	Festbettreaktor
FIC	flow indication control
FID	Flammenionisationsdetektor
FNR	Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe
FS	Flugstrom
FT	Fischer-Tropsch
GC	Gaschromatograph
GGW	Gleichgewicht
GTL	gas-to-liquid
HT	high-temperature
HTFT	high-temperature Fischer-Tropsch
Kat	Katalysator oder katalytisch
konv	konventionell
LFC	liquid flow controller
LT	low-temperature
LTFT	low-temperature Fischer-Tropsch
MDEA	methyldiethanolamin
MFC	mass flow controller
MMR	mikrostrukturierter Membranreaktor
mod	modifiziert

MT	medium-temperature
NTP	Normbedingungen (273,15 K, 1,013 bar)
p	Poren
PFR	plug flow reactor
PI	pressure indicator
PIC	pressure indication control
PM	physikalische Mischung
POX	partial oxidation
sep	separat
SH	Shift
SMDS	Shell middle distillate synthesis
SMR	steam methan reforming
WB	Wanderbett
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
WS	Wirbelschicht
XRD	X-ray diffraction
ZS	Zweischicht

---

# 12 Anhang

## 12.1 Ergänzungen zur Literatur

### 12.1.1 Synthesegaserzeugung und technische FT-Reaktoren

#### Verfahren zur Synthesegaserzeugung

Kapitel 3.1.1 behandelt u. a. die Techniken zur Synthesegaserzeugung aus Erdgas und festen Rohstoffsorten (Kohle und Biomasse). In Tabellen 12.1 und 12.2 befinden sich ausgewählte charakteristische Angaben als Ergänzung.

**Tabelle 12.1:** Techniken zur Synthesegaserzeugung aus Erdgas und Betriebsbedingungen. Zennaro et al. 2013 und (\*) Marschner et al. 2006

	Allotherme Reformierung	Autotherme Reformierung	Partial-oxidation	Kat. Partial-oxidation
T (°C)	800 - 900	950 - 1050	1300	<1000
p (MPa)	2 – 3	3 – 4*	<8*	<4
H <sub>2</sub> /CO (-)	3/1	2/1	2/1	2/1
Katalysator	Ni	Ni	-	Pt, Pd, Rh, Ir
Bemerkungen	• verbreitet • H <sub>2</sub> /CO hoch	• O <sub>2</sub> -Bedarf hoch	• Vorentscheidung unnötig	• O <sub>2</sub> -Bedarf gering

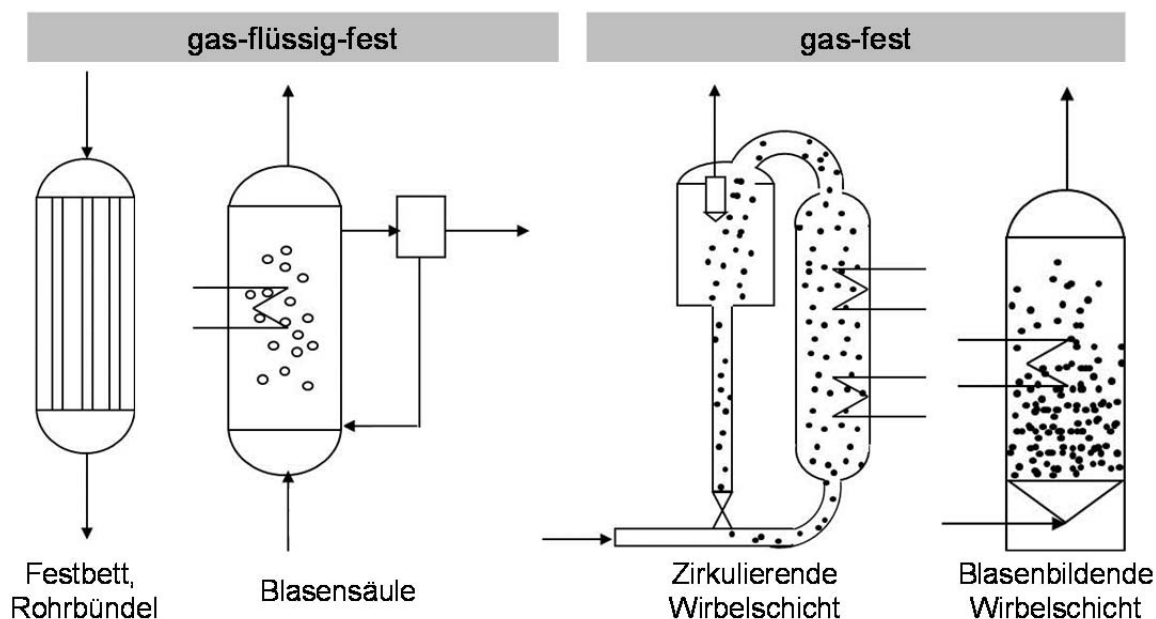
**Tabelle 12.2:** Techniken zur Vergasung fester Rohstoffe und Betriebsbedingungen. Reimert und Schaub 2006 und (\*) Zennaro et al. 2013

	Wanderbett	Wirbelschicht	Flugstrom
T (°C)	<1500 (2000)	<900*	>1200
p (MPa)	0,1 – 10	<4	>2*
Partikelgröße (mm)	3 – 50	0,1 – 5	<0,2
Bemerkungen	• Design einfach • Teerbildung hoch	• T-Gradient gering • Schlacke-Gefahr	• Teerbildung gering • Rohstoffaufbereitung aufwändig

#### Technische FT-Reaktoren

Die FT-Reaktion ist ein Mehrphasensystem (Gas, Fest und gegebenenfalls Flüssig). Großtechnisch werden unterschiedliche FT-Reaktortypen betrieben, welche eine ausreichend gute Wärmeabfuhr aufweisen müssen. Dies ist notwendig wegen der hohen Exothermie und des Temperatureinflusses auf die

Produktverteilung (s. Kapitel 3.1). Die großtechnisch angewendeten Reaktoren sind in Abbildung 12.1 schematisch dargestellt.



**Abbildung 12.1:** Schematische Darstellung der großtechnisch eingesetzten Fischer-Tropsch-Reaktoren (Schaub und Edzang 2011)

### 12.1.2 Thermodynamische Aspekte

Bei der FT-Synthese können mehrere CO-Hydrierungsreaktionen unter Bildung von unterschiedlichen organischen Produkten zeitgleich stattfinden. Unter typischen FT-Temperaturen (200 – 350 °C) führt die CO-Hydrierung thermodynamisch am günstigsten zu CH<sub>4</sub> (Gleichungen 12.1). Im Vergleich zu den Alkenen ist die Bildung der Alkane bei gleicher C-Zahl bevorzugt. Dies wird am Beispiel vom Propen und Propan in Gleichungen 12.2 und 12.3 gezeigt.



Neben den Kohlenwasserstoffen können Aldehyde wie Ethanal entstehen (Gleichungen 12.4). Die Bildung anderer sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe wie Alkohole ist auch möglich. Neben der CO-Hydrierung können auch CO<sub>2</sub>-



bildende Reaktionen ablaufen. Die CO-Shift- und die Boudouard-Reaktion werden, insbesondere bei hohen Temperaturen, thermodynamisch begünstigt (Gleichungen 12.5 bzw. 12.6). Die Zahlenwerte der freien Reaktionsenthalpien in Gleichungen 12.1 – 12.6 sind Kölbel und Ralek 1977 entnommen. Die Produktverteilung bei der FT-Synthese wird allerdings nicht nur thermodynamisch sondern maßgeblich katalytisch, d. h. reaktionskinetisch kontrolliert (s. Kapitel 3.1.2).

## 12.2 Ergänzungen zu Vorgehensweise und Methoden

### 12.2.1 Verwendete Stoffe

Tabelle 12.3 enthält eine Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Stoffe.

**Tabelle 12.3:** Verwendete Stoffe und deren Hauptanwendungen

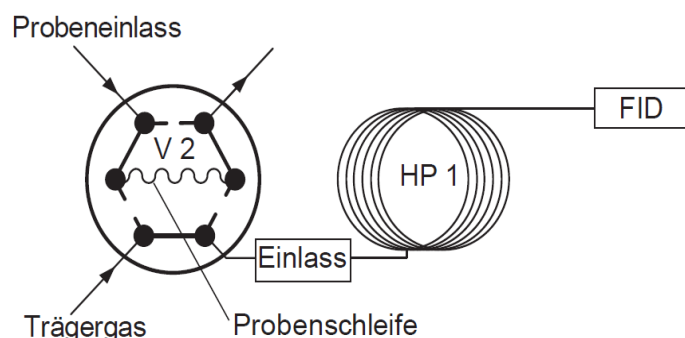
Stoffe	Reinheit	Hersteller	Hauptanwendungen
Kohlenmonoxid	1.8	Air liquide	Edukt FT und Edukt CO-SH
Wasserstoff	5.0	Basi	Edukt FT, Reduktion von Katalysatoren und FID
Destilliertes Wasser	-	-	Edukt CO-SH
Stickstoff	5.0	Air liquide	Referenzgas zur Analyse anorganischer Gase und Methan
Cyclopropan	2.0	Air liquide	Referenzgas zur Analyse organischer Stoffe C <sub>1-20</sub>
Argon	4.6	Air liquide	Druckhaltgas, Verdünnung der Edukte und Trägergas WLD
Synthetische Luft	-	Basi	FID
Helium	4.6	Air liquide	Trägergas FID
Flüssigstickstoff	-	Air liquide	Kühlung des offline-GCs zur Analyse organischer Stoffe C <sub>1-20</sub>

### 12.2.2 Gaschromatographie

#### Online-GC

Abbildung 12.2 zeigt schematisch die Ventilschaltung zur Analyse der Kohlenwasserstoffe am FID des online-GCs. Dabei ist Helium das Trägergas. Näheres über die Funktionsweise der Analyse an- und organischer Stoffe mit

dem online-GC befindet sich in Kapitel 4.2. In Tabelle 12.4 sind einige Angaben zu Analysenspezifikationen des online-GCs aufgelistet.



**Abbildung 12.2:** Säule- und Ventilsaufbau zur Analyse organischer Stoffe. FID im online-GC. – „aus“-Stellung, --„ein“-Stellung (Unruh 2006)

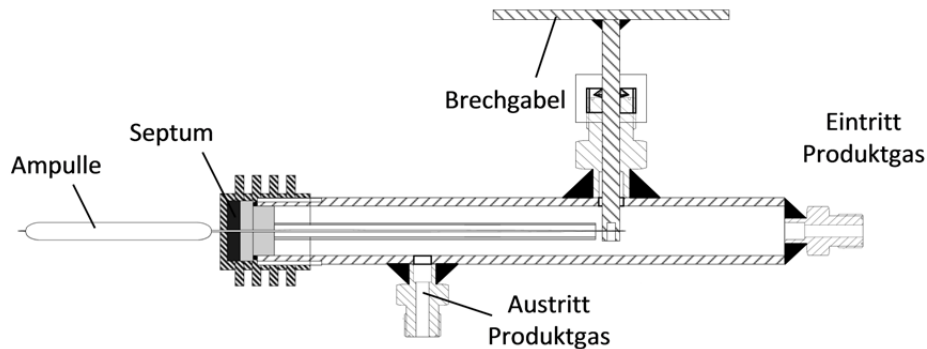
**Tabelle 12.4:** Spezifikationen des online-Gaschromatographen

Analyse anorganischer Stoffe und Methan	
Detektor	Wärmeleitfähigkeitsdetektor, 270 °C
Säule 1	Stationäre Phase: HP-1 (Dimethylpolysiloxan), L = 30 m, $d_{\text{innen}} = 0,534$ mm, Filmdicke = 2,65 $\mu\text{m}$
Säule 2	Stationäre Phase: HP-Plot Q (Porapak-Q and Porapak-N), L = 30 m, $d_{\text{innen}} = 0,539$ mm, Filmdicke = 40 $\mu\text{m}$
Säule 3	Stationäre Phase: HP-Molesieb, L = 30 m, $d_{\text{innen}} = 0,533$ mm, Filmdicke = 25 $\mu\text{m}$
Trärgas	Argon
Analyse organischer Stoffe C <sub>1-10</sub>	
Detektor	Flammenionisationsdetektor, 270 °C
Säule 4	Stationäre Phase: HP-1 (Dimethylpolysiloxan), L = 50 m, $d_{\text{innen}} = 0,32$ mm, Filmdicke = 0,52 $\mu\text{m}$
Trärgas	Helium
Weitere Analysenspezifikationen	
T-Programm	$T_{\text{Start}} = 37$ °C, $T_{\text{Ende}} = 270$ °C, T-Rampe < 15 °C/min
Analysendauer	28 min

### Ampullen-Probennehmer

Für eine genauere Analyse organischer Produkte mit dem offline-GC ist der Einsatz eines Ampullen-Probennehmers notwendig (s. Abbildung 12.3). Die

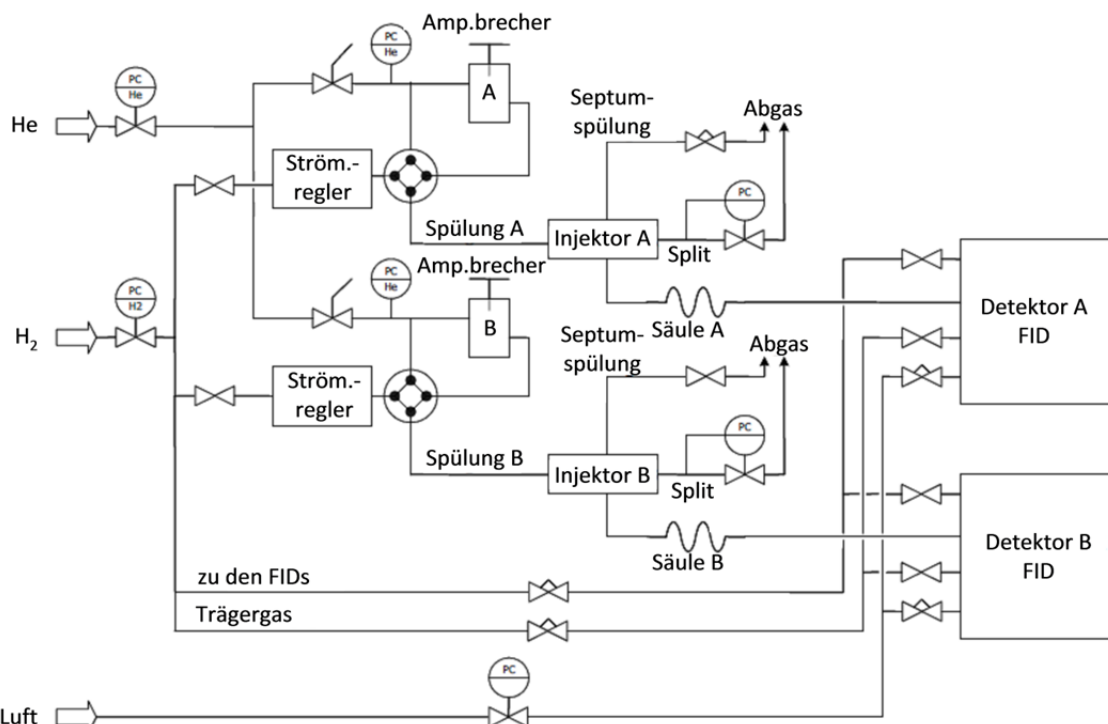
Kapillare einer evakuierten Glasampulle wird durch ein Septum in den Ampullen-Probennehmer geschoben und von Produktgas umspült. Durch Brechen der Spitze der Kapillare füllt sich die evakuierte Glasampulle mit Produktstrom und Referenzgas. Anschließend wird die Kapillare abgeschmolzen und kann zur späteren Analyse gelagert werden. Diese Ampullen-Technik ist von Schulz et al. 1984 ausführlich beschrieben.



**Abbildung 12.3:** Querschnittsansicht des Ampullen-Probennehmers (Pabst 2013)

### offline-GC

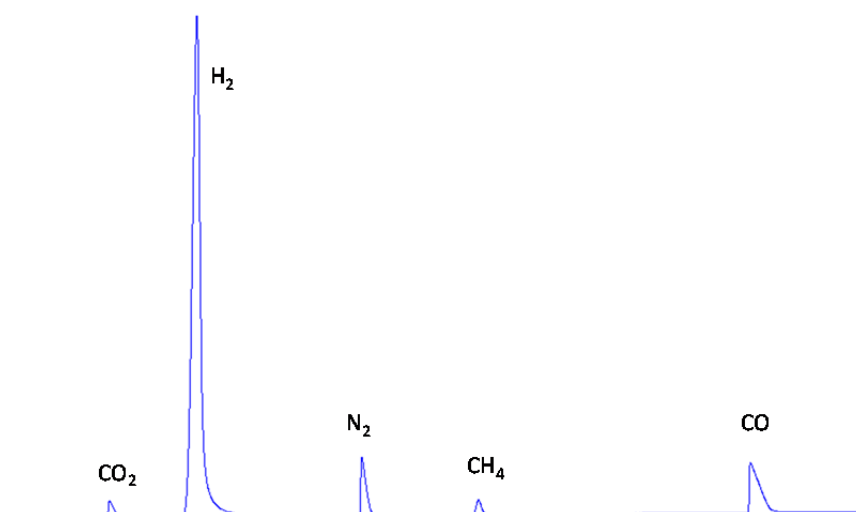
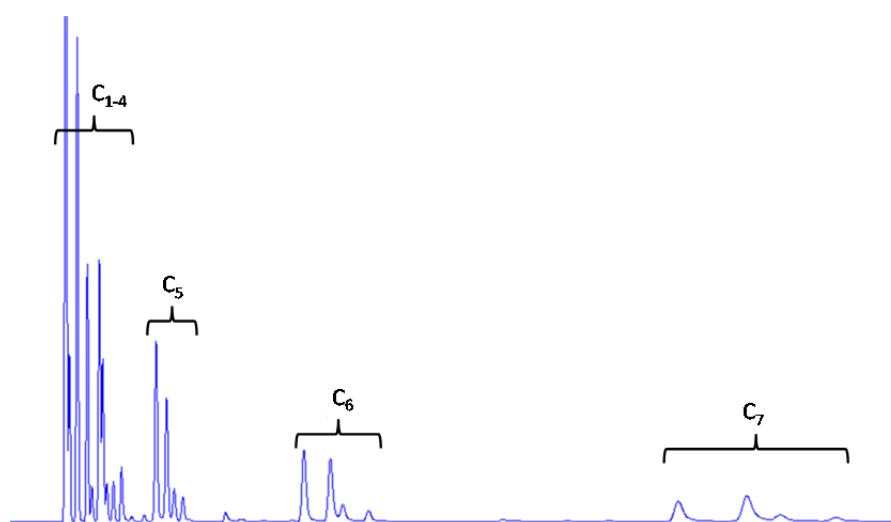
Die Analyse der organischen Verbindungen  $C_{1-20}$  erfolgt unter Verwendung eines offline-GCs. Dieser ist mit zwei parallelen Analysensträngen ausgestattet. Näheres über die Funktionsweise des offline-GCs befindet sich in Kapitel 4.2. Abbildung 12.4 zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaus und Tabelle 12.5 enthält eine Auflistung von Analysenspezifikationen des offline-GCs.

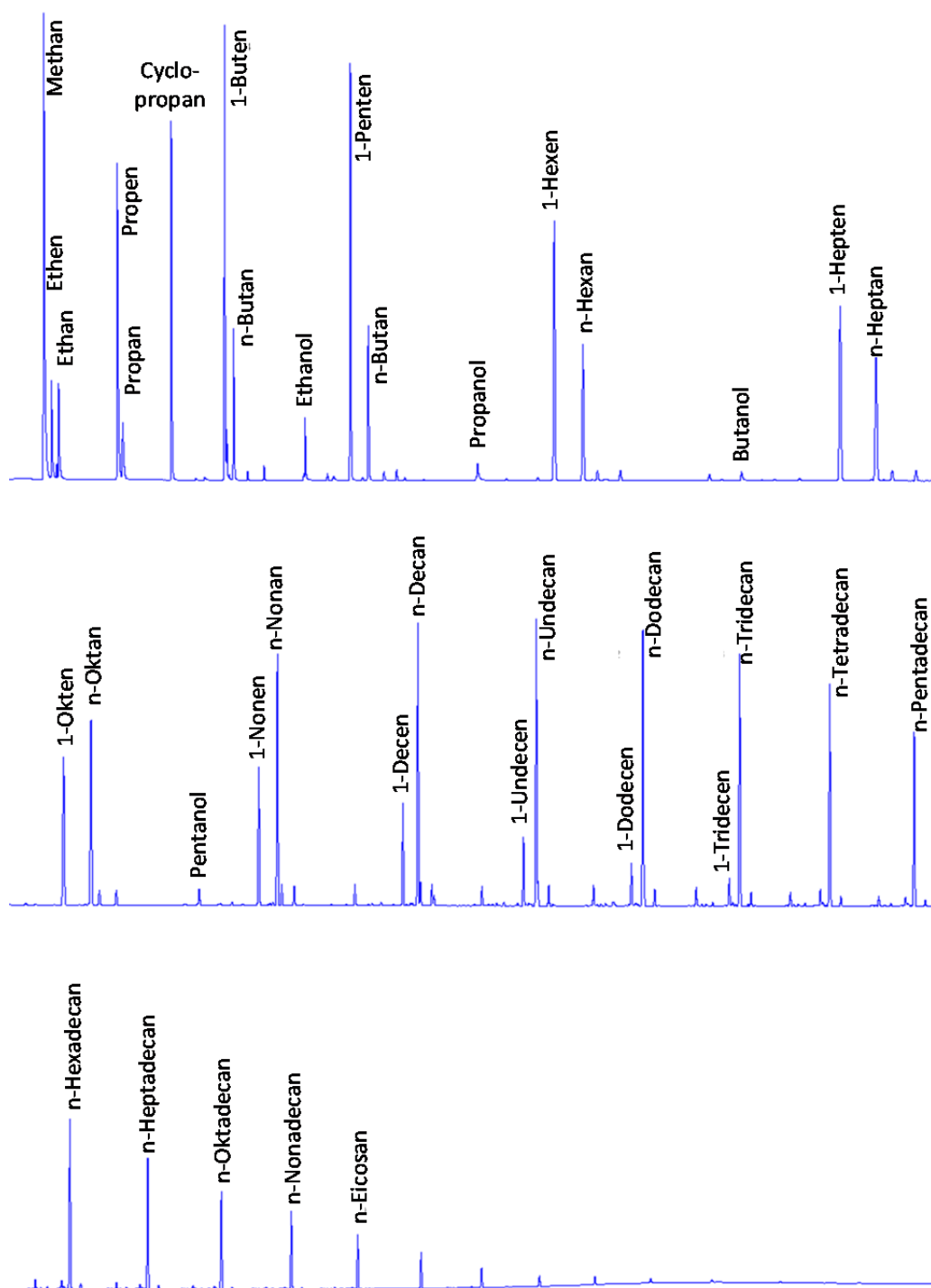


**Abbildung 12.4:** Schematische Darstellung des Aufbaus des offline-GCs (Pabst 2013)

**Tabelle 12.5:** Spezifikationen des offline-GaschromatographenAnalyse organischer Stoffe C<sub>1-20</sub> mit Trennung der Alkene, Alkane und Alkohole

Detektoren	2 x Flammenionisationsdetektoren, 300 °C
Säulen	2 x WCOT Fused Silica, Stationäre Phase: CP-Sil 5 CB, L = 50 m, d <sub>innen</sub> = 0,32 mm, Filmdicke = 0,5 µm
Trägergas	Helium
Probenvolumen	20 µl
T-Programm	T <sub>Start</sub> = -80 °C, T <sub>Ende</sub> = 300 °C, T-Rampe < 15 °C/min
Analysendauer	80 min

**Beispiel-Chromatogramme****Abbildung 12.5:** Beispiel-Chromatogramm aus der Analyse anorganischer Stoffe und Methan (WLD, online-GC), Bedingungen: s. Tabelle 12.4**Abbildung 12.6:** Beispiel-Chromatogramm aus der Analyse organischer Stoffe C<sub>1-8</sub> (FID, online-GC), Bedingungen: s. Tabelle 12.4

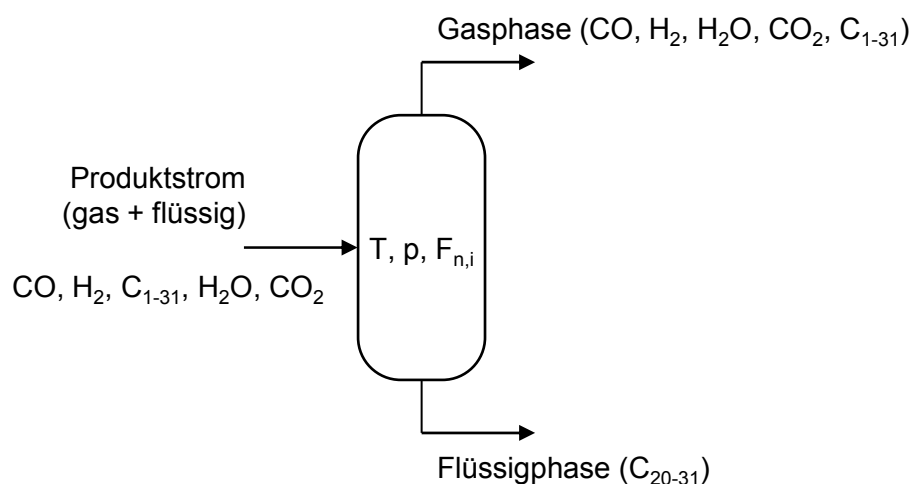


**Abbildung 12.7:** Beispiel-Chromatogramm aus der Analyse organischer Stoffe C<sub>1-20</sub> (FID, offline-GC), Bedingungen: s. Tabelle 12.5

Beispiel-Chromatogramme aus der gaschromatographischen Analyse von Wachsproben können der Vorgängerarbeit entnommen werden (Pabst 2013).

### 12.2.3 Dampf-Flüssigkeit-Betrachtungen mit Aspen

Zur Abschätzung der Anteile der Kohlenwasserstoffprodukte in der Gas- und Flüssigphase unter Reaktionsbedingungen erfolgen Phasengleichgewichtsberechnungen mithilfe der Software Aspen Plus. Dazu werden die aus den Analysen (online-GC, offline-GC und gegebenenfalls Analyse von Wachsproben) ermittelten Stoffmengenströme der anorganischen Stoffe und der organischen Produkte der Fraktion C<sub>1-31</sub> einer idealen Flash-Stufe mit ideal angenommenen Stoffen zugegeben (Abbildung 12.8). Die Simulation verläuft isobar bei 1 MPa. Die Simulationstemperatur wird nach dem betrachteten Betriebspunkt gewählt.



**Abbildung 12.8:** Schematische Darstellung einer idealen Flash-Stufe mit durchströmenden Stoffen zur Berechnung des Phasengleichgewichts unter Reaktionsbedingungen (Aspen Plus)

## 12.3 Ergänzungen zum Reaktormodell

### 12.3.1 Annahme des Pfropfstromreaktors

#### Randgängigkeitskriterium

Bei Festbettreaktor ist die Partikeldichte höher in der Mitte als in der Nähe der Reaktorwand. Diese ungleichmäßige Partikelverteilung kann zu Bypass-Effekten führen (inhomogene Geschwindigkeitsverteilung in radialer Richtung), welche die Diskussion der Ergebnisse beeinträchtigen können. Bypass-Effekte sind vernachlässigbar, wenn das Randgängigkeitskriterium erfüllt ist (Gleichung 12.7). Mit einem Reaktorspalt von 2 mm, angenommen als Reaktordurchmesser  $d_R$ , und einem maximalen Katalysatordurchmesser  $d_{Kat}$  von 0,16 mm ist das Kriterium mit 12,5 erfüllt.

$$\frac{d_R}{d_{Kat}} > 10 \quad (12.7)$$

## Axiales Dispersionsmodell

Ein Festbettreaktor kann als eine Reihe einer bestimmten Anzahl von CSTR angenähert werden. Dabei korreliert diese Anzahl mit der aktiven Schüttlänge. Je kleiner die aktive Schüttlänge desto ausgeprägter die radialen Gradienten und desto höher die Abweichung von einer Pfropfströmung. Die einheitenlose Péclet-Zahl  $Pe_{ax}$  und das modifizierte Mears-Kriterium ermöglichen die Berechnung der Mindestlänge  $L_{Kat,min}$  der Aktivschüttung unter Berücksichtigung der Konzentrationsänderung durch die Reaktion (Gleichung 12.8, Kapteijn und Moulijn 2008). Dabei ist die axiale Péclet-Zahl ein Maß für das Verhältnis des axialen Konvektionsstroms zum axialen Dispersionsstrom  $D_{ax}$  (Gleichung 12.9, Mears 1971). Für Experimente im Labormaßstab kann mit einer axialen Péclet-Zahl zwischen 0,3 und 0,7 für  $Re < 20$  gerechnet werden (Kapteijn und Moulijn 2008). In Gleichung 12.8 stehen  $n$  und  $X$  für die Reaktionsordnung bzw. für den Umsatz eines Edukts.

$$\frac{L_{Kat}}{d_{Kat}} > \frac{8 \cdot n}{Pe_{ax}} \cdot \ln\left(\frac{1}{1-X}\right) \quad (12.8)$$

$$Pe_{ax} = \frac{u_0 \cdot d_{Kat}}{D_{ax}} \quad (12.9)$$

Die einheitenlose Reynolds-Zahl  $Re$  ergibt sich aus der Gasleerrohrgeschwindigkeit  $u_0$ , dem Partikeldurchmesser des Katalysators, der Gasdichte  $\rho_g$  und der dynamischen Viskosität  $\eta_g$  des Gasgemisches nach Gleichung 12.10.

$$Re = \frac{u_0 \cdot d_{Kat}}{\eta_g / \rho_g} \quad (12.10)$$

Unter der Annahme eines idealen Gasverhaltens kann die Berechnung der dynamischen Viskosität eines Stoffes  $i$  mit Gleichung 12.11 erfolgen. Dabei sind die Konstanten  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  und  $E$  der Literaturstelle Kleiber und Joh 2006 entnommen. Unter der Anwendung der Mischungsregeln von Wilke 1950 ergibt sich die dynamische Viskosität des Gasgemisches (Gleichung 12.12)

$$\frac{\eta_i}{Pa \cdot s} = A + B \cdot \frac{T}{K} + C \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^2 + D \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^3 + E \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^4 \quad (12.11)$$

$$\eta_g = \sum \frac{\eta_i}{1 + \frac{1}{y_i} \cdot \sum_{k \neq i} y_k \cdot F_{ik}} \quad \text{mit } F_{ik} = \frac{\left(1 + (\eta_i/\eta_k)^{1/2} \cdot (M_k/M_i)^{1/4}\right)^2}{\sqrt{8 \cdot (1 + M_i/M_k)}} \quad (12.12)$$

Die Gasdichte unter Reaktionsbedingungen berechnet sich mit Gleichung 12.13 (ideales Gasverhalten).

$$\rho_g = \frac{p_R \cdot M_{\text{gemisch}}}{R \cdot T_R} \quad (12.13)$$

Vor der Aktivschüttung befindet sich eine inerte Schüttung aus SiC-Partikeln zur Einstellung einer Pfropfströmung. Die Mindesthöhe  $L_{\text{SiC}}$  der inerten Schüttung kann mit Gleichung 12.14 abgeschätzt werden. Dabei ist die einheitenlose Bodenstein-Zahl  $Bo$  ein Maß für das Verhältnis des Konvektionsstroms zum Diffusionsstrom (Baerns et al. 1987). Eine Pfropfströmung stellt sich ein, wenn die Bodenstein-Zahl mehr als 50 beträgt (Fitzer et al. 1995).

$$Bo = \frac{u_0 \cdot L_{\text{SiC}}}{D} \approx \frac{Pe_{\text{ax}} \cdot L_{\text{SiC}}}{d_{\text{SiC}}} > 50 \quad (12.14)$$

Die in Tabelle 12.6 aufgeführten Zahlenwerte ermöglichen die Berechnung der aktiven Mindestlänge und der Bodensteinzahl. Mit experimentellen aktiven Schüttungslängen von 100 bis 220 mm und einer Einlaufhöhe von 40 mm ist die Annahme des Pfropfstromreaktors gerechtfertigt.

**Tabelle 12.6:** Zahlenwerte der Größen zur Berechnung der aktiven Mindestlänge  $L$  nach dem Mears-Kriterium.  $n = 2$ ,  $X = 0,95$ ,  $T = 230 \text{ °C}$ ,  $p = 1 \text{ MPa}$

Größen	Einheit	Co-FT-Schüttung	Cu-CO-SH-Schüttung
$(y_{\text{CO}}/y_{\text{H}_2}/y_{\text{H}_2\text{O}})_{\text{ein}}$	-	0,5 / 0,5 / -	0,38 / 0,33 / 0,29
$F_{V,\text{ein}}$	$10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$	27,5	39,5
$A_{\text{Quer, Reaktor}}$	$10^{-6} \text{ m}^2$	37,7	37,7
$u_0$	$10^{-3} \text{ m/s}$	0,7	1,1
$d_{\text{Kat}}$	$10^{-6} \text{ m}$	160	160
$\rho_g$	$\text{kg/m}^3$	3,7	4
$\eta_g$	$10^{-6} \text{ Pa s}$	8,6	6
$Re$	-	0,05	0,11
$Pe_{\text{ax}}$	-	0,5	0,5
$L_{\text{Kat,min}}$	mm	15	15
$d_{\text{SiC}}$	$10^{-6} \text{ m}$	300	300
$L_{\text{SiC}}$	mm	40	40
$Bo$	-	66,7	66,7



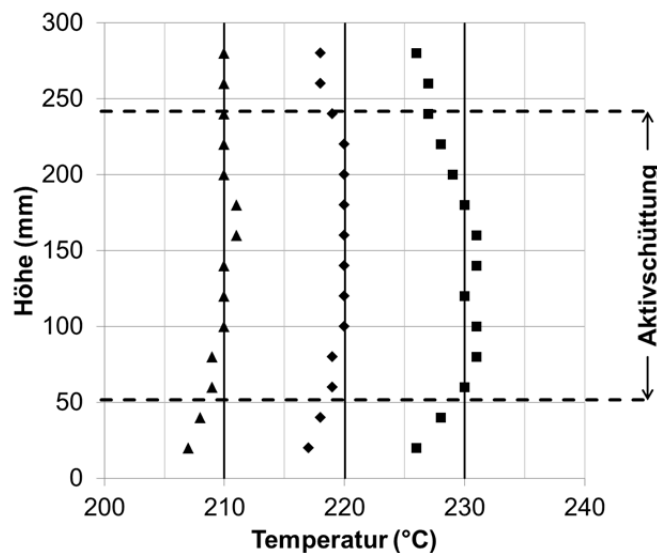
### 12.3.2 Annahme der isobaren und isothermen Betriebsweise

Die Annahme einer nahezu isobaren Betriebsweise lässt sich mit den gemessenen Druckdifferenzen  $\Delta p$  über der gesamten Schüttung überprüfen. Die gemessenen Zahlenwerte sind zusammen mit den eingestellten Eintrittsgesamtvolumenströmen in Tabelle 12.7 aufgetragen. Die maximal gemessene Druckdifferenz von 0,11 bar ist gegenüber dem Gesamtdruck von ca. 10 bar vernachlässigbar.

**Tabelle 12.7:** Bereiche gemessener Druckdifferenzen zwischen Reaktorkopf und -austritt bei unterschiedlichen Eintrittsvolumenströmen.  $p_{\text{gesamt}} = 10 \text{ bar}$

$F_{V,\text{ein, NTP}}$ (ml/min)	30 – 60	90	120	180
$\Delta p$ (bar)	0,01 – 0,05	0,05 – 0,08	0,05 – 0,09	0,08 – 0,11

In der Mitte des Festbettreaktors befindet sich ein axial bewegliches Thermoelement zur Messung der Temperatur entlang der Schüttung (s. Abbildung 4.4, Kapitel 4.1.1). Auf diese Weise kann überprüft werden, wie die Betriebstemperatur von der Solltemperatur abweicht. Abbildung 12.9 zeigt beispielhaft aufgenommene Temperaturprofile. Abweichungen von  $-3^\circ\text{C}$  und  $-2^\circ\text{C}$  sind bei  $230^\circ\text{C}$  an zwei Messstellen an Anfang der Aktivschüttung zu sehen. Ausgenommen von diesen Messstellen zeigen alle anderen Messpunkte Abweichungen von höchstens  $\pm 1^\circ\text{C}$  und erlauben die näherungsweise Annahme eines isothermen Betriebs. Die rechnerische Überprüfung des Auftretens von Temperaturgradienten innerhalb des Katalysators erfolgt in Kapitel 12.3.4.



**Abbildung 12.9:** Ausgewählte gemessene Temperaturprofile entlang der Schüttung bei Solltemperaturen von 210, 220 und 230 °C

### 12.3.3 Einfluss des Stofftransports

Die Abschätzung des Einflusses der Transportvorgänge auf den Betrieb des isotherm und isobar angenommen Reaktors geschieht unter den Annahmen eines stationären Zustandes, einer Aktivschüttung aus gleichgroßen kugelförmigen Partikeln und einer idealen Gasphase.

#### Äußerer Stofftransport

Bei der CO-Shift (SH)-Reaktion separat als einfaches System aus einer Gas- und Festphase kann die Modellvorstellung des äußeren Stofftransports durch einen Film angewendet werden (Filmmodell). Basierend auf dem Filmmodell gelingt die Abschätzung des Einflusses des äußeren Stofftransports mit der einheitenlosen Carberry-Zahl  $Ca$  (Gleichung 12.15). Diese kann als Verhältnis der effektiven volumenbezogenen Reaktionsgeschwindigkeit zu der maximalen Hemmung durch die äußere Stoffübertragung angesehen werden. Am größten ist diese Hemmung, wenn ein Edukt nicht schnell genug zum Katalysator gelangt ( $C_{\text{Kat}} = 0$ ). Für eine isotherme und irreversible Reaktion erster Ordnung muss  $Ca$  kleiner als 0,05 sein, um die Hemmung durch die äußere Stoffübertragung vernachlässigen zu können (Kapteijn und Moulijn 2008).

$$Ca = \frac{r_{\text{SH,V}}}{k_g \cdot a_{\text{Kat,geo}} \cdot C_{\text{bulk}}} = \frac{C_{\text{bulk}} - C_{\text{Kat}}}{C_{\text{bulk}}} < \frac{0,05}{|n|} \quad (12.15)$$

Der Stoffübertragungskoeffizient  $k_g$  in der Gasphase ergibt sich aus der einheitenlosen Sherwood-Zahl  $Sh$  (Gleichung 12.16).

$$Sh = \frac{k_g \cdot d_{\text{Kat}}}{D_g} \quad (12.16)$$

Der Diffusionskoeffizient  $D_g$  eines Edukts im Gasmisch kann mit Gleichung 12.17 berechnet werden (Baerns und Hofmann 2006).

$$D_g = \frac{1 - y_i}{\sum_{k=1, k \neq i} y_i / D_{i,k}} \quad (12.17)$$

Die binären Diffusionskoeffizienten  $D_{i,k}$  berechnen sich nach Fuller mit Gleichung 12.18. Dabei sind die Diffusionsvolumina  $\Delta v$  aus Tabellen in Kleiber und Joh 2006 zu entnehmen.

$$\frac{D_{i,k}}{\text{cm}^2/\text{s}} = \frac{0,00143 \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^{1,75} \cdot \left( \left(\frac{M_i}{\text{g/mol}}\right)^{-1} + \left(\frac{M_k}{\text{g/mol}}\right)^{-1} \right)^{1/2}}{\left(\frac{p}{\text{bar}}\right) \cdot \sqrt{2} \cdot \left( (\sum \Delta v_i)^{1/3} + (\sum \Delta v_k)^{1/3} \right)^2} \quad (12.18)$$

Die Berechnung der Sherwood-Zahl in einem durchströmten Festbett geschieht mit Gleichung 12.19 (Bearn und Hofmann 2006).

$$Sh = 2 + 1,9 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33} \quad (12.19)$$

Die einheitenlose Schmidt-Zahl  $Sc$  berechnet sich mit Gleichung 12.20 mithilfe der dynamischen Viskosität, der Gasdichte und des Diffusionskoeffizienten eines Edukts.

$$Sc = \frac{\eta_g / \rho_g}{D_g} \quad (12.20)$$

Im Fall der CO-SH-Reaktion separat (s. Kapitel 5.2) erfolgt die Abschätzung des Einflusses des äußeren Stofftransports bei einer hohen Temperatur und bei dem kleinsten eingestellten Eintrittsvolumenstrom. Die Ergebnisse dazu für die CO-SH-Reaktion im Festbettreaktor als PFR sind in Tabelle 12.8 dargestellt. Nach dem Carberry-Kriterium kann der äußere Stofftransporteinfluss dabei vernachlässigt werden (s. Gleichung 12.15).

**Tabelle 12.8:** Zahlenwerte der Größen zur Abschätzung des Einflusses des äußeren Stofftransports auf die CO-Shift-Reaktion mit Cu-Katalysator separat (sep).  $T = 230 \text{ C}$ ,  $F_{V,\text{ein}} = 39,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$ ,  $\tau_{\text{mod,Cu-Kat}} = 2091 \text{ kg s/m}^3$ ,  $(\text{CO}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})_{\text{ein}} = 0,38/0,33/0,29$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

Größe	Einheit	Zahlenwert
$u_0$	$10^{-3} \text{ m/ s}$	1,05
$a_{\text{Kat,geo}}$	$1/ \text{ m}$	37500
$\rho_{\text{Cu-Kat}}$	$\text{kg/ m}^3$	2582
$\eta_g$	$10^{-6} \text{ Pa s}$	6 – 10
$\rho_g$	$\text{kg/ m}^3$	3,96
$D_{g,\text{CO}}$	$10^{-6} \text{ m}^2/ \text{ s}$	2,95 – 6,02
$D_{g,\text{H}_2\text{O}}$	$10^{-6} \text{ m}^2/ \text{ s}$	2,22 – 5,95
Re	-	0,07 – 0,11
$Sc_{\text{CO}}$	-	0,43 – 0,51
$Sc_{\text{H}_2\text{O}}$	-	0,43 – 0,68
$Sh_{\text{CO}}$	-	2,37 – 2,51
$Sh_{\text{H}_2\text{O}}$	-	2,37 – 2,56
$k_{g,\text{CO}}$	$10^{-3} \text{ m/ s}$	44,7 – 89,1
$k_{g,\text{H}_2\text{O}}$	$10^{-3} \text{ m/ s}$	35,5 – 88
$r_{\text{SH,sep}}$	$10^{-3} \text{ mol/ s/ kg}$	0,96 – 24,2
$r_{\text{SH,sep,V}}$	$\text{mol/ s/ m}^3$	2,48 – 62,7
$Ca_{\text{CO}}$	-	$< 4,12 \cdot 10^{-4}$
$Ca_{\text{H}_2\text{O}}$	-	$< 6,98 \cdot 10^{-4}$

Im Fall der Fischer-Tropsch (FT)-Synthese separat oder in Kombination mit der CO-SH-Reaktion wird der Einfluss des äußeren Stofftransports mithilfe der Gleichung 12.21 als Kriterium abgeschätzt (Baerns und Hofmann 2006). Dabei ist  $k_{j,v}$  die volumenbezogene Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $j$ . Es wird dabei angenommen, dass der Katalysator mit einer flüssigen Schicht aus Kohlenwasserstoffen umgeben ist. Zur Vereinfachung der Berechnung besteht diese Flüssigphase nur aus Eicosan  $C_{20}H_{42}$ .

$$\frac{d_{\text{Kat}}^{1,5} \cdot k_{j,v}}{(1 - \varepsilon_{\text{Bett}}) \cdot 11 \cdot \sqrt{u_0} \cdot D_1} < 0,1 \quad (12.21)$$

Der Diffusionskoeffizient  $D_1$  eines Edukts in der Flüssigkeit berechnet sich nach der Gleichung 12.22 (Wilke und Chang 1955, Poling et al. 2001).

$$D_1 = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} \cdot (\varphi_1 \cdot M_1)^{1/2} \cdot T}{\eta_l \cdot V_m^{0,6}} \quad (12.22)$$

Die dynamische Viskosität der Flüssigphase ergibt sich mit der Korrelation von Kleiber und Joh 2006 aus dem VDI-Wärmeatlas (Gleichung 12.23).

$$\ln\left(\frac{\eta_l}{\text{Pa} \cdot \text{s}}\right) = A + \frac{B}{T/\text{K}} + C \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right) + D \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^2 + E \cdot \left(\frac{T}{\text{K}}\right)^3 \quad (12.23)$$

Tabelle 12.9 enthält die Rechenergebnisse zur Abschätzung des äußeren Stofftransporteinflusses auf die FT-Reaktion mit dem Co-Katalysator separat (s. Kapitel 5.3).

**Tabelle 12.9:** Zahlenwerte der Größen zur Abschätzung des Einflusses des äußeren Stofftransports auf die Co-basierte FT-Reaktion separat (sep).  
 $T = 230 \text{ C}$ ,  $F_{V,\text{ein}} = 27,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$ ,  $\tau_{\text{mod,Co-Kat}} = 3000 \text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

Größe	Einheit	Zahlenwert	
		$(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{ein}} = 1$	$(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{ein}} = 2$
$u_0$	$10^{-3} \text{ m/s}$	0,7	0,7
$\rho_{\text{Co-Kat}}$	$\text{kg/m}^3$	1426	1426
$\varepsilon_{\text{Bett}}$	-	0,5	0,5
$\eta_l$	$10^{-6} \text{ Pa s}$	394,8	394,8
$D_{1,\text{CO}}$	$10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	19,2	19,2
$D_{1,\text{H}_2}$	$10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	32,1	32,1
$r_{\text{FT, sep}}$	$10^{-3} \text{ mol/s/kg}$	0,2 – 1,3	0,4 – 1,8
$k_{\text{FT, sep, V, CO}}$	$1/\text{s}$	0,01 – 0,15	0,08 – 0,32
$k_{\text{FT, sep, V, H}_2}$	$1/\text{s}$	0,63 – 0,94	0,05 – 0,62
Kriterium für CO	-	< 0,01	< 0,03
Kriterium für $\text{H}_2$	-	< 0,07	< 0,05

Mit Gleichung 12.21 als Kriterium kann für diese Anordnung eine Limitierung der FT-Reaktion durch den äußeren Stofftransport vernachlässigt werden.

Im Fall einer Kombination der zwei Katalysatoren Co und Cu in einer Zweischicht (ZS)-Anordnung zeigt der Cu-Katalysator eine andere Aktivität als bei der CO-SH-Referenzanordnung mit Cu separat (s. Kapitel 5.6.1 und 5.6.4). Dieser Effekt dürfte nicht auf einen Einfluss des äußeren Stofftransports zurückzuführen sein, weil die in Tabelle 12.10 aufgeführten Ergebnisse nur eine geringe äußere Stofftransporthemmung vermuten lassen.

**Tabelle 12.10:** Zahlenwerte der Größen zur Abschätzung des Einflusses des äußeren Stofftransports auf die Cu-basierte CO-SH-Reaktion in einer Zweischicht (ZS)-Anordnung.  $T = 220\text{ C}$ ,  $F_{V,\text{ein}} = 26,3 \cdot 10^{-9}\text{ m}^3/\text{s}$ ,  $\tau_{\text{mod,Cu-Kat}} = 3200\text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1\text{ MPa}$

Größe	Einheit	Zahlenwert
$u_0$	$10^{-3}\text{ m/ s}$	0,7
$\varepsilon_{\text{Bett}}$	-	0,5
$\rho_l$	$\text{kg/ m}^3$	654
$\eta_l$	$10^{-6}\text{ Pa s}$	424,7
$D_{l,\text{CO}}$	$10^{-9}\text{ m}^2/\text{ s}$	17,6
$D_{l,\text{H}_2\text{O}}$	$10^{-9}\text{ m}^2/\text{ s}$	24,4
$r_{\text{SH,ZS}}$	$10^{-3}\text{ mol/ s/ kg}$	1 – 5,8
$r_{\text{SH,ZS,V}}$	$\text{mol/ s/ m}^3$	2,7 – 15,1
$k_{\text{SH,ZS,V,CO}}$	$1/\text{ s}$	0,06 – 0,17
$k_{\text{SH,ZS,V,H}_2\text{O}}$	$1/\text{ s}$	0,11 – 0,22
Kriterium für CO	-	< 0,02
Kriterium für H <sub>2</sub> O	-	< 0,02

Auch im Fall einer Kombination der Katalysatoren Co und Cu in einer physikalischen Mischung (PM, s. Kapitel 5.5) erfolgt eine Abschätzung des äußeren Stofftransporteinflusses. Dabei bezieht sich diese Abschätzung lediglich auf das Edukt CO, welches durch die parallel ablaufenden Reaktionen FT und CO-SH kontinuierlich verbraucht wird. Die Zahlenwerte der benötigten Größen sind in Tabelle 12.11 aufgelistet. Die Ergebnisse zeigen, dass der Einfluss des äußeren Stofftransports vernachlässigt werden kann.

Bei allen untersuchten Anordnungen zur FT-Synthese (separat, Zweischicht und physikalische Mischung) dürfte die Anwesenheit von flüssigen Kohlenwasserstoffen um die Co-Katalysatorpartikel und gegebenenfalls um die Cu-Katalysatorpartikel keine bedeutende Hemmung durch den äußeren Stofftransport verursachen.

**Tabelle 12.11:** Zahlenwerte der Größen zur Abschätzung des Einflusses des äußeren Stofftransports auf die FT- und die CO-SH-Reaktion in einer physikalischen Mischung (PM).  $T = 230 \text{ C}$ ,  $F_{V,\text{ein}} = 55 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$ ,  $\tau_{\text{mod,Co-Kat}} = 1000 \text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

Größe	Einheit	Zahlenwert
$m_{\text{Co-Kat}}/m_{\text{Cu-Kat}}$	-	1/2
$u_0$	$10^{-3} \text{ m/ s}$	1,5
$\varepsilon_{\text{Bett}}$	-	0,5
$\rho_l$	$\text{kg/ m}^3$	647
$\eta_l$	$10^{-6} \text{ Pa s}$	395
$D_{l,\text{CO}}$	$10^{-9} \text{ m}^2/\text{ s}$	19,3
$r_{\text{FT,PM}}$	$10^{-3} \text{ mol/ s/ kg}$	5,2 – 7,2
$r_{\text{SH,PM}}$	$10^{-3} \text{ mol/ s/ kg}$	0,06 – 1,98
$r_{\text{FT,PM,V}}$	$\text{mol/ s/ m}^3$	7,1 – 10
$r_{\text{SH,PM,V}}$	$\text{mol/ s/ m}^3$	0,1 – 5,1
$k_{\text{FT+SH,PM,V,CO}}$	$1/\text{ s}$	0,08 – 0,15
Kriterium für CO	-	<0,01

### Innerer Stofftransport

Unter den Annahmen, dass die Diffusionsvorgänge in den Poren mit dem Fickschen Gesetz beschrieben werden können und dass die Poren im Katalysator zylinderförmig sind, kann eine Abschätzung des inneren Stofftransporteinflusses durchgeführt werden. Dazu dient die Berechnung des Weisz-Moduls  $M_w$  (Gleichung 12.24). Dabei steht  $r_{j,V}$  für die volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit und  $C$  für die Konzentration eines Edukts in Katalysatornähe. Für eine Reaktion erster Ordnung ist der innere Stofftransporteinfluss nicht limitierend, wenn der Weisz-Modul  $M_w$  kleiner als 0,15 ist (Levenspiel 1999).

$$M_w = \left( \frac{d_{\text{Kat}}}{6} \right)^2 \cdot \frac{n+1}{2} \cdot \frac{r_{j,V}}{D_{\text{eff,p}} \cdot C} \leq 0,15 \quad (12.24)$$

Bei CO-SH-Versuchen mit Cu separat berechnet sich der gasseitige effektive Diffusionskoeffizient in den Poren mit Gleichung 12.25.

$$D_{\text{eff,p}} = D_p \cdot \frac{\varepsilon_p}{\tau} \quad (12.25)$$

$$D_p = \left( \frac{1}{D_g} + \frac{1}{D_{\text{kn}}} \right)^{-1} \quad (12.26)$$

$$\frac{D_{\text{kn}}}{\text{m}^2/\text{s}} = \frac{d_p}{3} \cdot \sqrt{\frac{8}{\pi} \cdot \frac{R \cdot T}{M}} \cdot \sqrt{1000} \quad (12.27)$$

Baerns und Hofmann 2006 geben charakteristische Bereiche von 0,2 – 0,7 für die Porosität  $\varepsilon_p$  und von 3 – 7 für die Tortuosität  $\tau$  der Poren an. Der gasseitige Diffusionskoeffizient  $D_p$  in Pore wird mit Gleichung 12.26 nach Bosanquet berechnet. Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten  $D_g$  erfolgt mit Gleichung 12.17. Der Knudsen-Diffusionskoeffizient wird mit Gleichung 12.27 berechnet.

**Tabelle 12.12:** Zahlenwerte der Größen zur Abschätzung des Einflusses des inneren Stofftransports auf die CO-Shift-Reaktion mit Cu-Katalysator separat (sep).  $T = 230 \text{ C}$ ,  $F_{V,\text{ein}} = 87,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$ ,  $\tau_{\text{mod,Cu-Kat}} = 945 \text{ kg s/m}^3$ ,  $(\text{CO}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})_{\text{ein}} = 0,38/0,33/0,29$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

Größe	Einheit	Zahlenwert
$\varepsilon_{p,\text{Cu-Kat}}$	-	0,46
$\tau$	-	6
$d_p$	$10^{-9} \text{ m}$	9,1
$D_{g,\text{CO}}$	$10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	2,89 – 5,19
$D_{g,\text{H}_2\text{O}}$	$10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	2,17 – 4,7
$D_{\text{Kn},\text{CO}}$	$10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	1,87
$D_{\text{Kn},\text{H}_2\text{O}}$	$10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	2,33
$D_{p,\text{CO}}$	$10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	1,36 – 1,38
$D_{p,\text{H}_2\text{O}}$	$10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	1,12 – 1,56
$D_{\text{eff},p,\text{CO}}$	$10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	0,09 – 0,11
$D_{\text{eff},p,\text{H}_2\text{O}}$	$10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	0,09 – 0,12
$C_{\text{CO}}$	$\text{mol}/\text{m}^3$	41,8 – 89,4
$C_{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{mol}/\text{m}^3$	21,5 – 69,1
$r_{\text{SH,sep}}$	$10^{-3} \text{ mol}/\text{s}/\text{kg}$	3,5 – 25,2
$r_{\text{SH,sep,V}}$	$\text{mol}/\text{s}/\text{m}^3$	9,0 – 65,2
$M_{w\text{CO}}$	-	< 0,006
$M_{w\text{H}_2\text{O}}$	-	< 0,008

Messungen zur Quecksilberporosimetrie, durchgeführt am Institut für Chemische Verfahrenstechnik (CVT) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), ermöglichen die Ermittlung von Porendurchmesser  $d_p$  und Porosität  $\varepsilon_p$  (s. Tabelle 4.1). Der Zahlenwert der Tortuosität  $\tau$  wird für einen ungünstigen Fall angenommen. Die Ergebnisse in Tabelle 12.12 zeigen, dass der innere Stofftransporteinfluss auf die CO-SH-Reaktion mit Cu separat vernachlässigt werden kann.

Unter FT-Bedingungen erfolgt die Abschätzung des Porendiffusionseinflusses mit den Annahmen, dass die Poren der Katalysatoren mit flüssigen FT-Produkten (hier angenommen als Eicosan  $C_{20}H_{42}$ ) gefüllt sind und dass sich die Gas-Flüssigkeit-Phasengrenze im Gleichgewichtszustand befindet. Die Berechnung der benötigten Konzentrationen  $C$  von  $H_2$  und  $CO$  in der Flüssigphase geschieht mit Absorptions- und Löslichkeitskoeffizienten beider Stoffe im FT-Wachs aus der Veröffentlichung von Peter und Weinert 1955. Dabei kann die Annahme einer idealen verdünnten Lösung getroffen werden (Karandikar et al. 1986). Der effektive Diffusionskoeffizient in den mit Flüssigkeit gefüllten Poren wird mit Gleichung 12.28 berechnet.

$$D_{\text{eff,p}} = D_1 \cdot \frac{\varepsilon_p}{\tau} \quad (12.28)$$

Die Rechenergebnisse in Tabelle 12.13 zeigen, dass eine geringe Hemmung durch inneren Stofftransport bei der FT-Synthese mit Co separat auftreten kann. Bei einem  $H_2/CO$ -Verhältnis von 2 ist diese Hemmung stärker als bei einem  $H_2/CO$ -Verhältnis von 1. In beiden Fällen ist CO das stärker limitierende Edukt.

**Tabelle 12.13:** Zahlenwerte der Größen zur Abschätzung des Einflusses des inneren Stofftransports auf die Co-basierte FT-Reaktion mit Co separat (sep). Reaktion erster Ordnung bzgl. CO und  $H_2$ ,  $T = 230 \text{ C}$ ,  $F_{V,\text{ein}} = 82,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$ ,  $\tau_{\text{mod,Co-Kat}} = 1000 \text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

Größe	Einheit	Zahlenwert	
		$(H_2/CO)_{\text{ein}} = 1$	$(H_2/CO)_{\text{ein}} = 2$
$\varepsilon_{p,\text{Co-Kat}}$	-	0,5	0,5
$\tau$	-	6	6
$D_{1,\text{CO}}$	$10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	19,2	19,3
$D_{1,\text{H}_2}$	$10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	32,1	32,1
$D_{\text{eff,p,CO}}$	$10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	1,6	1,6
$D_{\text{eff,p,H}_2}$	$10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	2,7	2,7
$C_{\text{CO}}$	$\text{mol}/\text{m}^3$	23,9 – 30,9	7,2 – 20,5
$C_{\text{H}_2}$	$\text{mol}/\text{m}^3$	6,9 – 21,8	10,2 – 29,1
$r_{\text{FT, sep}}$	$10^{-3} \text{ mol}/\text{s}/\text{kg}$	4,2 – 13,1	4,9 – 18,2
$r_{\text{FT, sep,V}}$	$\text{mol}/\text{s}/\text{m}^3$	5,9 – 18	6,7 – 25
$M_{\text{WCO}}$	-	< 0,26	< 0,54
$M_{\text{WH}_2}$	-	< 0,23	< 0,23

Die Überprüfung einer Hemmung der CO-SH-Reaktion durch Porendiffusion unter FT-Bedingungen (ZS- und PM-Anordnung) erfolgt mit dem Thiele-Modul



$M_T$  (Gleichung 12.29). Dabei wird die SH-Geschwindigkeitskonstante aus den Messungen dem Cu-Katalysator separat verwendet.

$$M_T = \frac{d_{\text{Kat}}}{6} \cdot \sqrt{\frac{k_{\text{SH,V}}}{D_{\text{eff,p}} \cdot C}} < 0,3 \quad (12.29)$$

Der Zahlenwert für  $M_T$  in Tabelle 12.14 zeigt einen Porendiffusionseinfluss, wenn die Poren des Katalysators vollständig mit Flüssigkeit gefüllt sind.

**Tabelle 12.14:** Zahlenwerte der Größen zur Abschätzung des Einflusses des inneren Stofftransports auf die CO-Shift-Reaktion mit dem Cu-Katalysator unter FT-Bedingungen.  $T = 220 \text{ C}$ ,  $F_{V,\text{ein}} = 72,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$ ,  $\tau_{\text{mod,Cu-Kat}} = 1150 \text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

Größe	Einheit	Zahlenwert
$\varepsilon_{p,\text{Cu-Kat}}$	-	0,46
$\tau$	-	6
$\rho_l$	kg/ m <sup>3</sup>	654
$\eta_l$	10 <sup>-6</sup> Pa s	424
$D_{l,\text{CO}}$	10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> / s	17,6
$D_{\text{eff,p,CO}}$	10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> / s	1,4
$C_{\text{CO}}$	mol/ m <sup>3</sup>	21,8 – 25,9
$k_{\text{SH,V}}$	1/ s	0,7 – 1,3
$M_{T,\text{CO}}$	-	0,6 – 0,8

### 12.3.4 Einfluss des Wärmetransports

In Kapitel 12.3.2 zeigt Abbildung 12.9 mit gemessenen Temperaturprofilen in der Gasphase exemplarisch, dass die Temperatur in der Gasphase als konstant angesehen werden kann. Um eine Aussage über den Einfluss des inneren Wärmetransports treffen zu können, wird Gleichung 12.30 als Kriterium verwendet (Kapteijn und Moulijn 2008). Die benötigten effektiven Wärmeleitfähigkeiten werden als 0,1 und 1 W/ K/ m für die Katalysatorporen mit Gas bzw. Flüssigkeit angenommen.

$$\frac{E_a}{R \cdot T} \cdot \frac{(-\Delta H) \cdot D_{\text{eff,p}} \cdot C}{\lambda_{\text{eff,p}} \cdot T} \cdot Mw < 0,1 \quad (12.30)$$

Die Rechenergebnisse in Tabelle 12.15 lassen eine schnelle Abfuhr der entstandenen Reaktionswärme bei allen Schüttungsanordnungen vermuten.

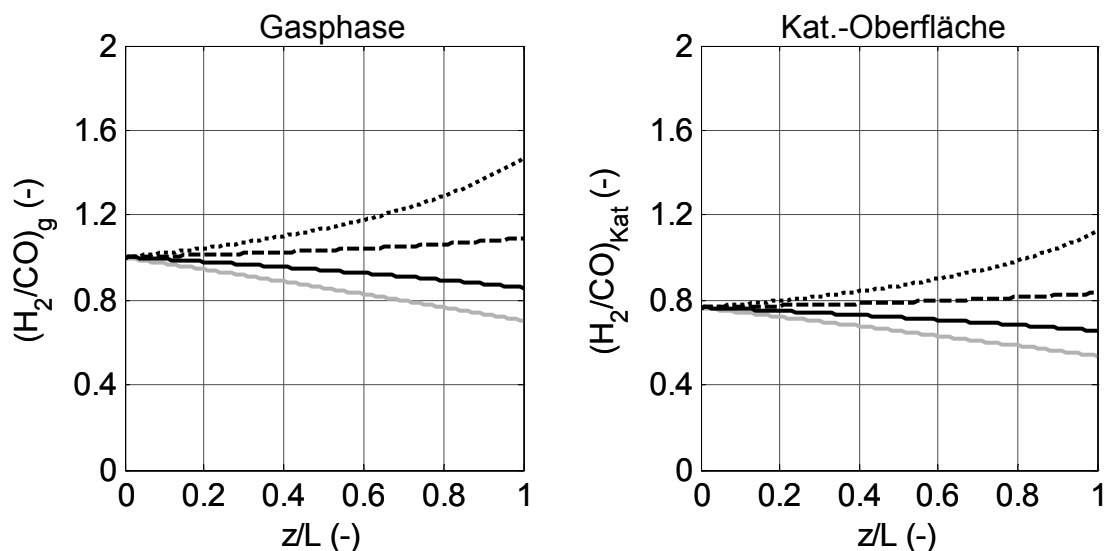
**Tabelle 12.15:** Zahlenwerte zur Abschätzung des inneren Wärmetransporteinflusses auf die Reaktionen CO-Shift und Fischer-Tropsch in verschiedenen Anordnungen.  $p = 1 \text{ MPa}$

Größe	Einheit	CO-SH, sep	CO-SH, ZS	FT sep
T	°C	230	220	230
Ea	kJ/ mol	52,7	138,5	108,7
$\lambda_{\text{eff}}$	W/ K/ m	0,1	1	1
$\Delta H_{(227\text{ °C})}$	kJ/mol	-39,8	-39,8	-165
$D_{\text{eff,p,CO}}$	$10^{-9}$ m <sup>2</sup> / s	106,5	1,4	1,6
$C_{\text{CO}}$	mol/ m <sup>3</sup>	89,4	25,9	20,5
$M_{\text{wCO}}$	-	0,006	0,2	0,54
Kriterium	-	$< 6 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-5}$	$< 1,6 \cdot 10^{-4}$

## 12.4 Ergänzungen zu den Ergebnissen

### 12.4.1 Ermittlung des H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses in Katalysatornähe

Das H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis an der Katalysatoroberfläche steht im festen Zusammenhang mit dem H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis in der Gasphase. Dabei ist der Proportionalitätsfaktor nur von den Henry-Koeffizienten  $H_i$  von CO und H<sub>2</sub> abhängig (Gleichung 12.31), wenn der Einfluss der Diffusion vernachlässigt wird (unter der Annahme des Gleichgewichtszustandes zwischen Gas- und Flüssigphase).



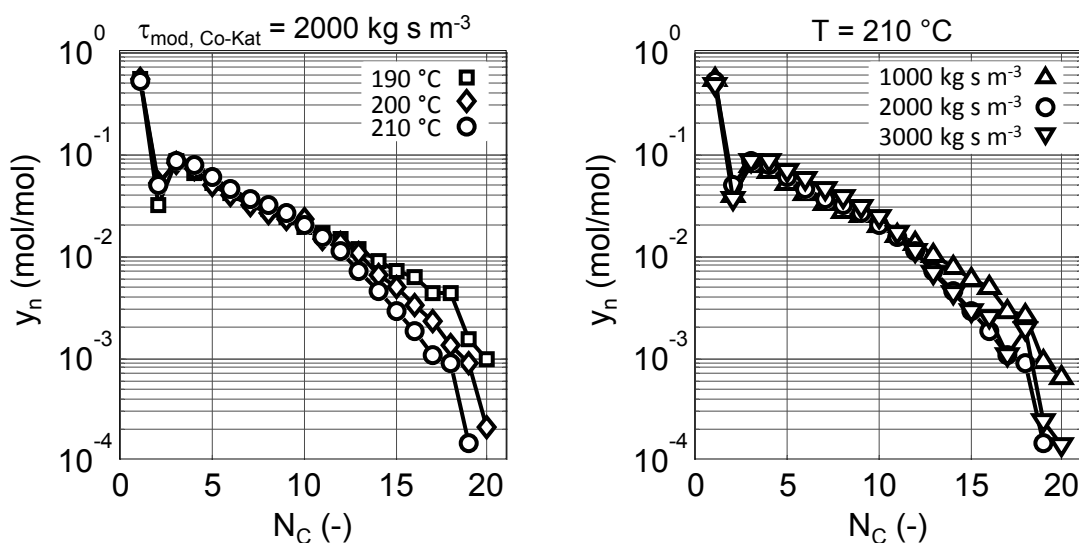
**Abbildung 12.10:** Berechneter Einfluss der in-situ CO-Shift-Aktivität auf das H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis im Gasmisch und an der Oberfläche des Katalysators. (—)  $f_{\text{SH}} = 0$ , (—)  $f_{\text{SH}} = 0,3$ , (---)  $f_{\text{SH}} = 0,6$ , (····)  $f_{\text{SH}} = 0,9$ ,  $T = 220\text{ °C}$ ,  $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{ein}} = 1$ ,  $\tau_{\text{mod,Co-Kat}} = 4000\text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1\text{ MPa}$

$$\left( \frac{F_{\text{n,H}_2}}{F_{\text{n,CO}}}_1 \right) = \frac{H_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}}{H_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}}} \quad (12.31)$$

Die Berechnung der Henry-Koeffizienten gelingt mit Korrelationen aus der Literatur (Marano und Holder 1997). Abbildung 12.10 zeigt den berechneten Einfluss der CO-SH-Aktivität auf den Verlauf des  $H_2/CO$ -Verhältnisses entlang der Aktivschüttung.

#### 12.4.2 Ergänzendes zu FT-Messungen mit Co separat Produktverteilung im ASF-Diagramm

Abbildung 12.11 zeigt die Verteilung der FT-Kohlenwasserstoff-Produkte bei verschiedenen Temperaturen und mod. Verweilzeiten in typischen ASF-Diagrammen.



**Abbildung 12.11:** Einfluss der Temperatur (links) und der mod. Verweilzeit (rechts) auf die Stoffmengenanteile flüchtiger Kohlenwasserstoffe in den Ampullen. Co separat,  $(H_2/CO)_{\text{ein}} = 2$  und  $p = 1$  MPa

Es handelt sich dabei um die in der Ampulle befindlichen flüchtigen Kohlenwasserstoffe (s. Kapitel 4.2 und 12.2.2). Der hohe Anteil von  $C_1$  und der geringe Anteil von  $C_2$  sind charakteristisch für die Co-basierte Synthese. Der Einfluss der Temperatur und mod. Verweilzeit auf die Kohlenwasserstoff-Produktverteilung wird in Kapitel 5.3.3 diskutiert.

#### Vernachlässigung der Nebenreaktionen

Zur Überprüfung des Auftretens von Nebenreaktionen kann das Verhältnis vom  $H_2$ -Umsatz zum CO-Umsatz berechnet werden. Nach der angenommenen Stöchiometrie der FT-Synthese steht dieses Verhältnis in einem festen Zusammenhang mit dem  $H_2/CO$ -Eintrittsverhältnis. Die Zahlenwerte in Tabelle 12.16 zeigen, dass das experimentell ermittelte Verhältnis der Umsätze von  $H_2$

und CO nahe dem stöchiometrischen Wert entsprechend die Bildung der Kohlenwasserstoffe angenommen als  $-(\text{CH}_2)-$  liegt.

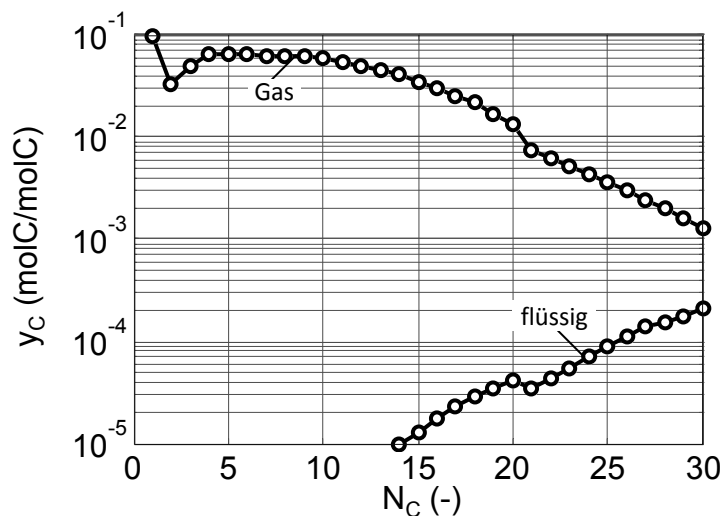
**Tabelle 12.16:** Stöchiometrische und experimentelle Verhältnisse des Umsatzes von  $\text{H}_2$  zu dem Umsatz von CO bei verschiedenen  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Eintrittsverhältnissen.  $\tau_{\text{mod,Co-Kat}} = 1000 \text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

$(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{ein}}$	0,5	1	1,5	2
$(X_{\text{H}_2}/X_{\text{CO}})_{\text{stöchiometrisch}}^*$	4	2	1,3	1
$(X_{\text{H}_2}/X_{\text{CO}})_{\text{exp, 210 °C}}$	3,4	2,2	1,4	1
$(X_{\text{H}_2}/X_{\text{CO}})_{\text{exp, 230 °C}}$	3,7	1,8	1,4	1

\*) Annahme: FT-Produkt als  $-(\text{CH}_2)-$

### FT-Produkte in der Gas- und der Flüssigphase

Nach der in Kapitel 12.2.3 beschriebenen Vorgehensweise zur Abschätzung der Anteile der FT-Produkte in der Gas- und der Flüssigphase zeigt Abbildung 12.12 die Rechenergebnisse. Der Großteil der Kohlenwasserstoffe liegt unter Reaktionsbedingungen gasförmig vor. Der Anteil der flüssigen FT-Produkte steigt mit der C-Zahl an und beträgt unter 1 molC-%.



**Abbildung 12.12:** Mit Aspen Plus berechnete Kohlenstoffmolanteile in der Gas- und der Flüssigphase unter FT-Reaktionsbedingungen. Co separat,  $T = 220 \text{ °C}$ ,  $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{ein}} = 1$ ,  $\tau_{\text{mod,Co-Kat}} = 1000 \text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1 \text{ MPa}$

Der gesamte Flüssigkeitsanteil  $\varepsilon_1$  im Reaktor kann in einem dynamischen und einem statischen Teil unterteilt werden (Gleichung 12.32).

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{1,\text{dynamisch}} + \varepsilon_{1,\text{statisch}} \quad (12.32)$$

Der dynamische Flüssigkeitsanteil besteht aus den ausfließenden Kohlenwasserstoffen. Der statische Anteil besteht aus den Kohlenwasserstoffen, welche in den Katalysatorporen und zwischen den Partikeln zurückbleiben.

Unter Verwendung der Korrelationen von Lange et al. 2005 zur Abschätzung des gesamten Flüssigkeitsanteils und des dynamischen Flüssigkeitsanteil (Gleichung 12.33 bzw. 12.34) berechnet sich ein statischer Flüssiganteil von über 95 % ( $\varepsilon_{\text{Bett}} = 0,5$ ,  $u_l = 8 \cdot 10^{-7}$  m/s,  $Re_l = 4 \cdot 10^{-4}$ ).

$$\varepsilon_l = 0,16 \cdot (d_R/d_{\text{Kat}})^{0,33} \cdot Re_l^{0,14} \quad (12.33)$$

$$\varepsilon_{l,\text{dynamisch}} = 0,002 \cdot (d_R/d_{\text{Kat}})^{1,28} \cdot Re_l^{0,38} \quad (12.34)$$

Dieses Ergebnis lässt vermuten, dass der überwiegende Teil der flüssigen FT-Produkte in der Schüttung zurückgehalten werden und nur sehr langsam ausfließen.

Die Abschätzung des Benetzungsgrades  $\eta$  der Partikel im Festbettreaktor erfolgt mit der Korrelation von Julcour-Lebigue et al. 2009 (Gleichung 12.35). Dabei stehen  $Fr$  und  $Mo$  für die einheitenlose Froude-Zahl bzw. Morton-Zahl der Flüssigkeit. Es ergibt sich einen Benetzungsgrad von 11 % (Erdbeschleunigung von 9,81 m<sup>2</sup>/s, Grenzflächenspannung von 0,0281 N/m,  $Fr_l = 4 \cdot 10^{-10}$ ,  $Mo_l = 1 \cdot 10^{-20}$ ). Dies weist darauf hin, dass die äußere Katalysatoroberfläche von Flüssigkeit nur wenig bedeckt ist.

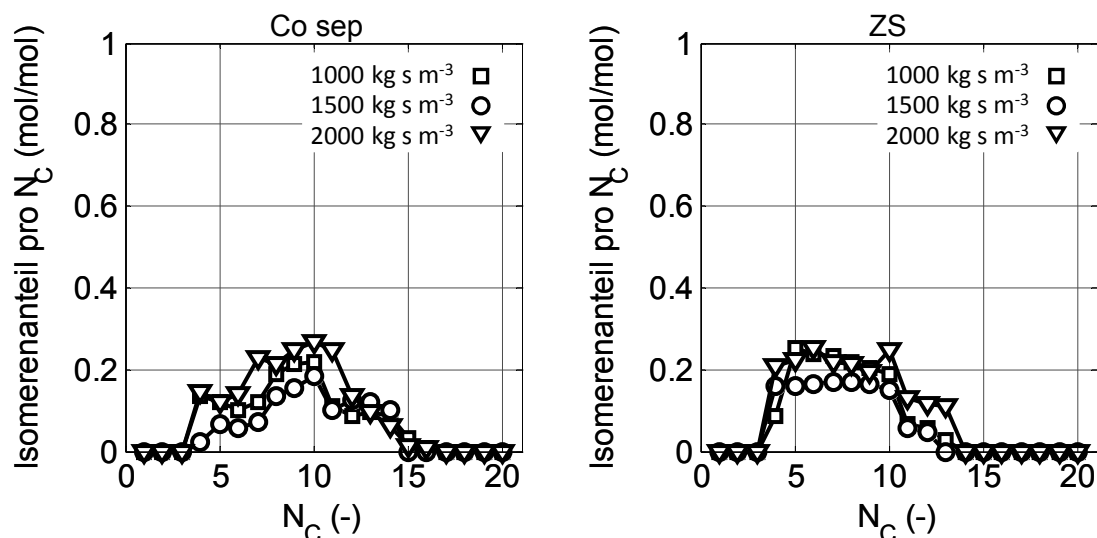
$$\eta = 1 - \exp(-1,986 \cdot Fr_l^{0,139} \cdot Mo_l^{0,0195} \cdot \varepsilon_{\text{Bett}}^{-1,55}) \quad (12.35)$$

Der Großteil der flüssigen FT-Produkte befindet sich vermutlich in den Katalysatorporen aufgrund der Kapillarkräfte (Al-Dahhan und Duduković 1995, Lange et al. 2005).

### 12.4.3 Ergänzendes zu den experimentellen Anordnungen

#### Zweischicht (ZS)-Anordnung – Einfluss des Cu-Katalysators auf die Bildung der Isomeren

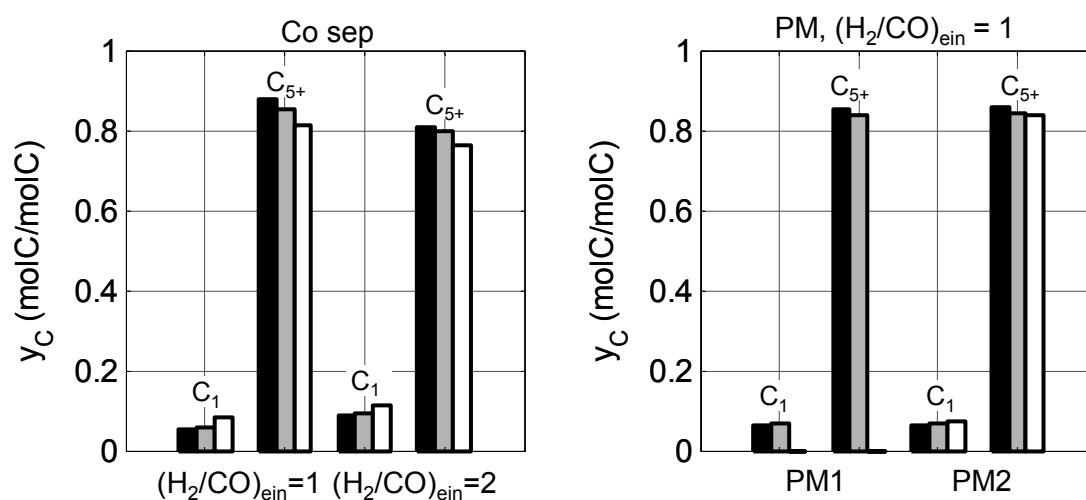
Als Isomere zählen alle Kohlenwasserstoffe, die nicht eindeutig als n-Alkane, n-1-Alkene oder n-Alkohole zugeordnet werden könnten. Diese Verbindungen befinden sich im Kohlenstoffbereich C<sub>4-15</sub>. Abbildung 12.13 zeigt die Molanteile der Isomere pro C-Zahl für FT-Messungen mit der Referenzanordnung (Co separat) und für die ZS-Anordnung. Ein eindeutiger Einfluss des Cu-Katalysators auf Bildung der Isomere ist nicht zu erkennen.



**Abbildung 12.13:** Molanteile der Isomere bei Co separat (links) und Co+Cu in ZS-Anordnung (rechts) für verschiedene mod. Verweilzeiten.  $T = 220\text{ °C}$ ,  $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{ein}} = 1$ ,  $m_{\text{Co-Kat}} = m_{\text{Cu-Kat}} = 1,5\text{ g}$  und  $p = 1\text{ MPa}$

### Physikalische Mischung (PM) – Einfluss auf die Produktverteilung

Wie in Kapitel 5.3.5 diskutiert wird, bewirkt die Senkung des  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Eintrittsverhältnisses von 2 auf 1 eine Verschiebung der Produktverteilung zugunsten der längerkettigen FT-Produkte  $\text{C}_{5+}$  auf Kosten des Methans und der kürzerkettigen Produkte (Referenzanordnung mit Co separat). Einen ähnlichen Einfluss zeigt die Temperatur (Abbildung 12.14 links).



**Abbildung 12.14:** Einfluss von  $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{ein}}$  bei FT-Referenzmessungen (links) und von der SH-Aktivität in der physikalischen Mischung (rechts) auf die Verteilung der Kohlenstofffraktionen  $\text{C}_1$  und  $\text{C}_{5+}$ .  $210\text{ °C}$  schwarz,  $220\text{ °C}$  grau,  $230\text{ °C}$  weiß, PM1:  $m_{\text{Co-Kat}}/m_{\text{Cu-Kat}} = 1/1$ , PM2:  $m_{\text{Co-Kat}}/m_{\text{Cu-Kat}} = 1/2$ ,  $\tau_{\text{mod,Co-Kat}} = 1000\text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1$

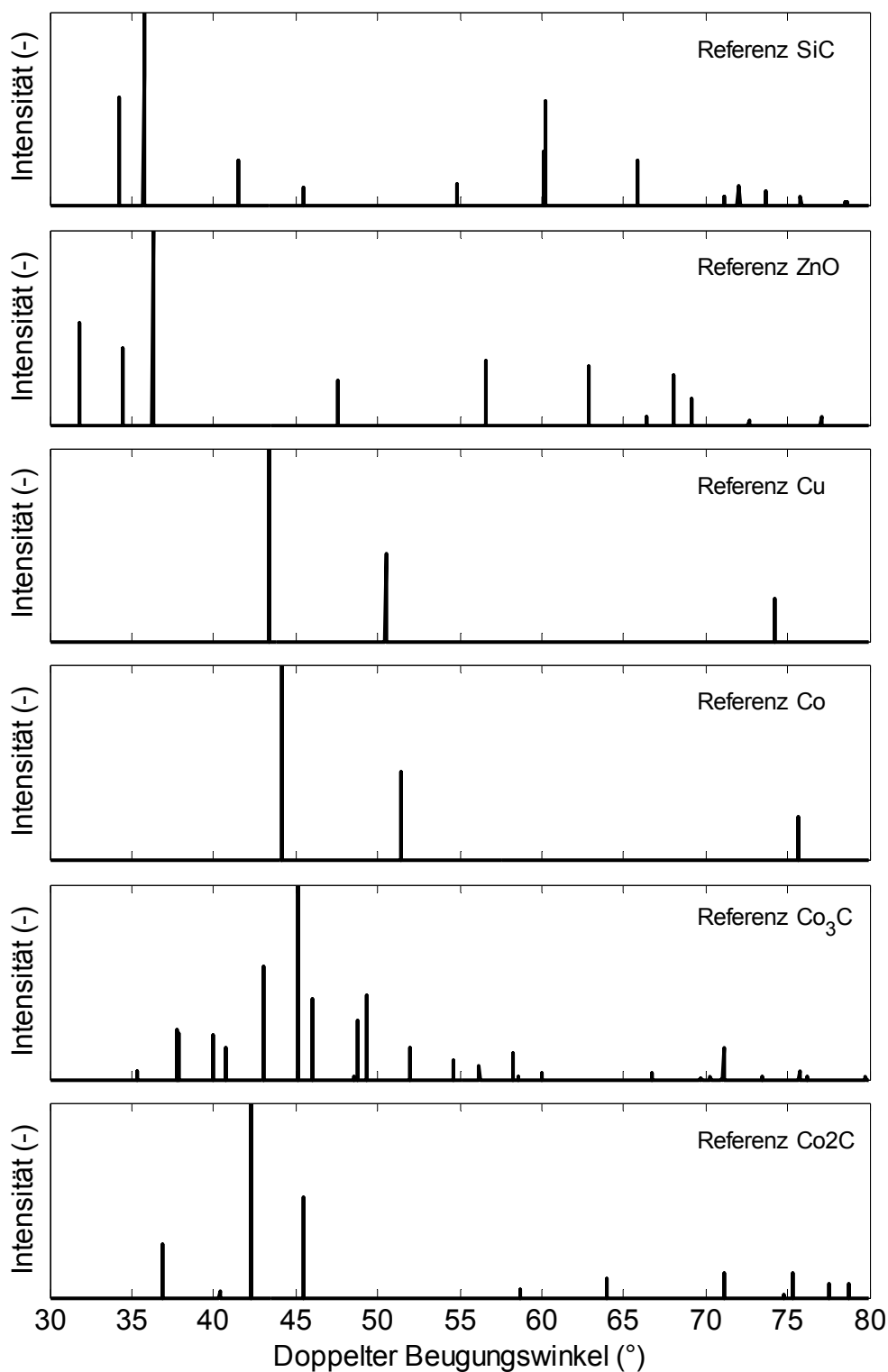
FT-Messungen mit der PM-Anordnung ergeben etwas kleinere Anteile an den  $\text{C}_{5+}$  Kohlenwasserstoffen als mit der Referenzanordnung bei gleichem  $\text{H}_2/\text{CO}$ -

Eintrittsverhältnis. Im untersuchten Bereich scheint dieser Einfluss unabhängig von der CO-SH-Aktivität zu sein (Abbildung 12.14 rechts). Ausführlichere Erklärungen dazu befinden sich in Kapitel 5.6.3.

#### **12.4.4      Ergänzendes zu den Analysen der Katalysatoren**

##### **XRD-Spektroskopie**

Spektroskopische Messungen mittels Röntgenbeugung oder Röntgendiffraktion (X-Ray Diffraction XRD) können Informationen über unterschiedliche Phasenzusammensetzung fester Katalysatoren auf Gitterebene liefern. Dabei ergeben die Röntgenreflexionen jeder Verbindung ein charakteristisches Spektrum. Mithilfe von Referenzdatenbanken können bestimmte Verbindungen aus den erzeugten Spektren identifiziert werden. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Datenbank ist von ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Die daraus erstellten Referenzspektren sind in Abbildung 12.15 zu sehen.

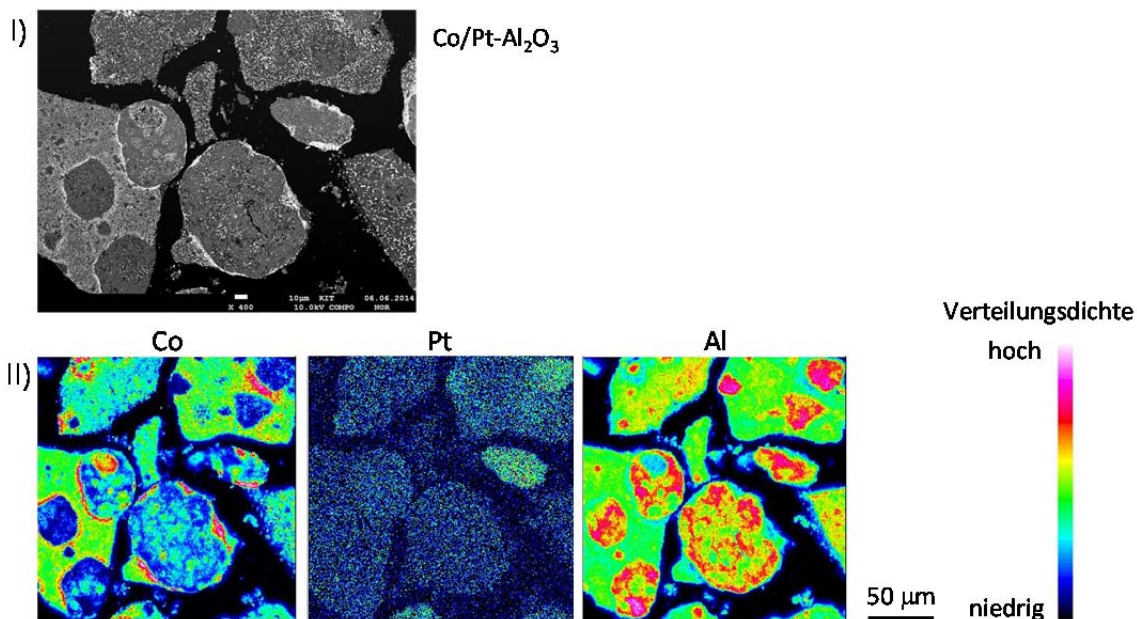


**Abbildung 12.15:** Verwendete Referenzspektren zur XRD-Analyse erstellt auf Basis der Datenbank von ICSD

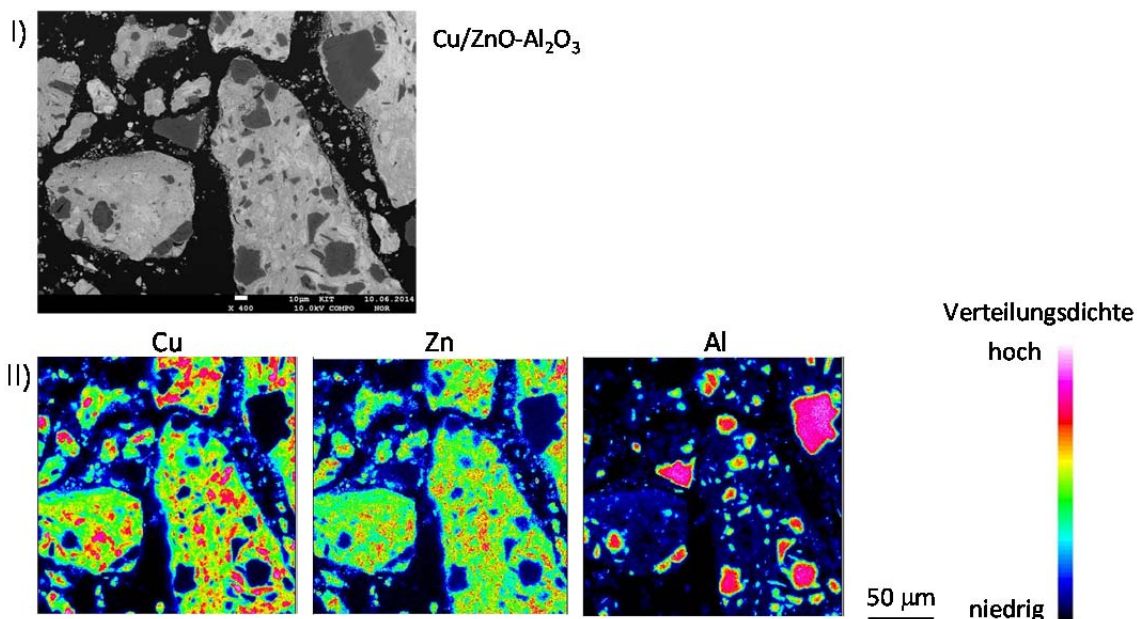
### Mikrosonden-Analysen

Ergänzende Messergebnisse zu den Mikrosonden-Analysen mit den frischen Co-basierten und Cu-basierten Katalysatoren im oxidierten Zustand sind in Abbildungen 12.16 und 12.17 zu sehen.





**Abbildung 12.16:** Ergebnisse der Mikrosonden-Analysen: (I) Partikeln einer Probe des Co-basierten Katalysators bei einer 400-fache Vergrößerung und (II) die darauf gemessene Verteilungsdichte der Elemente

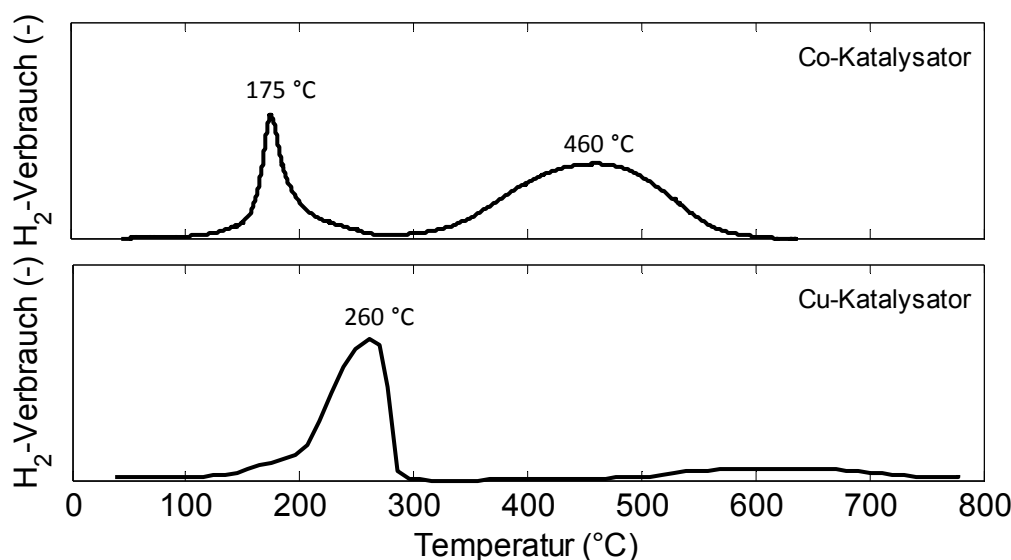


**Abbildung 12.17:** Ergebnisse der Mikrosonden-Analysen: (I) Partikeln einer Probe des Cu-basierten Katalysators bei einer 400-fache Vergrößerung und (II) die darauf gemessene Verteilungsdichte der Elemente

### TPR-Messungen

Am Institut für Chemische Verfahrenstechnik (CVT) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) erfolgten TPR-Messungen (temperature programmed reduction) zur Untersuchung des Reduktionsverhaltens der zwei Katalysatoren

Co und Cu. Abbildung 12.18 stellt die ermittelten Reduktionsspektren der beiden Katalysatoren dar. Das Reduktionsspektrum des Co-Katalysators weist zwei eindeutige Peaks auf. Dies lässt eine Reduktion des oxidierten Kobalts zum metallischen Co in zwei Stufen annehmen (Gleichungen 12.36 und 12.37). Bei 460 °C ist der Co-Katalysator vollständig reduziert. In der Literatur liegt die Reduktionstemperatur von Co/Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FT-Katysatoren typischerweise im Bereich von 350 – 500 °C (z. B. Jacobs et al. 2007 und Cook et al. 2012).



**Abbildung 12.18:** Ergebnisse der TPR-Messungen: Reduktionsspektren der Katalysatoren Co und Cu. H<sub>2</sub>/Ar = 1/19, Heizrampe = 10 °C/min, τ<sub>mod,Kat</sub> = 733,33 kg s/m<sup>3</sup>



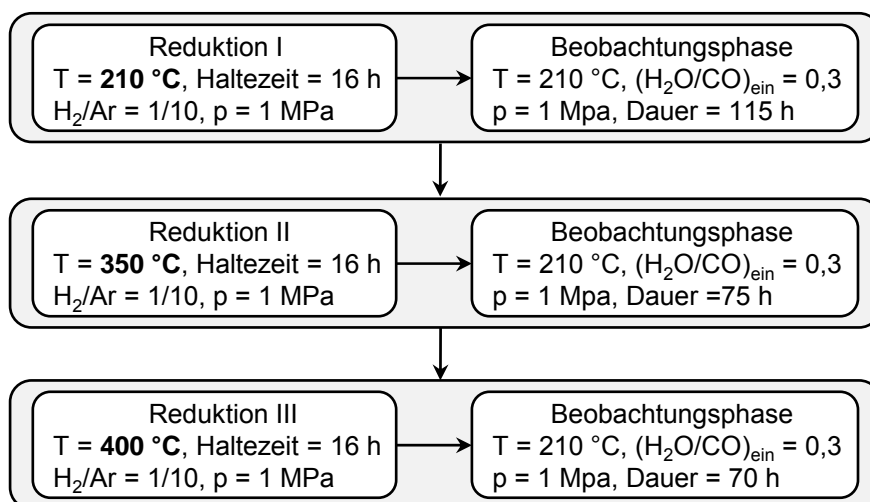
Das Reduktionsspektrum des Cu-Katalysators zeigt einen eindeutigen Peak bei 260 °C. Das Cu-Oxid wird in einer Reduktionsstufe zum metallischen Cu reduziert (Gleichung 12.38). Ein Temperaturbereich von 200 bis 250 °C ist typisch für die Reduktion von Cu/ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren (z. B. Yahiro et al. 2007 und Shishido et al. 2006). Die ermittelte Reduktionstemperatur des Cu-Katalysators weicht von diesem Bereich ab.



Die Ergebnisse der TPR-Messungen lassen vermuten, dass die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Reduktionsmethoden (Kapitel 4.1.2) nicht zur vollständigen Reduktion der Katalysatoren führen. Neue angepasste Reduktionsmethoden könnten eine höhere Aktivität bewirken.

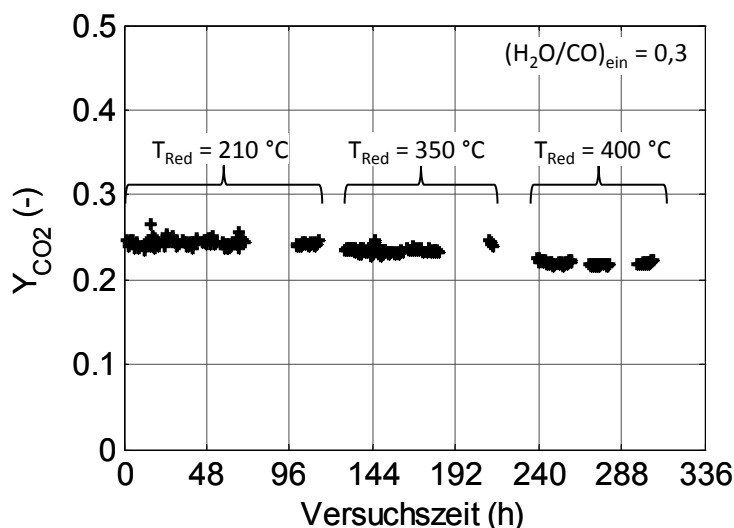
### 12.4.5 Ergänzendes zur Stabilität des Cu-Katalysators

Hohe Temperaturen und unterstöchiometrische  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ -Verhältnisse können die Stabilität des Cu-basierten SH-Katalysators beeinträchtigen. Zur Untersuchung der thermischen Stabilität des verwendeten Cu-Katalysators erfolgte die Reduzierung des Cu-Katalysators mit  $\text{H}_2$  bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich 210 bis 400 °C bei Umgebungsdruck. Anschließend wird die Aktivität bei einem unterstöchiometrischen  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ -Verhältnisses von 0,3 und einem Betriebsdruck von 1 MPa gemessen. Abbildung 12.19 veranschaulicht diese Vorgehensweise.



**Abbildung 12.19:** Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur experimentellen Untersuchung des Einflusses erhöhter Reduktionstemperatur auf die Aktivität des Cu-basierten SH-Katalysators

Die Ergebnisse dieser Stabilitätsuntersuchung sind in Abbildung 12.20 dargestellt. Wie in Kapitel 5.2 diskutiert, ist die  $\text{CO}_2$ -Ausbeute dabei ein Maß für die SH-Aktivität des verwendeten Cu-Katalysators. Nach Reduktionen bei einer typischen Temperatur von 210 °C und bei 350 °C zeigt der Cu-Katalysator ähnliche und konstante Ausbeuten an  $\text{CO}_2$ . Auch nach der Reduktion bei 400 °C ergeben sich konstante Ausbeuten an  $\text{CO}_2$ . Diese sind allerdings um 3 %-Punkte niedriger als bei den anderen Reduktionstemperaturen. Der verwendete Cu-Katalysator bleibt unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre bei 350 °C thermisch stabil und weist die gleiche Aktivität auf wie bei einer Reduktion bei 210°C. Eine höhere Reduktionstemperatur von 400 °C bewirkt lediglich eine minimale Verringerung der SH-Aktivität des eingesetzten Cu-Katalysators.



**Abbildung 12.20:** Einfluss der Reduktionstemperatur auf die  $\text{CO}_2$ -Ausbeute. Cu separat,  $T = 210\text{ °C}$ ,  $(\text{CO}/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O})_{\text{ein}} = 0,46/0,40/0,14$ ,  $\tau_{\text{mod,Cu-Kat}} = 1000\text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1\text{ MPa}$

Bei einer Kombination der Katalysatoren Co und Cu in einem einzigen Reaktor dürfte eine gleichzeitige Reduktion der beiden Katalysatoren bei  $400\text{ °C}$  nicht zu einem wesentlichen Verlust der SH-Aktivität des Cu-Katalysators führen. Allerdings ist der Co-Katalysator bei dieser Reduktionstemperatur nicht vollständig reduziert (s. TPR-Messungen in Kapitel 12.4.4).

### 12.4.6 Fehlerbetrachtung

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit basieren auf systembedingten fehlerbehafteten primären Messergebnissen. Nachfolgend ist eine beispielhafte Fehlerfortpflanzung zur Beurteilung der Genauigkeit der Messungen. Dazu werden die in Tabelle 12.17 dargestellten relativen Fehler  $\Delta M_i$  der primären Messgrößen  $M_i$  benötigt.

**Tabelle 12.17:** Angenommene relative Fehler der primären Messgrößen

Messgröße $M_i$	$A_{\text{CO}}^{1)}$	$A_{\text{CO}_2}^{1)}$	$A_{\text{CH}_4}^{1)}$	$A_{\text{N}_2}^{1)}$	$A_{\text{CPr}}^{2)}$	$F_{n,\text{Ref},i}$	$m_{\text{Kat}}$
Rel. Fehler $\Delta M_i$ (%)	5	8	6	4	5	3	1

1) Peakflächen aus dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) des online-GC

2) Peakflächen aus den zwei Flammenionisationsdetektoren (FID) des offline-GC

Zur Abschätzung der Fehlerfortpflanzung werden der CO-Umsatz und die  $\text{CO}_2$ -Ausbeute aus den primären Messgrößen berechnet (Gleichungen 12.39 bzw. 12.40).

$$X_{\text{CO}} = 1 - \frac{A_{\text{CO}}}{A_{\text{N}_2}} \cdot \frac{A_{\text{N}_2, \text{ein}}}{A_{\text{CO}, \text{ein}}} \quad (12.39)$$

$$Y_{\text{CO}_2} = \frac{A_{\text{CO}_2}}{A_{\text{N}_2}} \cdot \frac{A_{\text{N}_2, \text{ein}}}{A_{\text{CO}, \text{ein}}} \quad (12.40)$$

Der Fehler für den CO-Umsatz berechnet sich mit dem Fehlerfortpflanzungsgesetz nach der Gleichung 12.41.

$$\Delta X_{\text{CO}} = \sum_{M_i} \left| \frac{\partial X_{\text{CO}}}{\partial M_i} \cdot \Delta M_i \right| \quad (12.41)$$

Der Fehler für die CO<sub>2</sub>-Ausbeute berechnet sich nach der Gleichung 12.42.

$$\Delta Y_{\text{CO}_2} = \sum_{M_i} \left| \frac{\partial Y_{\text{CO}_2}}{\partial M_i} \cdot \Delta M_i \right| \quad (12.42)$$

Für die Selektivität von CH<sub>4</sub> wird der Fehler vereinfacht nach Gleichung 12.43 berechnet. Dabei berechnet sich der Fehler für die CH<sub>4</sub>-Ausbeute analog zu CO<sub>2</sub>.

$$\Delta S_{\text{CH}_4} = \Delta X_{\text{CO}} + \Delta Y_{\text{CH}_4} \quad (12.43)$$

Die Berechnung der Fehler für die massengezogene Reaktionsgeschwindigkeit der FT-Synthese erfolgt mit den Gleichungen 12.44 und 12.45.

$$r_{\text{FT}} = \frac{1}{m_{\text{Kat},j}} \cdot \frac{A_{\text{CO}, \text{ein}}}{A_{\text{N}_2, \text{ein}}} \cdot F_{n, \text{Ref}, \text{N}_2} \cdot X_{\text{CO}} \quad (12.44)$$

$$\Delta r_{\text{FT}} = \sum_{M_i} \left| \frac{\partial r_{\text{FT}}}{\partial M_i} \cdot \Delta M_i \right| \quad (12.45)$$

Der Fehler für die CO-SH-Reaktionsgeschwindigkeit kann durch Ersetzen von X<sub>CO</sub> mit Y<sub>CO<sub>2</sub></sub> analog abgeschätzt werden.

Aus den Stoffmengenströmen der FT-Produkte ergibt sich der Molanteil y<sub>n</sub> des Kohlenwasserstoffs i mit Gleichung 12.46 (Analyse der Ampullen).

$$y_{n,i} = \frac{F_{n,i}}{\sum F_{n,i}} \quad (12.46)$$

Dabei ist der Stoffmengenstrom F<sub>n</sub> des FT-Produkts i wie in Gleichung 4.2 aufzustellen. Der Fehler für den Molanteil eines Kohlenwasserstoffs berechnet sich mit Gleichung 12.47.

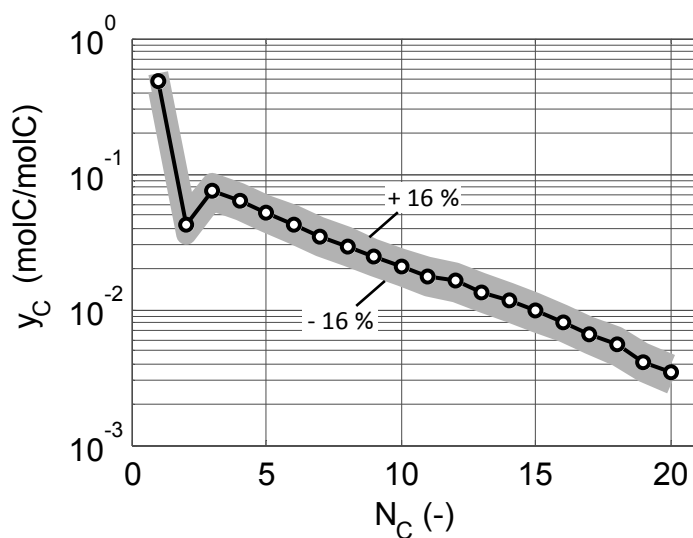
$$\Delta y_{n,i} = \sum_{M_i} \left| \frac{\partial y_{n,i}}{\partial M_i} \cdot \Delta M_i \right| \quad (12.47)$$

Die Ergebnisse der Fehlerbetrachtung für die abgeleiteten Messergebnisse aus den primären WLD-Messgrößen sind in Tabelle 12.18 zu sehen.

**Tabelle 12.18:** Berechnete Fehlerfortpflanzung für die abgeleiteten Größen aus den primären WLD-Messgrößen

Abgeleitete Größen	$X_{CO}$	$Y_{CO_2}$	$S_{CH_4}$	$r_{FT}$	$r_{SH}$
Rel. Fehler (%)	6	2	7	16	12

Für die Produktverteilung als abgeleitete Größe aus den primären FID-Messgrößen der offline-GC-Analyse sind die Ergebnisse der Berechnung der Fehlerfortpflanzung in Abbildung 12.21 dargestellt (Basis: Analyse von vier Ampullen bei denselben Reaktionsbedingungen).



**Abbildung 12.21:** Gemessene Produktverteilung mit markiertem Bereich der berechneten Fehlerfortpflanzung. Co+Cu in PM-Anordnung,  $T = 210\text{ °C}$ ,  $(H_2/CO)_{\text{ein}} = 1$ ,  $m_{\text{Co-Kat}}/m_{\text{Cu-Kat}} = 1/1$ ,  $\tau_{\text{mod,Co-Kat}} = 1000\text{ kg s/m}^3$  und  $p = 1\text{ MPa}$