

Flexibler Betrieb der Fischer-Tropsch-Synthese - Katalysator- und Reaktorverhalten mit Co in der 3-Phasen-Blasensäule

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

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

genehmigte
DISSERTATION

von
Hilko Eilert Eilers
aus Apen

Referent:	Prof. Dr.-Ing. Georg Schaub
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. Clemens Posten
Tag der mündlichen Prüfung:	8.6.2018



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Engler-Bunte-Institut im Bereich Chemische Energieträger - Brennstofftechnologie des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Georg Schaub möchte ich besonders herzlich für das entgegengebrachte Vertrauen danken, sodass ich bei der Bearbeitung meines Themas großen Gestaltungsspielraum hatte. Ich bin Ihnen dankbar dafür, dass Sie mich nach der Diplomarbeit davon überzeugt haben, weiter wissenschaftlich zu arbeiten. Die vielen bereichernden Diskussionen und die besondere Atmosphäre in unserer Arbeitsgruppe haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Die Zeit am Institut wird mir immer in guter Erinnerung bleiben.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Clemens Posten möchte ich mich für die Übernahme des Korreferats bedanken. Durch die interessanten Diskussionen im Seminar konnte ich viel über die Erzeugung bzw. Veredelung chemischer Energieträger und über das wissenschaftliche Arbeiten im Allgemeinen lernen. Dafür möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Kolb, Herrn Prof. Dr.-Ing. Rainer Reimert und Herrn Prof. Dr. rer. nat. Hans Schulz bedanken.

Den Zusammenhalt und die Kollegialität unter den Doktoranden, die fachlichen und nicht-fachlichen Diskussionen und das freundschaftliche Miteinander im und außerhalb des Instituts habe ich sehr genossen. Ich danke euch dafür. Besonders möchte ich mich an dieser Stelle bei meiner langjährigen Bürokollegin Maria Iglesias Gonzalez bedanken.

Ohne die Studierenden, deren Abschlussarbeiten ich betreuen durfte, wäre die vorliegende Arbeit nicht möglich gewesen. Ich möchte mich daher ganz herzlich bei Uwe Roth, Moritz Wolf, Roberto Aracil, Johannes Kunz, Nadine Kalverkamp, Mischa Ruf, Adriana Guth und Johanna Gegenheimer bedanken.

Weiterhin danke ich den technischen Mitarbeitern des Instituts für die Unterstützung in allen mechanischen, elektrischen und informationstechnischen Belangen.

Meiner Familie möchte ich ganz herzlich für die Unterstützung in allen Lebenslagen danken. Besonders meiner Frau Talena danke ich von ganzem Herzen für das Verständnis, die bedingungslose Unterstützung und die Motivationsspritzen, die von Zeit zu Zeit nötig waren.

An dieser Stelle möchte ich mich zudem herzlich bei der Fachagentur für nachwachsende Rohstoffe des Bundesministeriums für Landwirtschaft und Ernährung und der „Helmholtz Research School Energy-Related Catalysis“ bedanken, die Teile dieser Arbeit finanziell unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	III
1 Einleitung und Hintergrund	1
2 Aufgabenstellung und Struktur der Arbeit	3
3 Literaturübersicht	4
3.1 Grundlagen des instationären Betriebes katalytischer Reaktoren	4
3.2 Fischer-Tropsch-Synthese	10
3.2.1 Katalysatoren	11
3.2.2 Reaktionen, Mechanismen, Thermodynamik und Kinetik	12
3.2.3 Produktverteilung	17
3.2.4 Großtechnische Reaktoren für die Fischer-Tropsch-Synthese	20
3.2.5 Untersuchung der Fischer-Tropsch-Synthese unter instationären Bedingungen	26
3.3 Einbindung von H ₂ aus erneuerbarer elektrischer Energie in die Erzeugung synthetischer Energieträger	29
4 Vorstudie: Einbindung elektrolytisch erzeugten Wasserstoffs in den Biomass-to-Liquid-Prozess	36
4.1 Bilanzierung des BtL-Prozesses mit und ohne H ₂ -Einbindung	36
4.1.1 BtL-Prozess ohne H ₂ -Einbindung (Basisfall)	37
4.1.2 BtL-Prozess mit H ₂ -Einbindung (erweiterter BtL-Prozess)	38
4.1.3 BtL-Prozess mit H ₂ -Einbindung und CO ₂ -Nutzung (erweiterter BtL-Prozess mit CO ₂ -Nutzung)	40
4.1.4 Vergleich der BtL-Prozesse	41
4.2 Abschätzung der Produkterzeugungskosten des BtL-Prozesses mit und ohne H ₂ -Einbindung	42
4.2.1 Methode zur Abschätzung der Produkterzeugungskosten	42
4.2.2 Ergebnisse der Abschätzung der Produkterzeugungskosten	43
4.3 Flexibilisierung des BtL-Prozesses mit H ₂ -Einbindung	46
4.3.1 Untersuchtes System und mathematisches Modell	46
4.3.2 Zusammenhang zwischen Flexibilitätsgrad und H ₂ -Speichergröße	49
4.3.3 Flexibilisierungsoptionen für die FT-Synthese innerhalb des BtL-Prozesses mit H ₂ -Einbindung	51
5 Vorgehensweise und Methoden	56
5.1 Versuchsapparatur mit Laborsuspensions- und Laborfestbettreaktor	56

5.2	Analytik	60
5.3	Reaktionstechnische Definitionen	62
5.4	Mathematische Modellierung	62
5.4.1	Laborapparatur	63
5.4.2	Technischer Blasensäulenreaktor	67
5.5	Experimentelle Vorgehensweise und Methoden	73
5.5.1	Durchführung und Auswertung der Versuche unter stationären Bedingungen	73
5.5.2	Durchführung und Auswertung der Versuche unter instationären Bedingungen	78
6	Ergebnisse und Diskussion	83
6.1	Untersuchungen in der Laborapparatur	84
6.1.1	Vorversuche	84
6.1.2	Experimentelle Untersuchungen unter stationären Bedingungen: Kinetik und Produktverteilung	88
6.1.3	Verweilzeitmessungen: Entwicklung und Validierung des mathematischen Modells der Laborapparatur	96
6.1.4	Sprungänderung und periodische Änderung der Betriebsvariablen: Effekte in Reaktor und Versuchsapparatur	99
6.1.5	Periodische Änderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses: Katalysatoreffekte	106
6.1.6	Fazit der Untersuchungen in der Laborapparatur	116
6.2	Mathematische Modellierung des technischen Blasensäulenreaktors	118
6.2.1	Einführung und Übersicht der Fallstudien	118
6.2.2	Fallstudien: Stationäre Bedingungen	120
6.2.3	Fallstudien: Sprungänderung und periodische Änderung der Betriebsvariablen bei konstanter Reaktortemperatur	123
6.2.4	Fallstudie: Sprungänderung und periodische Änderung der Betriebsvariablen bei variabler Reaktortemperatur	129
7	Schlussfolgerung und Ausblick	131
8	Zusammenfassung	137
9	Summary	147
	Literaturverzeichnis	172
	Anhang	173
A	Ergänzungen zur Vorstudie	173
B	Ergänzungen zu den experimentellen Methoden	178
C	Weitere Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen	183
D	Ergänzungen zur Modellierung des technischen Blasensäulenreaktors	206
E	Weitere Ergebnisse der mathematischen Modellierung des technischen Blasensäulenreaktors	213

Symbolverzeichnis

Tab. I: Lateinische Symbole

Symbol	Beschreibung	Definition/Verwendung	Einheit
A	Fläche	-	m^2
a_0	Konstante zur Beschreibung der temperaturabhängigkeit der CO-Inhibierung	Gleichung 3.16	MPa^{-1}
a_{FT}	Inhibierungsterm des kinetischen Ansatzes nach Yates et al. (1991)	Gleichung 5.41	MPa^{-1}
AF	Beschleunigungskorrekturfaktor für große Blasen	D.18	-
a_i	Aktivität der Komponente i	-	-
A_p	Amplitude	3.1	variabel
b_{RS}	Ringspaltbreite	-	m
c	Stoffmengenkonzentration	$\frac{n}{V}$	mol m^{-3}
c_V	volumetrischer Anteil des Katalysators an der Suspension	$\frac{V_{\text{kat}}}{V_{\text{sl}}}$	-
c_p	spezifische Wärmekapazität	$\left(\frac{\partial H}{m \cdot \partial T}\right)_p$	$\text{J mol}^{-1} \text{kg}^{-1}$
d	Durchmesser	-	m
D	Diffusionskoeffizient	$\vec{f}_n^* = -D \cdot \nabla c$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_{Disp}	Dispersionskoeffizient	$\vec{f}_{n,\text{Disp}}^* = -D_{\text{Disp}} \cdot \nabla c$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
DF	Dichtekorrekturenfaktor für große Blasen	D.18	-
E	thermische Energie	-	J
E_A	Aktivierungsenergie einer Reaktion nach Arrhenius	Gleichung 5.42	J mol^{-1}
$E_{A,a}$	Aktivierungsenergie nach Arrhenius zur Beschreibung der temperaturabhängigkeit der CO-Inhibierung	Gleichung 3.16	J mol^{-1}

Tabelle I: Lateinische Symbole (Fortsetzung)

Symbol	Beschreibung	Definition/Verwendung	Einheit
F	Kraft	$m \cdot \frac{dw}{dt}$	kg m s ⁻²
\mathcal{F}	Faktor für die Abschätzung der Produkterzeugungskosten gemäß der Faktormethode	-	a ⁻¹
FG	Flexibilitätsgrad	Gleichung 4.2	-
f_n	längenspezifischer Stoffmengenstrom	$\frac{1}{h_B} \cdot \frac{dn}{dt} \Big _{Transport}$	mol s ⁻¹ m ⁻¹
f_n^*	Stoffmengenstromdichte	$\frac{1}{A} \cdot \frac{dn}{dt} \Big _{Transport}$	mol s ⁻¹ m ⁻²
f_i	Korrekturfaktor für WLD bzw. FID	Gleichung 5.38 bzw. 5.39	-
F_m	Massenstrom	$\frac{dm}{dt} \Big _{Transport}$	kg s ⁻¹
F_n	Stoffmengenstrom	$\frac{dn}{dt} \Big _{Transport}$	mol s ⁻¹
f_Q^*	Wärmestromdichte	$\frac{1}{A} \cdot \frac{dE}{dt} \Big _{Transport}$	mol s ⁻¹ m ⁻²
F_Q	Wärmestrom	$\frac{dE}{dt} \Big _{Transport}$	W
F_V	Volumenstrom	$\frac{dV}{dt} \Big _{Transport}$	m ³ s ⁻¹
g	Erdbeschleunigung	-	9,81 m s ⁻²
(H_2/CO)	Verhältnis von H ₂ zu CO	$\frac{n_{H_2}}{n_{CO}}$	-
h_B	Höhe der begasten Suspension	-	m
H_i	Henry-Koeffizient der Komponente i	$\frac{p_i^{GF}}{x_i^{GF}}$	Pa
H_i^*	dimensionsloser Henry-Koeffizient der Komponente i	$\frac{c_{G,i}^{GF}}{c_{sl,i}^{GF}}$	-
\mathcal{H}_i	Heizwert	-	MJ kg ⁻¹
$H_{i,Ceff}$	temperaturabhängige Konstante zur Berechnung des Henry-Koeffizienten der KWSt	Gleichung D.15	-
I	Investition	-	€
$k_{0,FT}$	Frequenzfaktor im Arrhenius-Ansatz	Gleichung 5.42	variabel

Tabelle I: Lateinische Symbole (Fortsetzung)

Symbol	Beschreibung	Definition/Verwendung	Einheit
k_B	betriebsabhängige Kosten	-	€ a ⁻¹
k_{FT}	Geschwindigkeitskonstante des kinetischen Ansatzes der FT-Synthese	-	mol s ⁻¹ Pa ⁻² kg ⁻¹
k_{FT}^c	Geschwindigkeitskonstante des kinetischen Ansatzes der FT-Synthese auf die Gasphasenkonzentration bezogen	-	m ³ s ⁻¹ kg ⁻¹
$k_{I\&V}$	spezifische investitions- und verbrauchsabhängige Kosten	$\frac{I \cdot \mathcal{F}}{F_{Q,Prod}}$	€ GJ ⁻¹
$(k_{kat} a_{kat})$	volumenspezifischer Stofftransportkoeffizient zwischen Flüssigkeit und Feststoff	-	s ⁻¹
$(k_L a)$	volumenspezifischer Stofftransportkoeffizient zwischen Gas und Flüssigkeit	-	s ⁻¹
K_p	Gleichgewichtskonstante	$\prod_i p_i^{\nu_i}$	Pa ^{$\sum_i \nu_i$}
k_{Prod}	Produkterzeugungskosten	-	€ GJ ⁻¹
k_{Roh}	Rohstoffkosten	-	€ GJ ⁻¹
k_V	verbrauchsabhängige Kosten	-	€ a ⁻¹
m	Masse	-	kg
\tilde{M}	Molekularmasse	$\frac{m}{n}$	kg mol ⁻¹
n	Stoffmenge	-	mol
n_C	Anzahl der Kohlenstoffatome	-	-
N_S	Anzahl der bilanzierten Spezies	-	-
p	Druck	$\frac{F}{A}$	Pa
P	Leistung	$\frac{W}{t}$	W
$p_{0,S}$	Konstante zur Dampfdruckberechnung	Gleichung 6.2	Pa
p_i	Partialdruck der Komponente i	-	Pa
p_i^*	fiktiver Partialdruck der Komponente i	Gleichung 5.28	Pa
$p_{i,S}$	Dampfdruck des KWSt i	Gleichung 6.2	Pa
r	Radius	-	m

Tabelle I: Lateinische Symbole (Fortsetzung)

Symbol	Beschreibung	Definition/Verwendung	Einheit
r'	katalysatorvolumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit	-	mol s ⁻¹ m ⁻³
r_{eff}	effektive (d.h. beobachtete) katalysatormassenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit	-	mol s ⁻¹ kg ⁻¹
r_i	katalysatormassenbezogene Verbrauchs- bzw. Bildungsgeschwindigkeit der Komponente i	Gleichung 5.4	mol s ⁻¹ kg ⁻¹
r_i^{CL}	katalysatormassenbezogene Verbrauchs- bzw. Bildungsgeschwindigkeit der Komponente i mit Flüssigphasenkonzentration berechnet	Gleichung 6.7	mol s ⁻¹ kg ⁻¹
r_{int}	intrinsische katalysatormassenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit	-	mol s ⁻¹ kg ⁻¹
$\bar{r}_{\text{per},i}$	über eine Periodendauer gemittelte integrale katalysatormassenbezogene Verbrauchs- bzw. Bildungsgeschwindigkeit der Komponente i	-	mol s ⁻¹ g ⁻¹
$r_{\text{stat},i}$	integrale katalysatormassenbezogene Verbrauchs- bzw. Bildungsgeschwindigkeit der Komponente i unter stationären Bedingungen	-	mol s ⁻¹ g ⁻¹
R	universelle Gaskonstante	-	8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹
s	Weg bzw. Split	-	m bzw. -
S_i	Selektivität der Komponente i bezogen auf den CO-Verbrauch	Gleichung 5.3	-
S_i^0	Standardentropie der Komponente i	-	J mol ⁻¹ K ⁻¹
SF	Größenkorrekturfaktor für große Blasen	Gleichung D.18	-
t	Zeit	-	s
T	Temperatur	-	K
t_0	Startzeitpunkt der Versuche bei Sprungänderung und periodischer Änderung der Betriebsvariablen	-	h:min:s

Tabelle I: Lateinische Symbole (Fortsetzung)

Symbol	Beschreibung	Definition/Verwendung	Einheit
t_{per}	Periodendauer	-	s
u	Leerrohrgeschwindigkeit	$\frac{F_V}{A_R}$	m s^{-1}
v	Aufstiegsgeschwindigkeit einer Blase	-	m s^{-1}
V	Volumen	L^3	m^3
\tilde{V}_i	molares Volumen am Normalsiedepunkt	-	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
v_{Sed}	Sedimentationsgeschwindigkeit eines Partikels	-	m s^{-1}
w	Geschwindigkeit	-	m s^{-1}
W	Arbeit	$\vec{F} \cdot \vec{s}$	J
x_i	Stoffmengenanteil der Komponente i in der flüssigen Phase bzw. in der Suspension	$\frac{n_{i,\text{sl}}}{n_{\text{ges,sl}}}$	-
X_i	Umsatz der Komponente i	Gleichung 5.1	-
y_i	Stoffmengenanteil der Komponente i in der Gasphase	Gleichung 5.45	-
Y_i	Ausbeute der Komponente i bezogen auf den eintretenden CO-Stoffstrom	Gleichung 5.2	-
y_i^*	Stoffmengenanteil der Komponente i in der Gasphase bezogen auf den im offline-GC gemessenen Gesamtstoffstrom	Gleichung 5.46	-
y_i^{**}	Stoffmengenanteil der Komponente i in der Gasphase bezogen auf die gemessenen C-Spezies mit den Kettenlängen 1 - 10	Gleichung 5.47	-
z	Reaktorhöhenkoordinate	-	m
Z	normierter Stoffstrom	$\frac{F_{n,i}(t) - F_{n,i,\infty}}{F_{n,i,0} - F_{n,i,\infty}}$	-
Z^*	normierter Stoffstrom	$\frac{F_{n,i}(t) - F_{n,i,0}}{F_{n,i,\infty} - F_{n,i,0}}$	-

Tab. II: Griechische Symbole

Symbol	Beschreibung	Definition/Verwendung	Einheit
α	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit	Gleichung 3.17	-

Tabelle II: Griechische Symbole (Fortsetzung)

Symbol	Beschreibung	Definition/Verwendung	Einheit
α_{CH_4}	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit auf CH_4 bezogen	Gleichung 3.17	-
$\alpha_{\text{C}_2\text{-C}_{10}}$	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit auf $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ bezogen	Gleichung 3.17	-
β_c	temperaturabhängige Konstante zur Beschreibung der KWSt-Partialdrücke	Gleichung 6.3	-
Δ_v	dimensionsloses Diffusionsvolumen	Gleichung B.2	-
ϵ	spezifisches Phasenvolumen	$\frac{V}{V_{\text{ges}}}$	
$\Delta_{\text{B}}G_i$	freie Bildungsenthalpie der Komponente i	-	J mol^{-1}
$\Delta_{\text{R}}G$	freie Reaktionsenthalpie	$\sum \nu_i \cdot \Delta_{\text{B}}G_i$	J mol^{-1}
ΔH	Konstante zur Berechnung des Henrykoeffizienten in KWSt	Gleichung D.14	-
$\Delta_{\text{B}}H_i$	Bildungsenthalpie der Komponente i	-	J mol^{-1}
$\Delta_{\text{R}}H$	Reaktionsenthalpie	$\sum \nu_i \cdot \Delta_{\text{B}}H_i$	J mol^{-1}
Δp_e	Solldruckabweichung	$p_{\text{soll}} - p_{\text{Sp}}$	Pa
$\Delta_{\text{R}}S$	Reaktionsentropie	$\sum \nu_i \cdot S_i^0$	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\Delta t_{\text{Betrieb}}$	Zeitspanne der Modellierung des BtL-Prozesses mit H_2 -Einbindung	-	
ΔT_{Flex}	Temperaturbereich zur Flexibilisierung	Gleichung 4.2	K
Δt_{PI}	Zeitspanne zwischen zwei Probenahmen	-	s
Δt_{WVS}	Zeitspanne der perfekten Windvorhersage	-	h
ζ	normierte Geschwindigkeitskonstante	Gleichungen 6.8 bzw. 6.9	-
η_{chem}	chemischer Wirkungsgrad	Gleichung 4.1	-
η_{chem}^*	chemischer Wirkungsgrad des Elektrolyseurs	$\frac{F_{\text{m,H}_2} \cdot \mathcal{H}_{\text{i,H}_2}}{P_{\text{El,ein}}}$	-
η_{eff}	Effektivitätsfaktor des Katalysators	$\frac{r_{\text{eff}}}{r_{\text{int}}}$	-
κ_p	Proportionalitätsfaktor P-Element	-	-
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\vec{f}_{\text{Q}}^* = \lambda \cdot \nabla T$	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$

Tabelle II: Griechische Symbole (Fortsetzung)

Symbol	Beschreibung	Definition/Verwendung	Einheit
λ_{Luft}	Luftzahl	$\frac{n_{\text{Luft}}}{n_{\text{Luft,erf}}}$	-
λ_{O_2}	Sauerstoffzahl	$\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2,erf}}$	-
ϕ	Rückführungsverhältnis	Gleichung 4.12	-
ρ	Dichte	$\frac{m}{V}$	kg m ⁻³
τ_{char}	charakteristische Zeit	-	s
τ_{L}	Tortuosität	$\frac{L_{\text{eff}}}{L}$	-
τ_{mod}	modifizierte Verweilzeit	Gleichung 5.5	kg s m ⁻³
τ_{Schub}	Schubspannung	$\frac{F}{A}$	N m ⁻²
θ	Korrekturfaktor für Wasser zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten	D.11	-
Φ	Faktor für den Einfluss der Molekularmasse auf den Diffusionskoeffizienten	Gleichung D.11	-
σ_{L}	Oberflächenspannung der flüssigen Phase	$\frac{dW}{dA}$	N m ⁻¹
η_{sl}	dynamische Viskosität der Suspension	$\tau_{\text{Schub}} = -\eta_{\text{sl}} \cdot \frac{dw}{dx}$	-
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i	-	-
ψ	Weisz-Modul	Gleichung B.8	-

Tab. III: Indizes

Index	Bedeutung (Übersetzung)
∞	zum Zeitpunkt $t \rightarrow \infty$
0	Bezugs- bzw. Ausgangspunkt
1Ord	für den kinetischen Ansatz nach erster Ordnung bzgl. H ₂
Abs	Absorption
aus	austretend
ax	axial
B	begaste Flüssigkeit bzw. begaste Suspension

Tabelle III: Indizes (Fortsetzung)

Index	Bedeutung (Übersetzung)
ber	berechneter Wert
BM	Biomasse
C	auf Kohlenstoff bezogen
C ₁₋₄	C-Spezies mit ein bis vier Kohlenstoffatomen
C ₂₋₁₀	C-Spezies mit zwei bis zehn Kohlenstoffatomen
C ₃	C-Spezies mit drei Kohlenstoffatomen
C ₅₊	C-Spezies mit fünf oder mehr Kohlenstoffatomen
C ₆	C-Spezies mit sechs Kohlenstoffatomen
C ₉	C-Spezies mit neun Kohlenstoffatomen
C ₆₀	Modellflüssigkeit: C ₆₀ H ₁₂₂
CPr	Cyclopropan
Disp	Dispersion
eff	effektiv
ein	eintretend
el	elektrisch
El	Elektrolyse
ex	extrem
exp	experimentell
F	Feed
FB	Festbettreaktor
FID	Flammenionisationsdetektor
FT	Fischer-Tropsch
FTS	Fischer-Tropsch-Synthese
G	Gasphase

Tabelle III: Indizes (Fortsetzung)

Index	Bedeutung (Übersetzung)
gB	große Blasen
gem	gemittelt
ges	gesamt
GF	an der Phasengrenzfläche
GGW	im Gleichgewicht
HA	Heißabscheider
Halt	Haltedauer
I	Investition
I&V	Investition und Verbrauch
i, j	Stoff i bzw. j
inst	installiert
is	isolierte Blase
j	Laufzahl
Kat	Katalysator
Kühl	Kühlung
m	massenbezogen
max	maximal
Mess	Messung
min	minimal
mod	moderat bzw. modifiziert
μ -GC	μ -Gaschromatograph
n	auf die Stoffmenge bezogen
norm	normiert
NTP	bei Normbedingungen (273,15 K, 101,325 kPa) (<i>normal temperature and pressure</i>)

Tabelle III: Indizes (Fortsetzung)

Index	Bedeutung (Übersetzung)
offline-GC	offline-Gaschromatograph
online-GC	online-Gaschromatograph
p	Fortpflanzung (<i>propagation</i>)
per	periodisch
PF	Kolbenströmung (<i>plug flow</i>)
PG	Pyrolysegas
PI	Probennahmeintervall
PMF	ideal rückvermischt (<i>perfectly mixed flow</i>)
pp	pro Durchgang (<i>per-pass</i>)
Prod	Produkt
R	Reaktor
Reak	Reaktion
Red	Reduktion
ref	Referenz
Roh	Rohstoff
RS	Ringspalt
Schätz	Schätzung
Schütt	Schüttung
sl	Suspension (<i>slurry</i>)
soll	Sollwert
Sp	Speicher
spez	spezifisch
SR	Suspensionsreaktor
stat	stationär

Tabelle III: Indizes (Fortsetzung)

Index	Bedeutung (Übersetzung)
Stoff	Stofftransport
Syn	Synthesegas (CO + H ₂)
t	Abbruch (<i>termination</i>)
TOS	time on stream
trans	Übergang
V	volumenbezogen bzw. Verbrauch
Verg	Vergaser
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Yates	für den kinetischen Ansatz nach Yates et al. (1991)

Tab. IV: Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung/Erklärung (Übersetzung)
AD	axiale Dispersion
AEL	alkalische Elektrolyse (<i>alkaline electrolysis</i>)
ARGE	Arbeitsgemeinschaft Lurgi und Ruhrchemie
ASF	Anderson-Schulz-Flory
ber	berechnet
BM	Biomasse
BSR	Blasensäulenreaktor
BtL	<i>Biomass-to-Liquid</i>
BWS	blasenbildende Wirbelschicht
C-Träger	Kohlenstoffträger
C ₁₋₄	C-Spezies mit ein bis vier Kohlenstoffatomen
C ₂₋₁₀	C-Spezies mit zwei bis zehn Kohlenstoffatomen
C ₃	C-Spezies mit drei Kohlenstoffatomen

Tabelle IV: Abkürzungen (Fortsetzung)

Abkürzung	Bedeutung/Erklärung (Übersetzung)
C ₅₊	C-Spezies mit fünf oder mehr Kohlenstoffatomen
C ₆	C-Spezies mit sechs Kohlenstoffatomen
C ₉	C-Spezies mit neun Kohlenstoffatomen
C ₆₀	Modellflüssigkeit: C ₆₀ H ₁₂₂
CPr	Cyclopropan C ₃ H ₆
El	Elektrolyse
el	elektrisch
ex	extrem
exp	experimentell
FB	Festbettreaktor
FG	Flexibilitätsgrad
FID	Flammenionisationsdetektor
FSV	Flugstromvergaser
FT	Fischer-Tropsch
GC	Gaschromatograph
gB	große Blasen
GtL	<i>Gas-to-Liquids</i>
HA	Heißabscheider
HTFT	Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese
instat	instationär
IR-Sensor	nichtdispersiver Infrarotsensor
lig	lignocellulosehaltig
kB	kleine Blasen
KWSt	Kohlenwasserstoffe

Tabelle IV: Abkürzungen (Fortsetzung)

Abkürzung	Bedeutung/Erklärung (Übersetzung)
LPG	<i>liquefied petroleum gas</i>
MF	nicht ideale Durchmischung (<i>mixed flow</i>)
MFC	Massendurchflussregler (<i>mass flow controller</i>)
mod	moderat
m. R.	mit Reaktion
μ -GC	μ -Gaschromatograph
norm	normiert
NTFT	Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese
NTP	Normalbedingungen: 273,15 K, 101,325 kPa (<i>normalized temperature and pressure</i>)
offline-GC	offline-Gaschromatograph
online-GC	online-Gaschromatograph
o. R.	ohne Reaktion
PEM	Protonenaustauschmembran (<i>proton exchange membrane</i>)
PF	Kolbenströmung (<i>plug flow</i>)
PMF	ideal rückvermischt (<i>perfectly mixed flow</i>)
PtG	<i>Power-to-Gas</i>
PtL	<i>Power-to-Liquids</i>
RFO	Strömungsumkehrbetrieb (<i>reverse flow operation</i>)
RKK	Rührkesselkaskade
RS	Ringspalt
SCR	selektive katalytische Reduktion (<i>selective catalytic reduction</i>)
SOEL	Hochtemperatur-Elektrolyse (<i>solid oxide electrolysis</i>)
SR	Suspensionsreaktor
SSITKA	<i>steady state isotopic transient kinetic analysis</i>

Tabelle IV: Abkürzungen (Fortsetzung)

Abkürzung	Bedeutung/Erklärung (Übersetzung)
stat	stationär
TOF	Wechselzahl (<i>turnover frequency</i>)
TOS	Katalysatorbetriebszeit (<i>time on stream</i>)
Susp	Suspension
VLS	Volllaststunden
VZV	Verweilzeitverteilung
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
WR	Wabenreaktor
ZBWS	Zweibett-Wirbelschicht
ZWS	zirkulierende Wirbelschicht

1 Einleitung und Hintergrund

Auf der Pariser Klimaschutzkonferenz im Jahre 2015 einigten sich 195 Staaten auf ein weltweites Klimaschutzabkommen mit dem Ziel den globalen Temperaturanstieg auf deutlich unter 2 °C, bezogen auf die vorindustrielle Zeit, zu begrenzen. Nachdem im Oktober 2016 55 Staaten das Abkommen ratifiziert hatten, trat es am 4. November 2016 in Kraft. (EU 2017)

Der Klimaschutzplan 2050 der deutschen Bundesregierung zeigt die nationalen Maßnahmen zur Erreichung der in Paris getroffenen Vereinbarungen auf. Die Maßnahmen sehen eine Treibhausgasreduktion von 40 % für 2020, 55 % für 2030, 70 % für 2040 und 85 % im Jahre 2050 gegenüber dem Jahr 1990 vor. (BMUB 2016)

Im Jahre 1990 betragen die CO₂-äquivalenten Treibhausgasemissionen in Deutschland $1,25 \cdot 10^9$ t. Bis zum Jahre 2014 konnten die Emissionen auf $0,9 \cdot 10^9$ t gesenkt werden. Davon entfielen 98,6 % der Emissionen auf drei Bereiche: 84,5 % (energiebedingte Emissionen), 7,3 % (Landwirtschaft) und 6,8 % (Industrieprozesse). Innerhalb der energiebedingten Emissionen waren der Stromsektor mit einem Anteil von 41,3 % und der Verkehrssektor mit einem Anteil von 21,1 % die größten Emittenten. (Icha et al. 2016; UBA 2016)

Zur Minderung der Treibhausgasemissionen im Stromsektor kommen wegen des begrenzten Ausbaupotentials nicht fluktuierender erneuerbarer Energien (Wasserkraft, Biomasse) vor allem fluktuierende erneuerbare Energien (Windkraft, Photovoltaik) in Frage (Henning et al. 2015). Dieser Trend ist bereits heutzutage erkennbar. In Abbildung 1.1 ist die Bruttostromerzeugung in Deutschland von 1990 bis 2016 dargestellt. Auffällig ist der nach wie vor hohe

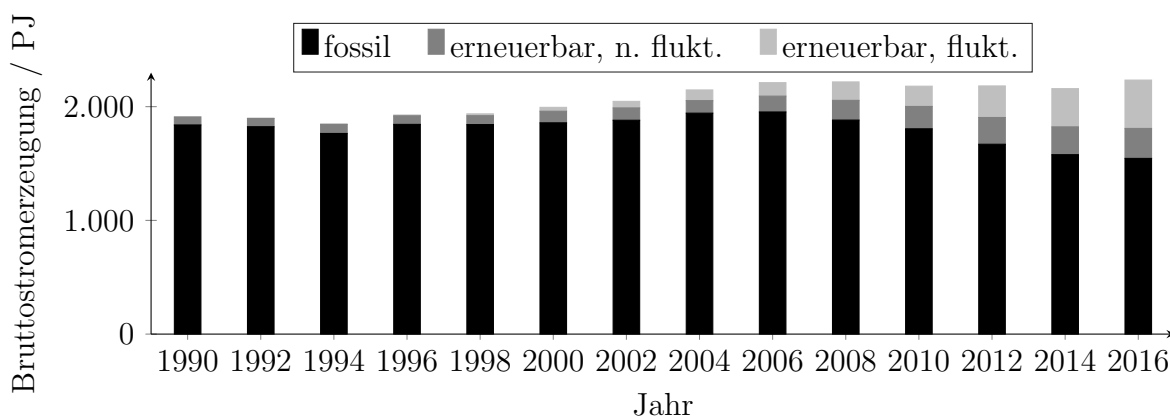


Abb. 1.1: Bruttostromerzeugung in Deutschland, ■: Braun- und Steinkohle, Erdgas, Mineralöl, ■: Biomasse, Hausmüll (biogen), Wasserkraft, ■: Windkraft (on- und offshore), Photovoltaik, Daten siehe AG Energiebilanzen (2016)

Anteil fossiler Energieträger an der Stromerzeugung (69 % im Jahre 2016). Allerdings nimmt der Anteil erneuerbar erzeugten Stroms seit Anfang der 2000er Jahre stark zu. Dabei wird

der Anstieg des Anteils erneuerbarer Energien in den letzten Jahren vor allem durch die Zunahme der fluktuierenden Stromerzeugung getragen. Bis zum Jahre 2050 wird zudem eine Erhöhung der Stromerzeugung und des Stromverbrauchs um 20 bis 40 % erwartet, da elektrische Energie in andere Sektoren (z.B. Wärme- oder Verkehrssektor) eingekoppelt wird, um fossile Energieträger (zumindest teilweise) zu ersetzen (Henning et al. 2015). Die fluktuierende Bereitstellung elektrischer Energie erfordert dementsprechend nicht nur eine Flexibilisierung des Stromsektors (d.h. Netzausbau, Erzeugungs- und Verbrauchsflexibilisierung und Speicherausbau) sondern des gesamten Energiesektors.

Zur Minderung der Treibhausgasemissionen im Verkehrssektor stehen unterschiedliche Optionen zur Auswahl. Fossile Energieträger können entweder direkt durch erneuerbar erzeugten Strom (Elektromobilität) oder durch synthetische chemische Energieträger (z.B. H_2 , CH_4 oder flüssige Kohlenwasserstoffe) ersetzt werden. In Abbildung 1.2 ist ein vereinfachtes Grundfließbild für die Erzeugung synthetischer Energieträger dargestellt. Für Bereiche, wie den Schiffs-

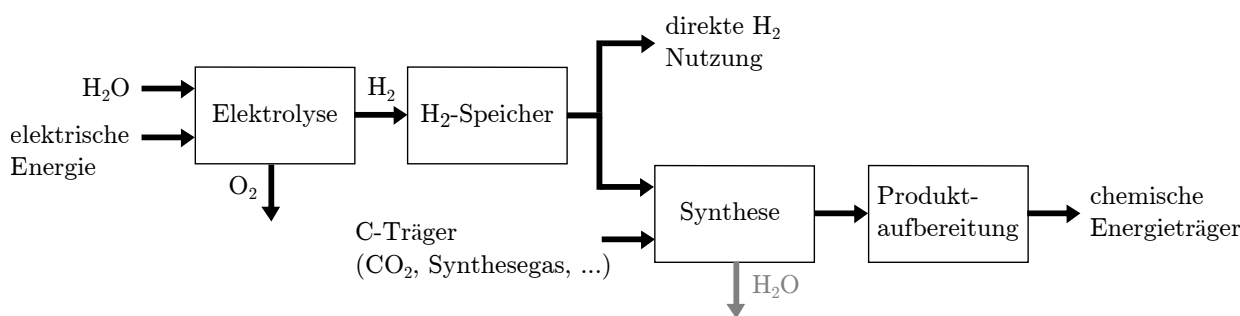


Abb. 1.2: Grundfließbild der H_2 -Einbindung in die Erzeugung synthetischer Energieträger

und Flugverkehr, die nicht oder nur mit großem Aufwand elektrifizierbar sind, werden auch mittelfristig flüssige Kohlenwasserstoffe (KWSt) aufgrund des sehr hohen volumetrischen Energiegehalts benötigt. Diese lassen sich über die Fischer-Tropsch-Synthese (FT-Synthese) aus einem Synthesegas (CO und H_2) erzeugen. Als Kohlenstoffträger (C-Träger) kann CO_2 oder Biomasse eingesetzt werden. Der benötigte Wasserstoff kann ebenfalls aus der Biomasse gewonnen bzw. per H_2O -Elektrolyse aus erneuerbarem Strom erzeugt werden. Wird Biomasse als Kohlenstoffträger verwendet, kann durch die Einbindung elektrolytisch erzeugten Wasserstoffs die Ausbeute an flüssigen KWSt bezogen auf die eingesetzte Biomasse erhöht werden und damit die produktspezifische Anbaufläche verringert werden. Dies bringt Vorteile gegenüber dem Verfahren ohne H_2 -Einbindung, wenn in Zukunft nicht der erneuerbare Strom, sondern die zur Verfügung stehende Anbaufläche der begrenzende Faktor sein wird.

Unabhängig von der Kohlenstoffquelle wird die in Zukunft zunehmende Fluktuation der Strombereitstellung durch die H_2 -Einbindung teilweise auf den chemischen Prozess übertragen. Daraus ergibt sich die Fragestellung inwieweit der chemische Prozess bzw. die FT-Synthese Teil eines flexiblen Energiesystems sein kann.

2 Aufgabenstellung und Struktur der Arbeit

In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, inwieweit die Fischer-Tropsch-Synthese innerhalb des BtL-Prozesses (BtL: *biomass-to-liquid*) mit H₂-Einbindung flexibel betrieben werden kann und welche reaktionstechnischen Limitierungen für den flexiblen Betrieb bestehen. Dazu soll die FT-Synthese auf Katalysator- und Reaktorebene untersucht werden. Zudem sollen Konfigurationen und Produkterzeugungskosten des Gesamtprozesses und der Zusammenhang zwischen Flexibilisierung und notwendiger H₂-Zwischenspeicherung beleuchtet werden. Es sollen experimentelle Methoden zur Aufklärung des Laborreaktor- und Katalysatorverhaltens und mathematische Modelle entwickelt und eingesetzt werden, mit deren Hilfe das Verhalten des Katalysators und des technischen Reaktors unter zeitlich variierenden Betriebsparametern untersucht werden kann.

In der Literaturübersicht (Kapitel 3) werden Beispiele flexibel betriebener katalytischer Reaktoren vorgestellt, die Grundlagen der Fischer-Tropsch-Synthese erläutert und gezeigt, welche Untersuchungen der FT-Synthese mit zeitlicher Variation der Betriebsparameter in der Literatur beschrieben sind. Des Weiteren wird der BtL-Prozess mit H₂-Einbindung vorgestellt. In Kapitel 5 werden die angewandten mathematischen und experimentellen Methoden vorgestellt und ausführlich auf die speziell für diese Arbeit entwickelte Versuchsdurchführung eingegangen. In Kapitel 4 wird der BtL-Prozess mit und ohne H₂-Einbindung im Rahmen einer Vorstudie bilanziert und einer vereinfachten Abschätzung der Produkterzeugungskosten unterzogen. Des Weiteren wird gezeigt, welche Flexibilisierungsoptionen bestehen und welche Anforderungen an die FT-Synthese gestellt werden, damit der Gesamtprozess in ein flexibles Energiesystem integriert werden kann. Auf Basis dieser Ergebnisse ergeben sich die Randbedingungen für die experimentellen und rechnerischen Untersuchungen, die in Kapitel 6 dargestellt sind. Im Folgenden werden die Schlussfolgerungen der Arbeit vorgestellt und neue Fragestellungen aufgezeigt, die sich aus den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ergeben (Kapitel 7). Es erfolgt eine Zusammenfassung der Arbeit in Kapitel 8.

3 Literaturübersicht

3.1 Grundlagen des instationären Betriebes katalytischer Reaktoren

Beim instationären Betrieb katalytischer Reaktoren wird das Reaktionssystem durch Manipulation einer (oder mehrerer) Betriebsvariablen (Eintrittsstoffstrom, Eintrittsgaskonzentration, Strömungsrichtung, Reaktor- bzw. Gastemperatur, Reaktordruck) angeregt und auf diese Weise in einen Übergangszustand überführt.

Informationen über das Reaktionssystem können während der Relaxation aus diesem Übergangszustand in einen stationären Zustand erhalten werden (Sprung- bzw. Stoßänderungen). Außerdem bietet sich die Möglichkeit das Reaktionssystem durch periodische Manipulation der Betriebsvariablen in einem Übergangszustand zu halten und auf diese Weise einen Zustand zu erreichen, der unter stationären Bedingungen nicht erreicht werden kann.

Abbildung 3.1 zeigt eine periodische Änderung einer beliebigen Betriebsvariablen mit drei unterschiedlichen Periodendauern t_{per} mit der jeweiligen Antwort eines beliebigen Prozesses mit der charakteristischen Zeit τ_{char} .

Für Prozesse erster Ordnung ist τ_{char} diejenige Zeit, nachdem $1 - \frac{1}{e} = 63,2\%$ der maximalen Änderung (für $t \rightarrow \infty$) erreicht ist (Ingham et al. 2007).

In diesem Beispiel hat die Anregungsfunktion eine Rechteckform und verläuft symmetrisch um ihren zeitlichen Mittelwert. Der *Split* s beschreibt den Zeitraum relativ zur Periodendauer währenddessen die manipulierte Betriebsvariable ihren höchsten Wert besitzt. Durch die Symmetrie ist für dieses Beispiel $s = 0,5$ und es muss nur eine Amplitude angegeben werden. Für $s \neq 0,5$ müssen demnach zwei Amplituden angegeben werden. (Silveston et al. 1995)

Je nach Verhältnis der Periodendauer zur charakteristischen Zeit des jeweiligen Prozesses wird zwischen drei Bereichen unterschieden (Silveston et al. 1995):

- Für $t_{\text{per}} \gg \tau_{\text{char}}$ folgt der Prozess der Änderung der Betriebsvariablen sehr schnell. Der Zeitraum, währenddessen sich das System im Übergangszustand befindet, ist kurz, bezogen auf die Periodendauer. In diesem Bereich ergibt sich für die Prozessantwort ein zeitlich gemittelter Wert, der dem Mittelwert der stationären Zustände des jeweiligen Prozesses entspricht.
- Für $t_{\text{per}} \approx \tau_{\text{char}}$ erreicht der jeweilige Prozess den stationären Zustand nicht und befindet sich demnach ständig im Übergangszustand. In diesem Zustand können sich die Eigenschaften des Reaktionssystems von den unter stationären Bedingungen erreichbaren Eigenschaften unterscheiden.

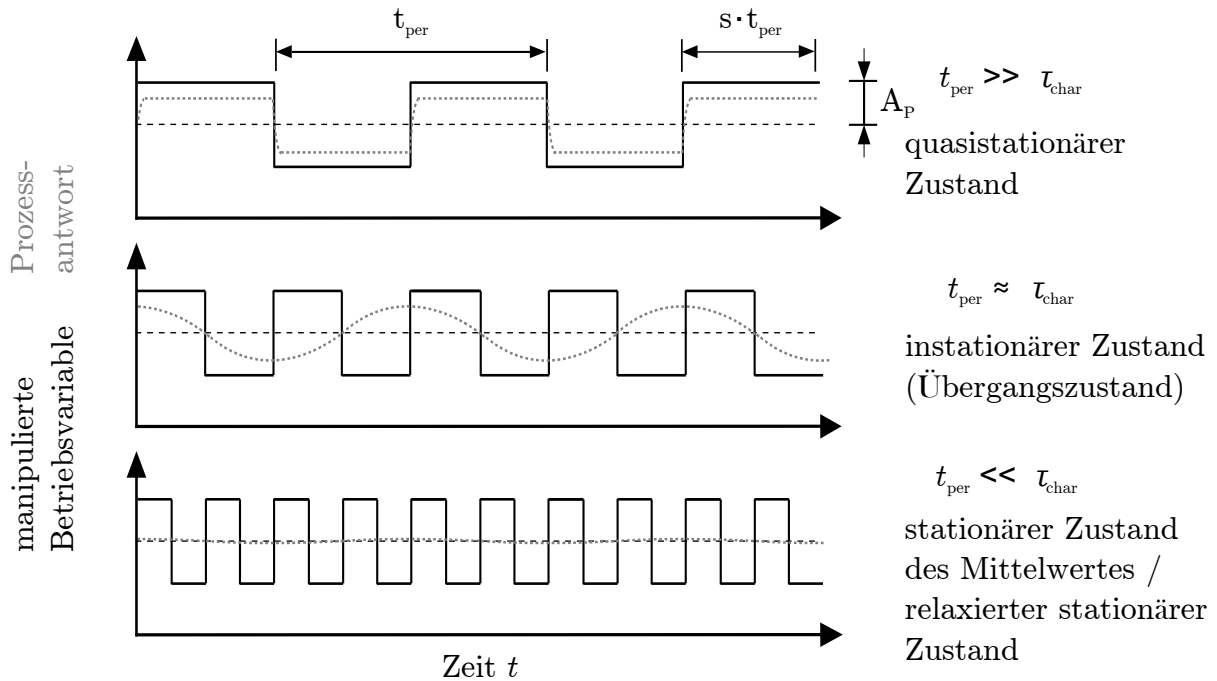


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Prozessantwort (grau) bei periodischer Änderung einer Betriebsvariablen mit unterschiedlichen Periodendauern (schwarz) und mit zeitlichem Mittelwert der manipulierten Betriebsvariable (gestrichelt) nach Wolf (2013)

- Für $t_{\text{per}} \ll \tau_{\text{char}}$ ist die Periodendauer der periodischen Änderung so kurz, dass der Prozess der aufgezwungenen Änderung nicht folgen kann. Es stellt sich ein relaxierter stationärer Zustand ein, bei dem die Eigenschaften des Reaktionssystems zeitinvariant sind, sich jedoch von den unter stationären Bedingungen erreichbaren Eigenschaften unterscheiden können. Untersuchungen in diesem Bereich sind zumeist theoretischer Natur.

Bei schnellen Änderungen der Betriebsvariablen müssen zur Beurteilung, welcher Zustand sich für einen bestimmten Prozess einstellt, neben der charakteristischen Zeit für den jeweiligen Prozess auch die charakteristischen Zeiten der vorgeschalteten Prozesse betrachtet werden. Als Beispiel sei an dieser Stelle die periodische Änderung der Eduktkonzentration am Reaktoreintritt genannt. In diesem Fall kann die Rückvermischung im Reaktor dazu führen, dass die periodische Änderung am Eintritt maskiert wird und die nachfolgenden Prozesse (z.B. die chemische Reaktion) dementsprechend keiner Änderung der Eduktkonzentration ausgesetzt sind.

Untersuchungen zum instationären Betrieb katalytischer Reaktoren

In der Literatur finden sich eine Vielzahl an Untersuchungen zum instationären Betrieb katalytischer Reaktoren. Diese Untersuchungen werden dabei vor dem Hintergrund unterschiedlicher Zielsetzungen durchgeführt.

- Durch periodische Änderung der Betriebsvariablen (im Bereich $t_{\text{per}} \approx \tau_{\text{char}}$) kann die Selektivität- und/oder die Aktivität des Katalysators verbessert werden. Vorteile des instationären gegenüber dem stationären Betrieb können sich ergeben, wenn das Reaktionssystem Nichtlinearitäten aufweist (Douglas 1967) bzw. der Katalysator in Abhängigkeit

der Reaktionsatmosphäre Veränderungen bezüglich Zusammensetzung, Struktur oder chemischer Eigenschaften durchläuft (Boreskov et al. 1983). In den Veröffentlichungen von Silveston (Silveston 1987; Silveston et al. 1995) werden derartige Untersuchungen verschiedener Forschungsgruppen vorgestellt. Als Beispiel seien an dieser Stelle Versuche zur Ammoniaksynthese an einem Ruthenium-Katalysator von Rambeau et al. (1981) genannt. Rambeau et al. (1981) zeigen, dass durch eine periodische Änderung der Synthesegaszusammensetzung zwischen reinem H_2 und reinem N_2 beträchtliche Aktivitätssteigerungen möglich sind, da unter instationären Bedingungen die an Ru auftretende starke Katalysatorinhibierung durch H_2 abgeschwächt werden kann. Ein Überblick über Untersuchungen der FT-Synthese mit periodischer Variation der Betriebsvariablen findet sich in Kapitel 3.2.5.

- Die Temperaturverteilung im Reaktor kann durch eine periodische Umkehrung der Strömungsrichtung positiv beeinflusst werden (RFO: *reverse flow operation*). Matros et al. (1996) geben einen Überblick über die verschiedenen Anwendungsgebiete der RFO. Der Katalysator in einem Festbettreaktor kann bei periodischer Umkehrung der Strömungsrichtung als Wärmespeicher bzw. -tauscher eingesetzt werden. Auf diese Weise kann beispielsweise auf eine externe Eduktvorheizung bei exothermen Prozessen verzichtet werden. Des Weiteren kann das Temperaturprofil bei Gleichgewichtsreaktionen derart angepasst werden, dass der per-pass-Umsatz im Vergleich zu stationär betriebenen Reaktoren erhöht werden kann.
- Durch Sprung-, Stoßänderungen oder periodische Manipulation der Betriebsvariablen können Informationen zur Aufklärung des Reaktions- bzw. Desaktivierungsmechanismus erhalten und die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionsschritte bestimmt werden. Formalkinetische Ansätze für die Reaktionsgeschwindigkeit können Übergangszustände heterogen katalysierter Reaktionen oft nicht beschreiben, da die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionsschritte (Transport, De- bzw. Adsorption und Reaktion) in einer (oder in mehreren) Konstanten zusammengefasst werden. Neben der Messung der Gasphasenkonzentrationen kommen Techniken zur Bestimmung der Oberflächenkonzentration der unterschiedlichen Spezies zum Einsatz (z.B. IR-Spektroskopie). (Bennett 1999; Berger et al. 2008; Renken 1993)

Von letzterem zu unterscheiden sind unter stationären Bedingungen durchgeführte Versuche, bei denen ein Reaktant plötzlich durch das gleiche, allerdings markierte, Molekül ersetzt wird. Die Markierung wird hierbei durch den Austausch eines Atomes innerhalb eines Reaktanten durch ein stabiles Isotop erreicht (SSITKA: *steady state isotopic transient kinetic analysis*). Biloen et al. (1983) ersetzen in ihren Versuchen beispielsweise ein Synthesegas bestehend aus $^{12}CO/H_2$ sprunghaft durch $^{13}CO/H_2$ und können auf diese Weise einen tieferen Einblick in den Reaktionsverlauf der Fischer-Tropsch-Synthese gewinnen. Einige Literaturergebnisse der SSITKA für die FT-Synthese werden bei der Besprechung des FT-Reaktionsmechanismus in Kapitel 3.2.2 gezeigt. Für nähere Informationen zum theoretischen Hintergrund und zur Vorgehensweise sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen (Bennett 1999; Berger et al. 2008; Hinrichsen 2008).

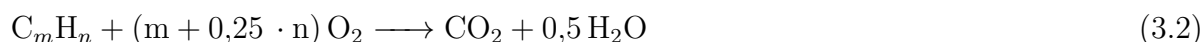
Beispiele aus der industriellen Praxis

Katalytische Reaktoren werden, mit sehr wenigen Ausnahmen, für den stationären Betrieb ausgelegt. Stankiewicz et al. (1995) nennen folgende Gründe: (i) stationär betriebene Reaktoren lassen sich einfacher regeln, (ii) die gute Vorhersagbarkeit des Reaktorverhaltens unter stationären Bedingungen trägt zum stabilen und sicheren Betrieb bei, (iii) es sind keine zusätzlichen Investitionen notwendig, um stationär und instationär betriebene Anlagenteile zu synchronisieren, (iv) die Wärmeintegration ist unter instationären Bedingungen komplizierter und (v) die Katalysatordeaktivierung könnte unter instationären Bedingungen beschleunigt werden.

Trotz der Forderung des stationären Betriebes kann dieser nicht immer gewährleistet werden. Im Folgenden werden einige Beispiele genannt, bei denen katalytische Reaktoren außerhalb von An- und Abfahrvorgängen instationäre Zustände durchlaufen.

Bei der Desaktivierung eines Katalysators durchläuft das Reaktionssystem einen Übergangszustand, durch den es zur ständigen Veränderung der Aktivität und/oder Selektivität kommen kann. Diesen Auswirkungen kann im laufenden Betrieb beispielsweise durch Anpassung der Reaktionstemperatur begegnet werden. Es ergibt sich darüber hinaus je nach Katalysatorstandzeit durch die in bestimmten Abständen erfolgende Katalysatorregeneration bzw. den regelmäßigen Katalysator austausch eine gewisse Periodizität. Aus praktischen Gründen werden Katalysatoren mit einer möglichst langen Standzeit gewählt. Daher weist die Periodizität normalerweise eine vielfach größere Periodendauer als die üblichen Verweilzeiten im Reaktor auf. Allerdings werden in der industriellen Praxis auch Katalysatoren mit einer kurzen Standzeit im Minutenbereich eingesetzt. Beim *fluidized catalytic cracking*-Verfahren findet die katalytische Spaltung der KWSt im Riser-Reaktor statt. Durch Kohlenstoffablagerungen desaktiviert der Katalysator sehr schnell, weshalb er in einem zweiten Reaktor, dem Regenerator, durch Oxidation per Lufteinblasung regeneriert werden muss, bevor er wieder dem Riser-Reaktor zugeführt werden kann. (Silveston et al. 1995)

Im Falle der Abgasbehandlung bei der motorischen Verbrennung werden je nach Motorkonzept bzw. Brennstoffart unterschiedliche katalytische Reaktoren eingesetzt, bei denen die Eintrittstemperatur und -konzentrationen aufgrund der sich zeitlich ändernden Motorbeanspruchung (z.B. Anfahren, Leerlauf, konstantes Fahren) zeitlichen Schwankungen unterworfen sind. Das Ziel ist die Umsetzung des CO und der KWSt durch Oxidation (Gleichungen 3.1 und 3.2) und der Stickoxide (NO_x) durch Reduktion (Gleichung 3.8).



In Ottomotoren, die mit einem stöchiometrischen Luft-Brennstoff-Verhältnis betrieben werden, wird die Abgasbehandlung über Drei-Wege-Katalysatoren mit Pt, Pd bzw. Rh als aktiver Komponente realisiert. Über eine λ -Sonde wird der O_2 -Gehalt im Abgas kontinuierlich gemessen und durch die Regelung der Einspritzung ein stöchiometrisches Brennstoff-Luft-Gemisch eingestellt. Auf diese Weise können Bedingungen eingestellt werden, bei denen sowohl für die Oxidation als auch für die Reduktion der jeweiligen Schadstoffe die geforderten Umsätze

erreicht werden. Das Zeitverhalten der λ -Regelung führt zu einer periodisch verlaufenden Schwankung der Eintrittskonzentration mit $t_{\text{per}} \approx 1$ s. Um diese zeitlichen Schwankungen auszugleichen, wird CeO_2 als Sauerstoffspeicher in den *washcoat*, den Katalysatorträger, eingebracht. Unter mageren Bedingungen ($\lambda_{\text{Luft}} > 1$) verläuft die Reaktion nach Gleichung 3.4. Die Reduktion des CeO_2 erfolgt unter fetten Bedingungen ($\lambda_{\text{Luft}} < 1$) nach Gleichung 3.4. (Silveston 1995; Votsmeier et al. 2000)



Dieselmotoren werden grundsätzlich mit einem Luftüberschuss betrieben, d.h. $\lambda_{\text{Luft}} > 1$. Aus diesem Grund ist die NO_x -Umsetzung, die unter reduzierenden Bedingungen stattfindet, erschwert. Daher werden zusätzlich zu den Edelmetallen (Pt, Pd bzw. Rh) Oxide der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle (bspw. BaO) eingesetzt, die mit NO_2 stabile Nitrate bilden. Unter mageren Bedingungen wird NO_x zum Nitrat oxidiert und auf diese Weise gespeichert. Die Regeneration des Oxids findet durch kurzzeitigen fetten Betrieb des Motors statt, bei dem das freiwerdende NO_2 am Edelmetall reduziert wird. Es findet dementsprechend eine periodische, pulsartige Beanspruchung des Katalysators statt. (Votsmeier et al. 2000)

Eine weitere Möglichkeit NO_x -Emissionen, die außer in Automobilabgasen beispielsweise auch in Rauchgasen thermischer Kraftwerke auftreten, zu mindern, bietet die selektive katalytische Reduktion (SCR: *selective catalytic reduction*). Dabei wird NH_3 als Reduktionsmittel eingesetzt. Ammoniak wird je nach Anwendung als Gas oder als wässrige Lösung zugegeben. Eine weitere Möglichkeit, die besonders bei der mobilen Anwendungen eine große Rolle spielt, besteht darin, NH_3 durch Zersetzung von Harnstoff im Abgasstrom zu erzeugen. Die Hauptreaktionen der NO -Reduktion sind in den Gleichungen 3.6 und 3.7 dargestellt.



Kommerzielle Katalysatoren bestehen fast ausschließlich entweder aus V_2O_5 und WO_3 auf TiO_2 oder V_2O_5 und MoO_3 auf TiO_2 . Im Automobilbereich kommen auch Zeolith-basierte Katalysatoren zum Einsatz, da diese temperaturbeständiger sind. (Gabrielsson et al. 2008; Votsmeier et al. 2000)

Bei mobilen Anwendungen ist die instationäre Belastung des Katalysators durch eine zeitliche Änderung der Motorbeanspruchung offensichtlich. Jedoch können auch bei ortsgebundenen Anwendungen der Rauchgasentstickung, wie beispielsweise in kohle- oder in biomassbefeuerten Kraftwerken, Temperaturen und Rauchgaszusammensetzung am Eintritt in den SCR-Reaktor durch Lastmodulation oder zeitlich veränderliche Brennstoffzusammensetzung zeitlichen Schwankungen unterliegen. In der Arbeit von Meinke (2012) wird die Flexibilität thermischer Kraftwerke vor dem Hintergrund zunehmender Windenergie- und Photovoltaikeinspeisung in das Stromnetz anhand der Modellierung eines kohlegefeuerten Kraftwerks untersucht. Der Autor gibt ein optimales Temperaturfenster von 280 - 400 °C für die selektive

katalytische Reduktion an. Unterhalb dieser Temperaturen kann NH_3 nicht mehr vollständig umgesetzt werden und es kommt zum NH_3 -Schlupf. Außerdem werden bei niedrigen Rauchgas-temperaturen abhängig vom Schwefelgehalt Sulfatverbindungen gebildet, die zur Verschmutzung bzw. Desaktivierung des Katalysators führen können. Die Rauchgastemperaturen und damit die Eintrittstemperaturen in den SCR-Reaktor korrelieren mit der Last, d.h. der Feuerungsleistung. Daher wird die erreichbare Flexibilität der Gesamtanlage, d.h. die Minimallast, u.a. von der Mindesteintrittstemperatur des Rauchgases in die Entstickungsanlage bestimmt. Mit Hilfe einiger Modifikationen der Feuerung kann laut Autor eine Minimallast von 37 % für das betrachtete Kraftwerk erreicht werden.

All diesen Beispielen ist gemein, dass sich die Abweichung vom stationären Betrieb des katalytischen Reaktors aus den Randbedingungen des Prozesses bzw. aus den intrinsischen Eigenschaften des Reaktionssystems ergeben und Störungen des stationären Reaktorbetriebes darstellen.

Beispiele für die gezielte Aufprägung instationären Verhaltens durch periodische Variation der Betriebsvariablen sind hingegen rar. Eine Ausnahme bildet der instationäre Betrieb von Festbettreaktoren mit periodischer Änderung der Strömungsrichtung. Matros et al. (1996) nennen in ihrer Veröffentlichung mehrere Anwendungsgebiete, bei denen der instationäre Betrieb von adiabaten Festbettreaktoren durch periodische Änderung der Strömungsrichtung Vorteile gegenüber dem stationären Betrieb bringt und dementsprechend in der industriellen Praxis Anwendung findet. Die Strömungsumkehr bietet sich bei Reaktionen mit einer niedrigen adiabaten Temperaturerhöhung an. Der Katalysator beschleunigt in diesem Fall nicht nur die Reaktion, sondern dient auch als regenerativer Wärmetauscher.

Das Festbett wird auf Reaktionstemperatur gebracht. Danach strömt das kalte Eduktgas an einer Seite des Reaktors ein und wird durch die Katalysatorschüttung auf Reaktionstemperatur aufgewärmt. Dadurch kühlt sich der Katalysator am Eintritt ab. Bevor die Temperaturfront das Ende des Reaktors durchläuft, wird die Strömungsrichtung umgekehrt. Es bildet sich eine zweite Temperaturfront heraus, die ebenfalls in Strömungsrichtung fortschreitet. Nach mehrmaliger Strömungsumkehr wandern die zwei Temperaturfronten symmetrisch durch den Reaktor. Durch diese Art der Betriebsführung kann auf externe Wärmetauscher zur Eduktvorwärmung verzichtet werden, da hier der Katalysator als Wärmetauscher fungiert. Bei exothermen Gleichgewichtsreaktionen ist unter stationären Bedingungen häufig eine Zwischenkühlung notwendig, um die geforderten Umsätze zu erreichen. Bei Strömungsumkehrreaktoren kann das Temperaturprofil über die Periodendauer eingestellt werden, sodass auf eine Zwischenkühlung verzichtet werden bzw. gezielt Wärme bei hoher Temperatur aus der zentralen Reaktorzone ausgekoppelt werden kann. Durch die periodische Strömungsumkehr kommt es neben einer periodischen Temperaturänderung im Reaktor auch zu einer periodischen Änderung der Konzentrationen. Ändert sich der Katalysatorzustand aufgrund der sich zeitlich ändernden Randbedingungen, wie es beispielsweise beim Vanadium-Katalysator für die SO_2 -Oxidation der Fall ist (Bunimovich et al. 1995; Ivanov et al. 1987), können sich je nach Periodendauer der aufgeprägten periodischen Änderung Vorteile gegenüber dem stationären Betrieb bieten. (Matros 1989)

Matros et al. (1996) nennen die Oxidation flüchtiger organischer Komponenten in Abgasströmen, die Oxidation von SO_2 zu SO_3 , die selektive Reduktion von NO_x , die Erdgasrefor-

mierung bzw. die Partialoxidation von Erdgas, die Ammoniak- und Methanolsynthese und die katalytische Dehydrierung als industrielle Anwendungsgebiete von Strömungsumkehrreaktoren.

3.2 Fischer-Tropsch-Synthese

Die FT-Synthese bezeichnet allgemein die Umsetzung eines Synthesegases (CO und H_2) zu einem Kohlenwasserstoff-Produktgemisch an einem festen Katalysator. Die Anfänge der FT-Synthese reichen bis in die 20er Jahre des 20. Jahrhunderts zurück. Franz Fischer und Hans Tropsch führten 1923 am Kaiser-Wilhelm-Institut in Mühlheim/Ruhr Versuche bei erhöhten Temperaturen (400 - 450 °C) und Drücken (10 - 15 MPa) an einem Eisen-Katalysator durch und erzeugten ausgehend von Synthesegas ein sauerstoffhaltiges Produktgemisch (Fischer et al. 1923). Die Synthese von KWSt gelang den beiden Forschern im Jahre 1925 bei Normaldruck und Temperaturen von 200 - 250 °C an einem Kobalt-Katalysator („Normaldrucksynthese“) (Fischer et al. 1926). Später wurde die „Mitteldrucksynthese“ bei 1 - 2,5 MPa und 200 - 250 °C (Kobalt) bzw. 1,5 MPa und 230 - 250 °C (Eisen) durch Fischer und Pichler entwickelt (siehe Fischer et al. (1936) und Pichler (1952)). Bereits 1935 wurde die Fischer-Tropsch-Synthese von der Ruhrchemie AG in Oberhausen/Holten in den großtechnischen Maßstab übertragen (Martin 1937). Die FT-Synthese wird bis heute großtechnisch eingesetzt. Eine ausführliche historische Betrachtung der Entwicklungsschritte ist in Steynberg et al. (2004) wiedergegeben.

Das grundsätzliche Interesse an der Fischer-Tropsch-Synthese basiert auf der Möglichkeit Erdölprodukte durch FT-Produkte zu ersetzen. Daher kam es in den vergangenen neunzig Jahren immer dann zu einer raschen Entwicklung der FT-Synthese, wenn Erdöl teuer bzw. dessen Verfügbarkeit eingeschränkt war. Dies war z.B. aufgrund politischer bzw. ökonomischer Rahmenbedingungen (z.B. in Deutschland während des 2. Weltkrieges, in Südafrika während der Apartheid oder in den 70er und 80er Jahren des 20. Jahrhunderts aufgrund der Ölpreiskrise) der Fall. Die Phasen rascher Entwicklung wurden immer wieder von Phasen der Stagnation aufgrund eines niedrigen Erdölpreises abgelöst. (Schulz 1999)

Heutzutage erlangt die FT-Synthese aus zwei Gründen wieder verstärkte Aufmerksamkeit: (i) mittels FT-Synthese kann Erdgas, welches an entlegenen Orten anfällt, zu flüssigen KWSt umgewandelt werden und somit wirtschaftlich gefördert werden, (ii) die Nutzung fossiler Energieträger wird aufgrund des Anstiegs der globalen CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre zunehmend kritisch gesehen. Fischer-Tropsch-Produkte können auch ausgehend von nachwachsenden Rohstoffen erzeugt werden und bieten die Möglichkeit erdölstämmige, flüssige KWSt zu ersetzen.

Der aktuelle Stand des Wissens auf dem Gebiet der FT-Synthese und dessen Anwendung für die Erzeugung von KWSt aus lignocellulosehaltiger Biomasse (BtL-Prozess) sind in diesem Kapitel dargestellt. Betrachtet wird die Verwendung eines Kobalt-Katalysators, der für die CO-Konvertierung inaktiv ist und eine hohe Selektivität zu langkettigen KWSt besitzt. Entsprechend wurden die experimentellen und rechnerischen Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit an einem Kobalt-Katalysator unter den Bedingungen der Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (NTFT) durchgeführt. Zudem wurde zur Untersuchung des dyna-

mischen Reaktorverhaltens aufgrund der besseren Temperatur- und Selektivitätskontrolle ein Blasensäulenreaktor als Versuchsobjekt gewählt. Im Weiteren wird deshalb besonders auf den Blasensäulenreaktor und den Kobalt-Katalysator eingegangen.

3.2.1 Katalysatoren

Fischer und Tropsch führten ihre ersten Versuche zur Kohlenwasserstoffsynthese an Katalysatoren mit Eisen bzw. Kobalt als aktiver Komponente durch. Bis heute werden ausschließlich diese beiden Metalle großtechnisch eingesetzt, da sie bezogen auf die erzielbare Aktivität und Produktverteilung die kostengünstigsten Metalle darstellen. Neben Fe und Co wurde eine Vielzahl von Metallen auf ihre FT-Aktivität hin untersucht. Allen FT-aktiven Metallen ist gemein, dass sie (i) eine gute H_2 -Adsorption aufweisen, (ii) CO dissoziativ adsorbieren und (iii) ein bei relativ niedrigen Temperaturen ($T_{Red} < 500 \text{ °C}$) zu reduzierendes Oxid bilden. Als FT-aktive Metalle haben sich neben Eisen und Kobalt auch Nickel, Ruthenium, Osmium und mit Abstrichen Rhenium und Rhodium herausgestellt (Anderson et al. 1959; Perego et al. 2009). Von diesen weisen nur Eisen, Kobalt, Nickel und Ruthenium eine für die großtechnische Anwendung akzeptable Aktivität auf. Der jeweilige Temperatur- und Druckbereich, innerhalb dessen diese Metalle als aktive Komponenten für die FT-Synthese (Gleichung 3.9) bzw. für die Methanisierung (Gleichung 3.10) eingesetzt werden können, ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

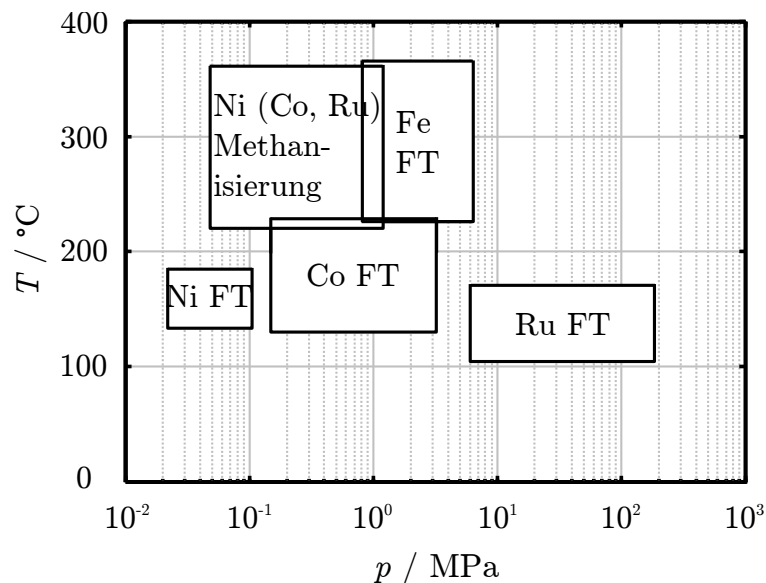


Abb. 3.2: Einsatzbereich der für die FT-Synthese aktiven Metalle für die FT-Synthese bzw. für die Methanisierung (siehe Pabst (2013) adaptiert nach Riedel (2003) und Pichler et al. (1964))

Nickel ist nur begrenzt für die FT-Synthese geeignet, da es bei niedrigen Temperaturen flüchtige Nickelcarbonyle bildet (Shen et al. 1981). Bei hohen Temperaturen wirkt Nickel als Methanisierungskatalysator. Durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen (d.h. niedrige Temperatur und niedriger CO-Partialdruck) lassen sich allerdings auch langkettige KWSt synthetisieren (Fischer et al. 1931).

Ruthenium stellt den aktivsten FT-Katalysator dar und bildet bei hohen Drücken und niedrigen Temperaturen hochmolekulare Wachse („Polymethylen“) (Pichler et al. 1938). Bei moderaten Drücken steigt die Methanselektivität. Ru ist ein sehr seltenes Element und daher nicht in großen Mengen verfügbar bzw. sehr teuer. Daher kommt es für die großtechnische FT-Synthese nicht in Frage (Dry 2002).

Eisen-Katalysatoren durchlaufen unter Fischer-Tropsch-Bedingungen eine Aktivierungsphase in der sich FT-aktive Carbid-Phasen bilden. Neben der Promotierung mit Kalium, um eine hohe Aktivität und Stabilität zu erreichen, wird Kupfer als Reduktionspromotor und SiO₂ als Strukturpromotor hinzugegeben. Fe kann sowohl bei hohen Temperaturen (Hochtemperatur-FT-Synthese, $T \approx 340$ °C) zur Maximierung der Benzinfraction bzw. zur Erzeugung kurzketziger Alkene als auch bei niedrigen Temperaturen (Niedertemperatur-FT-Synthese, $T \approx 200$ - 230 °C) zur Maximierung der Wachsfraction eingesetzt werden. Eisen-Katalysatoren sind aktiv für die CO-Konvertierung (Gleichung 3.11), sodass Fe bevorzugt für CO-reiche Synthesegase (z.B. aus der Kohlevergasung) eingesetzt wird. Die FT-Reaktion an Eisen wird durch H₂O inhibiert. Dadurch werden nur moderate per-pass-Umsätze erzielt, was eine Rückführung des austretenden Reaktionsgemisches mit Abscheidung des Wassers und des organischen Kondensats notwendig macht (Schulz 1999).

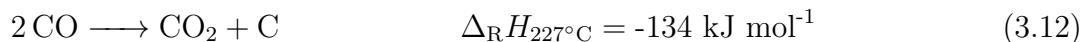
Kobalt wird nur bei niedrigen Temperaturen als FT-Katalysator eingesetzt, da es bei höheren Temperaturen als Methanisierungskatalysator wirkt. Aufgrund des hohen Kobalt-Preises wird eine große massenspezifische Oberfläche des Metalls angestrebt. Dazu werden Katalysatorträger mit großer Oberfläche, z.B. Al₂O₃, SiO₂ oder TiO₂, eingesetzt, auf denen Kobalt mit hoher Dispersion aufgebracht wird (Dry 2002). Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die TOF (TOF: *turnover frequency*) am Kobalt-Partikel ab bestimmten Partikelgrößen eine Funktion derselben ist. Ab einem gewissen Schwellenwert ($d_p = 6$ nm, siehe Breejen et al. (2009)) ergeben sich niedrigere TOF (und höhere Methanselektivitäten) mit kleineren Partikelgrößen (siehe auch Bezemer et al. (2006) und Fischer et al. (2013)). Zur Erreichung maximaler massenbezogener Reaktionsgeschwindigkeiten und einer günstigen Produktverteilung darf die Partikelgröße daher nicht beliebig klein gewählt werden, da neben der Dispersion auch die zu erreichenden TOF bzw. Produktverteilung durch die Kobalt-Partikelgröße beeinflusst wird. Die Dispersion der Kobalt-Partikel und deren Reduzierbarkeit können durch Promotoren beeinflusst werden. Zu diesem Zweck kommen beispielsweise Ru, Pt und Re zum Einsatz (Iglesia 1997; Iglesia et al. 1992). Co-Katalysatoren sind, anders als Fe-Katalysatoren, nicht bzw. kaum für die CO-Konvertierung (Gleichung 3.11) aktiv. Daher kommen sie dann zum Einsatz, wenn ein stöchiometrisches Synthesegas umgesetzt werden soll ($(H_2/CO)_{R, \text{ein}} \approx 2$) (van der Laan et al. 1999). Dies ist beispielsweise bei Synthesegasen aus der Erdgasreformierung der Fall, weshalb Co-Katalysatoren besonders interessant für GtL-Anwendungen (GtL: *Gas-to-Liquid*) sind.

3.2.2 Reaktionen, Mechanismen, Thermodynamik und Kinetik

Reaktionen und thermodynamische Betrachtung

Das Produktspektrum der FT-Synthese umfasst eine große Bandbreite unterschiedlicher KWSt und sauerstoffhaltiger Verbindungen. Die Hauptreaktion der FTS, welche vereinfacht als

Polymerisationsreaktion angesehen werden kann, ist die Bildung aliphatischer KWSt (Gleichung 3.9).



Dabei werden, je nach verwendetem Katalysator und eingestellten Reaktionsbedingungen, sowohl lineare als auch verzweigte Alkane und Alkene gebildet. Für jedes gebildete (CH_2) -Monomer wird ein H_2O -Molekül erzeugt. Weiterhin ist der Einbau von Sauerstoff in die Kohlenwasserstoffkette möglich, sodass Aldehyde, Alkohole und Carbonsäuren gebildet werden können. Eine wichtige Nebenreaktion, die Methanisierung, ist in Gleichung 3.10 gezeigt. Diese Reaktion ist normalerweise unerwünscht. Daher zielt die Katalysatorentwicklung und die Einstellung der Reaktionsbedingungen häufig darauf ab, diese Reaktion zurückzudrängen. Eine weitere unerwünschte Nebenreaktion stellt die Boudouard-Reaktion (Gleichung 3.12) dar. Auf diesem Reaktionsweg bildet sich Kohlenstoff, der sich auf dem Katalysator abscheidet und dessen Aktivität einschränkt. Daher wird die FT-Reaktion derart geführt, dass diese Nebenreaktion möglichst inhibiert wird. Einige Katalysatoren sind für die CO-Konvertierung aktiv (Gleichung 3.11). Für Kobalt-basierte Katalysatoren spielt diese Reaktion jedoch eine untergeordnete Rolle.

Die Bildung von KWSt ausgehend von Synthesegas ist stark exotherm. Die Entropieänderung ΔS_{R} beträgt bezogen auf umgesetztes CO etwa $-0,2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Für die Bildung der meisten KWSt ergibt sich $\Delta_{\text{R}}G < 0$ für Temperaturen bis $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (Gleichung 3.13) (Anderson 1986; de Klerk 2000).

$$\Delta_{\text{R}}G = \Delta_{\text{R}}H - T \cdot \Delta_{\text{R}}S \quad (3.13)$$

Die freie Reaktionsenthalpie für die Bildung der FT-Produkte je umgesetztem CO-Molekül nimmt von den Alkanen über die Alkene zu den Aldehyden zu. Mit steigender Temperatur steigt $\Delta_{\text{R}}G$ für die genannten Verbindungen. Außerdem ergibt sich bei den Alkanen eine Zunahme von $\Delta_{\text{R}}G$ mit der Kettenlänge. Methan ist daher der unter thermodynamischen Gesichtspunkten stabilste KWSt. Die freie Reaktionsenthalpie der Bildung von Kohlenstoff und CO_2 zeigt ebenfalls eine Zunahme mit der Temperatur, allerdings fällt diese im Vergleich zu den KWSt und den Aldehyden schwächer aus, sodass die Bildung unerwünschter Kohlenstoffablagerung bei höheren Temperaturen begünstigt wird (Frohning et al. 1977). Die Selektivität der FT-Synthese ist stark kinetisch kontrolliert. Nur so erklärt es sich beispielsweise, dass es durch die Abstimmung der Reaktionsbedingungen auf den entsprechenden Katalysator möglich ist, die Methanbildung zugunsten der Bildung langkettiger KWSt zurückzudrängen. Allerdings zeigt sich bei höheren Temperaturen unabhängig vom verwendeten Katalysator eine erhöhte Methanselektivität und eine höhere Neigung zur Kohlenstoffabscheidung, weshalb die thermodynamische Gleichgewichtslage bei der Reaktionsführung berücksichtigt werden muss.

Mechanismus

Der Mechanismus der FT-Synthese wird in der Literatur nach wie vor kontrovers diskutiert. Eine ausführliche, aktuelle Literaturübersicht über die verschiedenen Mechanismen wird in Chakrabarti et al. (2016) gegeben. Es gibt keinen Mechanismus, der alleine die Entstehung aller FT-Produkte erklärt. Daher wird davon ausgegangen, dass bei der FT-Synthese verschiedene Reaktionsrouten existieren, die parallel ablaufen und so zum komplexen Produktgemisch führen.

Im Folgenden werden die drei bekanntesten Mechanismen und der Mechanismus nach Chakrabarti et al. (2016) vorgestellt. Allen Mechanismen ist gemein, dass sie über drei Teilschritte ablaufen:

1. Bildung des Kettenstarters
2. Kettenwachstum
3. Kettenabbruch

Der **Carbid-Mechanismus** geht auf die frühen Arbeiten von Fischer an einem Eisen-Katalysator zurück (Fischer et al. 1926). Aufgrund des Eisen-Carbids, das im verbrauchten Katalysator gefunden wurde, wurde zunächst davon ausgegangen, dass nach der CO-Adsorption Metallcarbide gebildet werden, die als Intermediäre fungieren. Nachdem allerdings keine Carbide auf Cobalt- bzw. Ruthenium-Katalysatoren gefunden werden konnten, wurde diese Theorie zunächst verworfen. Brady et al. (1981) zeigen in ihren Versuchen, dass aus Diazomethan bei Anwesenheit von Wasserstoff ein FT-Produktgemisch erhalten werden kann. Daraus folgt, dass die CH_2 -Spezies als Monomer bzw. als Monomer-Vorstufe fungieren kann. Dies führte zur Entwicklung des **Alkyl-Mechanismus**, der auf dem ursprünglichen Carbid-Mechanismus basiert. Abbildung 3.3 zeigt den grundsätzlichen mechanistischen Ablauf. Es wird davon ausgegangen,

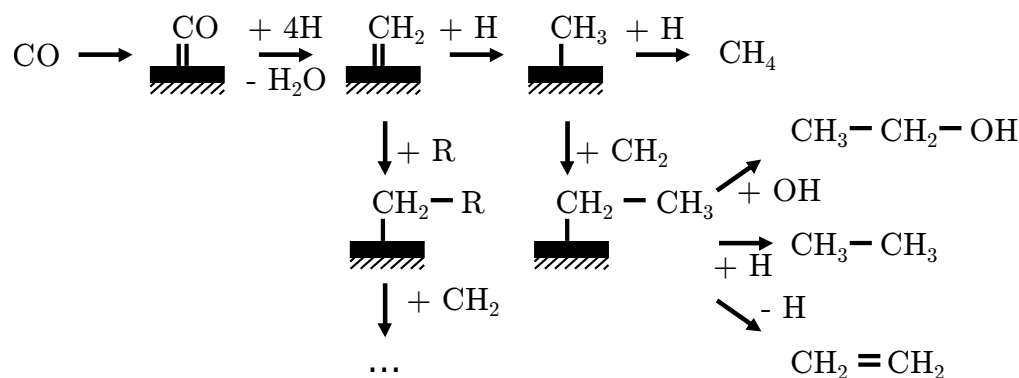


Abb. 3.3: Ablauf des Alkyl-Mechanismus, Kettenabbruch am Beispiel der C_2 -Spezies, adaptiert nach Claeys et al. (2004)

dass CO an der Katalysatoroberfläche adsorbiert und sich durch schrittweise Hydrierung CH_2 , das Monomer der FT-Synthese, bildet. Dabei stellt oberflächengebundener Kohlenstoff und nicht das Metall-Carbid, wie im ursprünglich von Fischer vorgeschlagenen Mechanismus, das Intermediär dar. Daher steht der Mechanismus nicht länger im Widerspruch zur Tatsache, dass Ru und Co unter den gegebenen Bedingungen keine Carbide bilden. Das CH_2 -Monomer kann in eine Kette eingebaut werden (Kettenwachstum) oder es wird durch weitere Hydrierung der Kettenstarter CH_3 gebildet. An diesen können wiederum CH_2 -Monomere binden.

Der Kettenabbruch ist exemplarisch für die C₂-Spezies gezeigt. Assoziative Desorption unter Anlagerung von Wasserstoff führt zum Alkan. Die Bildung des Alkens erfolgt unter Abspaltung von Wasserstoff mittels dissoziativer Desorption. Durch die Anlagerung von OH kann die Bildung von Alkoholen erklärt werden. Die Methanbildung erfolgt durch weitere Hydrierung des CH₃-Kettenstarters (Claeys et al. 2004).

Der **CO-Insertions-Mechanismus** wurde von Pichler et al. (1970) vorgeschlagen (siehe Abbildung 3.4). Der Kettenstarter CH₃ wird über schrittweise Hydrierung des chemisorbierten

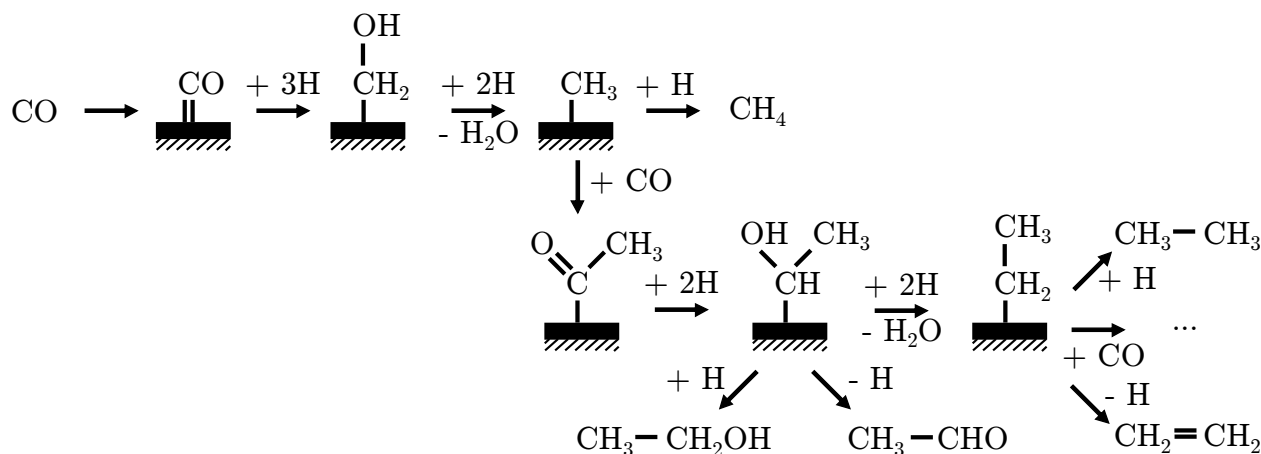


Abb. 3.4: Ablauf des CO-Insertions-Mechanismus, Kettenabbruch am Beispiel der C₂-Spezies, adaptiert nach Claeys et al. (2004)

CO unter H₂O-Abspaltung erzeugt. Der Kettenwachstumsmechanismus beruht auf dem Einbau von chemisorbiertem CO, welches als Monomer fungiert. Es bildet sich ein sauerstoffhaltiges Intermediär, das über die Hydrierung und H₂O-Bildung zur Alkylgruppe reagiert. In diese kann wiederum CO eingebaut werden, sodass es zu weiterem Kettenwachstum kommt. Alkane und Alkene können, wie beim Alkylmechanismus, aus der Alkylgruppe unter H-Anlagerung bzw. durch β -H-Eliminierung entstehen. Die sauerstoffhaltigen Oberflächenspezies können unter H-Anlagerung bzw. H-Abspaltung von der Oberfläche desorbieren und auf diese Weise Alkohole bzw. Aldehyde bilden.

In Abbildung 3.5 ist der **Mechanismus nach Chakrabarti et al. (2016)** gezeigt. Es wird davon ausgegangen, dass chemisorbiertes CO über H-Anlagerung zu einer sauerstoffhaltigen Spezies reagiert. Durch weitere H-Anlagerung und H₂O-Abscheidung wird die Methylen-Spezies gebildet, die durch CO-Anlagerung zu einem C₂-Oxygenat weiterreagiert. Diese sauerstoffhaltige Spezies ist mit beiden C-Atomen an die Katalysatoroberfläche gebunden und stellt in diesem Mechanismus den Vorläufer für den FT-Kettenstarter dar. Durch weitere Hydrierung und H₂O-Abscheidung wird der eigentliche Kettenstarter, ein mit beiden C-Atomen an der Oberfläche gebundener C₂-KWSt, gebildet. An beiden C-Atomen kann wiederum eine CO-Anlagerung stattfinden. Bei den längeren KWSt-Spezies kann dadurch die Bildung verzweigter KWSt erklärt werden (in der Abbildung nicht gezeigt). Die Desorption ist in der Abbildung anhand der C₂-Spezies gezeigt. Chakrabarti et al. (2016) geben an, dass die Spezies schrittweise hydriert werden, sodass das Intermediär nur noch mit einem C-Atom an der Katalysatoroberfläche gebunden ist und durch weitere H-Anlagerung als Aldehyd, Alkohol bzw. Alkan desorbiert.

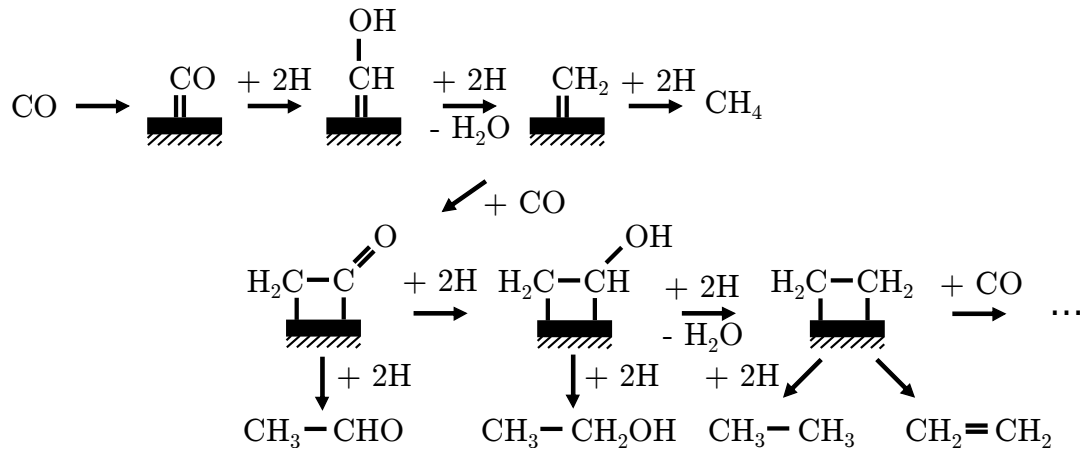


Abb. 3.5: Ablauf des Mechanismus nach Chakrabarti et al. (2016), Kettenabbruch am Beispiel der C₂-Spezies, adaptiert nach Chakrabarti et al. (2016)

Kinetik an Co-Katalysatoren

Die Reaktionsgeschwindigkeit der FT-Synthese wird im Folgenden als CO-Verbrauchsgeschwindigkeit definiert (Gleichung 3.14). Eine Übersicht über verschiedene Ansätze zur formalkinetischen Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur und den Partialdrücken der unterschiedlichen Spezies sind in den Veröffentlichungen von van der Laan et al. (1999) und Bartholomew et al. (2006) zu finden. Der in Gleichung 3.14 dargestellte formalkinetische Ansatz wurde in der Arbeit von Yates et al. (1991) verwendet und konnte die im Suspensionsreaktor ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten zufriedenstellend beschreiben. Ein hoher H₂-Partialdruck wirkt sich günstig auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. CO wirkt hingegen hemmend. Anders als für Fe-Katalysatoren konnte kein Einfluss des CO₂-Partialdrucks gefunden werden (Pöhlmann et al. 2016; Riedel 2003). In der Literatur wird sowohl ein positiver als auch ein negativer Einfluss des H₂O-Partialdrucks auf die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit beschrieben. Der positive Effekt wird mit einer Beschleunigung der CO-Dissoziation in Zusammenhang gebracht (Bertole et al. 2002). Die widersprüchlichen Aussagen in der Literatur könnten auf eine Überlagerung des positiven H₂O-Effektes durch eine H₂O-abhängige Desaktivierung zurückzuführen sein (Ma et al. 2014). Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_{FT} kann über den Arrhenius-Ansatz (Gleichung 3.15) beschrieben werden. Die Konstante a_{FT} im Inhibierungsterm des formalkinetischen Ansatzes kann ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit aufweisen. Die Beschreibung erfolgt durch Gleichung 3.16.

$$r_{\text{FT}} = -r_{\text{CO}} = k_{\text{FT}} \cdot \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}}}{(1 + a_{\text{FT}} \cdot p_{\text{CO}})^2} \quad (3.14)$$

$$k_{\text{FT}} = k_0 \cdot \exp \frac{-E_{\text{A}}}{\text{R} \cdot T} \quad (3.15)$$

$$a_{\text{FT}} = a_0 \cdot \exp \frac{-E_{\text{A},\text{a}}}{\text{R} \cdot T} \quad (3.16)$$

In Abbildung 3.6 sind die mit dem Ansatz von Yates et al. (1991) berechneten relativen Reaktionsgeschwindigkeiten für drei unterschiedliche (H_2/CO)-Verhältnisse dargestellt. Es wird

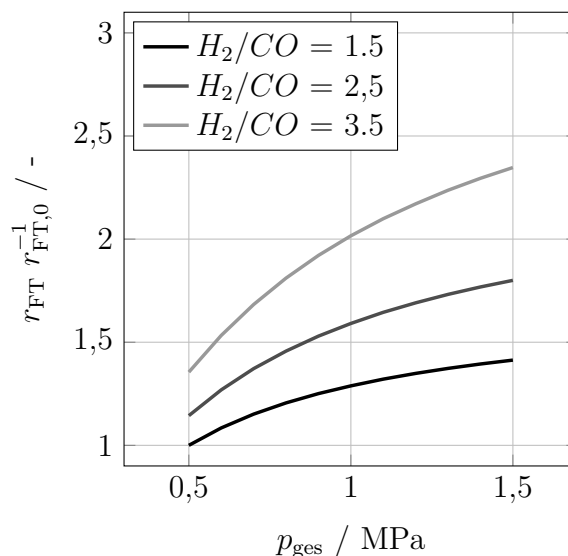


Abb. 3.6: Berechnung der relativen Reaktionsgeschwindigkeit mit dem formalkinetischen Ansatz nach Yates et al. (1991), Gültigkeitsbereich: 220 - 240 °C, 0,5 - 1,5 MPa, $(H_2/CO) = 1,5 - 3,5$, Berechnungen für 230 °C und $X_{\text{CO}} = 0$, $r_{\text{FT},0}$ für 230 °C, 0,5 MPa und $(H_2/CO) = 1,5$

deutlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei konstantem Druck mit dem (H_2/CO) -Verhältnis, d.h. Erhöhung des H_2 -Partialdrucks und Verringerung des CO -Partialdrucks, steigt. Außerdem nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit für ein konstantes (H_2/CO) -Verhältnis mit dem Gesamtdruck zu. Dabei zeigt sich, dass eine Druckerhöhung bei großen (H_2/CO) -Verhältnissen zu einer größeren Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit führt als bei niedrigen (H_2/CO) -Verhältnissen.

Die Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch das Edukt CO kann Auswirkungen auf den flexiblen Betrieb eines FT-Synthesereaktors, z.B. bei Laständerungen, haben, da die integrale Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Variation der Eduktrückführung bei konstantem $(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ -Verhältnis nur eingeschränkt beeinflusst werden kann. Daher können sich Einschränkungen bezüglich des möglichen Lastbereichs des Synthesereaktors ergeben, wenn der Gesamtumsatz konstant gehalten werden soll.

3.2.3 Produktverteilung

Bei der FT-Synthese wird eine Vielzahl an unterschiedlichen Produkten gebildet. Das Produkt besteht dabei größtenteils aus linearen und verzweigten KWSt. Diese können gesättigt und ungesättigt sein, wobei die Doppelbindung der Alkene hauptsächlich am endständigen C auftritt. Neben den KWSt können Oxygenate gebildet werden. Dabei kann es sich um Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ester und Carbonsäuren handeln. In der Literatur existieren eine Vielzahl an Modellen zur Beschreibung der FT-Produktverteilung. Eine Zusammenfassung verschiedener Ansätze ist z.B. in Bartholomew et al. (2006) gegeben.

In allen vorgestellten Reaktionsmechanismen (Kapitel 3.2.2) wird ein Monomer identifiziert, welches in eine bestehende aliphatische Kette eingebaut wird. Daher kann die FT-Synthese auch als Polymerisationsreaktion beschrieben werden. Anderson (1956) entwickelte einen An-

satz zur Beschreibung der Produktverteilung, der auf einem einzelnen Parameter, der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α , beruht (Anderson-Schulz-Flory-Verteilung). Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit ist dabei über die Wachstumsgeschwindigkeit und die Abbruchgeschwindigkeit definiert (siehe Gleichung 3.17).

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (3.17)$$

Mit Hilfe dieses einzelnen Parameters lassen sich nun die Stoffmengenanteile (Gleichung 3.18) bzw. Massenanteile (Gleichung 3.19) der unterschiedlichen Spezies am Produktspektrum in Abhängigkeit der C-Zahl darstellen.

$$y_{n,n_C} = (1 - \alpha) \cdot \alpha^{n_C-1} \quad (3.18)$$

$$y_{m,n_C} = n_C \cdot (1 - \alpha)^2 \cdot \alpha^{n_C-1} \quad (3.19)$$

In Abbildung 3.7 sind die berechneten Massenanteile der C-Spezies in Abhängigkeit der Wachstumswahrscheinlichkeit dargestellt. Dabei wurden die C-Spezies gemäß ihrer heutigen technischen Anwendung gruppiert. Die einzelnen Fraktionen durchlaufen bei unterschiedlichen Ket-

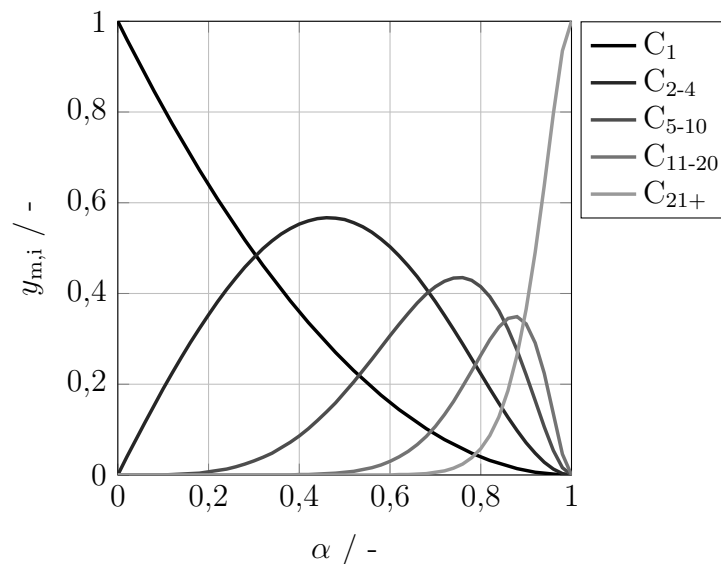


Abb. 3.7: Produktverteilung der FT-Synthese mit der ASF-Verteilung (Gleichung 3.19) berechnet, C_1 : Methan, C_{2-4} : Flüssiggas, C_{5-10} : Benzinfraktion, C_{11-20} : Dieselfraktion, C_{21+} : Wachs

tenwachstumswahrscheinlichkeiten ihre Maxima. Dabei werden vermehrt kurzkettige KWSt bei kleinen Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten und langkettige KWSt bei großen Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten erhalten. Nur Methan kann mit einer Selektivität von 100 % gebildet werden ($\alpha = 0$). Alle anderen Fraktionen können nicht separat erhalten werden. Daher wird beispielsweise bei der Kraftstoffherzeugung zur Verringerung des Anteils gasförmiger Produkte eine sehr hohe Kettenwachstumswahrscheinlichkeit angestrebt und das Zielprodukt in einem weiteren Prozessschritt aufgearbeitet, sodass die gewünschte Kraftstofffraktion mit hoher Selektivität erzeugt werden kann.

Die ASF-Verteilung ist eine idealisierte Vorstellung des ablaufenden Kettenwachstums bei der

das Verhältnis der Kettenwachstums- zur Kettenabbruchgeschwindigkeit für alle betrachteten C-Spezies als konstant angenommen wird. Betrachtet man experimentell ermittelte Produktverteilungen der NTFT, zeigt sich jedoch abhängig vom verwendeten Katalysator häufig eine Abweichung von der idealen ASF-Verteilung. Bei der Verwendung von Co-Katalysatoren wird signifikant mehr Methan gebildet, als durch die ASF-Verteilung vorhergesagt wird. Zudem wird die C₂-Bildung überschätzt. Es gibt in der Literatur verschiedene Erklärungsansätze für dieses Verhalten. Die verstärkte Methanbildung kann mit der Anwesenheit spezifischer aktiver Zentren für die Hydrierung erklärt werden, an denen kein Kettenwachstum stattfindet. Außerdem werden zwei parallele Reaktionsrouten, thermodynamische Aspekte, die Demethylierung von Alkenen und Alkanen (Hydrogenolyse) und eine erhöhte Abbruchwahrscheinlichkeit der C₁-Spezies angeführt (Ma et al. 2014). Die unterdrückte C₂-Bildung wird durch eine verstärkte Neigung des Ethens zu Sekundärreaktionen, d.h. Readsorption und Integration in eine bestehende Kette, erklärt. Weiterhin kann das Kettenwachstum an der M-CH₂-CH₂-M sterisch ungehindert an beiden Kohlenstoffatomen stattfinden, weshalb das Kettenwachstum begünstigt wird (de Klerk 2011). Chakrabarti et al. (2016) führen aus, dass die Desorption der mit beiden C-Atomen an die Katalysatoroberfläche gebundene C₂-Spezies über einen schrittweisen Prozess abläuft, bei dem ein ungepaartes Elektron bzw. eine Ladung an einem primären Kohlenstoff auftritt und dadurch gehemmt ist.

Weiterhin zeigen die experimentell ermittelten Stoffmengenanteile der längerkettigen Spezies eine positive Abweichung von denen durch die ideale ASF-Verteilung berechneten Werte. Dieses Phänomen wird allgemein ab C-Spezies mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen beobachtet (Chakrabarti et al. 2016). Ansätze zur Beschreibung einer derartigen Produktverteilung greifen deshalb häufig auf zwei Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten zurück. Der Grund für dieses Verhalten wird unter anderem mit Sekundärreaktionen der 1-Alkene erklärt. Allgemein können unterschiedliche Sekundärreaktionen auftreten. Bartholomew et al. (2006) führen verschiedene Sekundärreaktion der 1-Alkene auf und bewerten diese.

- Die **Isomerisierung** führt ausgehend von 1-Alkenen zu 2-Alkenen, ändert jedoch die Kettenlängenverteilung nicht.
- Die **Hydrogenolyse** wird durch CO und H₂O unterdrückt und tritt eher bei hohen H₂-Partialdrücken auf. Unter typischen FT-Bedingungen und mittleren CO-Umsätzen spielt die Hydrogenolyse von Alkenen daher keine wichtige Rolle.
- Die **sekundäre Hydrierung** führt ausgehend vom Alken zum Alkan und wird durch CO und H₂O unterdrückt. Unter typischen FT-Bedingungen wird der Hydrierung der readsorbierten Alkene daher keine wichtige Rolle beigemessen.
- Readsorbierte Alkene können als Kettenstarter fungieren. Dadurch wird die Produktverteilung zu langkettigen KWSt verschoben und eine Abnahme des Alken-zu-Alkan-Verhältnisses hervorgerufen. Diese Reaktion wird als die wichtigste Sekundärreaktion angesehen. Der Einbau eines readsorbierten Alkens in eine bestehende Kette kann hingegen unter typischen FT-Bedingungen vernachlässigt werden.

Die erhöhte Neigung zu Sekundärreaktionen der längerkettigen Alkene wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Es werden sowohl Löslichkeitseffekte (Schulz et al. 1999) als auch Diffusionslimitierungen (Iglesia et al. 1993) angeführt. Patzlaff et al. (2002) geben an, dass

das Kettenwachstum nach zwei unterschiedlichen Mechanismen verläuft, sodass die Abweichung der experimentell ermittelten Produktverteilung von der idealen ASF-Verteilung auf einer Überlagerung zweier Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten beruht. Kuipers E. W. et al. (1995) führen die erhöhte Wahrscheinlichkeit für Sekundärreaktionen der langkettigen Alkene auf eine mit der Kettenlänge steigende Physisorptionsneigung zurück.

Ein weiterer Ansatz zur Erklärung der Abweichung der experimentell ermittelten Produktverteilung von der ASF-Verteilung bezieht die kettenlängenabhängige Verweilzeit aufgrund des Gas-Flüssigkeit-Gleichgewichts der produzierten Spezies mit ein. Shi et al. (2004) wenden ein, dass in den herkömmlich durchgeführten Untersuchungen zur FT-Synthese aufgrund des unterschiedlichen Verweilzeitverhaltens der Produktspezies nicht die „wahre“ Produktverteilung gemessen werde, sondern vielmehr eine Mischung am Reaktorausstritt erhalten werde, die aus in der betreffenden Zeitspanne produzierten und bis zum Messzeitpunkt akkumulierten Spezies besteht. Dadurch seien sowohl die Verschiebung der Produktausbeute hin zu längeren KWSt als auch das mit der Kettenlänge abnehmende Alken-Alkan-Verhältnis erklärbar (siehe auch Shi et al. (2005)).

Die Produktverteilung der FT-Synthese ist besonders sensitiv gegenüber der Temperatur und dem (H_2/CO)-Verhältnis im Reaktor (Vervloet et al. 2012). Dabei führt eine Temperaturerhöhung zur Verschiebung des Produktspektrums zu kürzerkettigen KWSt, d.h. kleineren α -Werten. Durch eine Verminderung des (H_2/CO)-Verhältnisses steigt die Selektivität der längerkettigen KWSt, dementsprechend werden größere α -Werte erreicht. Werden die Betriebsvariablen T bzw. $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis im Rahmen des flexiblen Reaktorbetriebs verändert bzw. tritt eine Änderung dieser Betriebsvariablen in Folge einer Laständerung auf, müssen die Auswirkungen auf die Produktverteilung berücksichtigt werden, wodurch sich Einschränkungen bezüglich der möglichen Variation der genannten Betriebsvariablen ergeben können.

3.2.4 Großtechnische Reaktoren für die Fischer-Tropsch-Synthese

Neben der Wahl des Katalysators mit den damit verbundenen Auswirkungen auf die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit und die Produktverteilung spielt das Reaktordesign für den FT-Prozess eine herausragende Rolle. Wichtige Gesichtspunkte für das Reaktordesign sind dabei: (i) die Reaktorgröße bzw. der mögliche Durchsatz, (ii) die Investitions- bzw. Betriebskosten, (iii) der thermische Wirkungsgrad, (iv) die Wärmeabfuhr, (v) die erzielbare Produktverteilung, (vi) die Flexibilität im Hinblick auf Betriebsbedingungen bzw. Produktqualitäten, (vii) die Möglichkeit den Katalysator auszutauschen bzw. zu regenerieren und (viii) die Betriebsstabilität. (Bartholomew et al. 2006)

Gegenwärtig werden vier Reaktortypen großtechnisch für die FT-Synthese eingesetzt: (i) der Festbettreaktor (FB), (ii) der Blasensäulenreaktor (BSR), (iii) die blasenbildende Wirbelschicht (BWS) und (iv) die zirkulierende Wirbelschicht (ZWS). Die beiden letztgenannten Reaktortypen kommen bei der HTFT zum Einsatz, da die notwendige Fluidisierung des Katalysators nur unter „trockenen“ Bedingungen, d.h. bei Abwesenheit der flüssigen Phase, realisiert werden kann. Auf die HTFT soll im Weiteren nicht näher eingegangen werden. Die beiden erstgenannten Reaktortypen werden für die NTFT eingesetzt, d.h. es sind stets drei Phasen im Reaktionssystem vorhanden. In Tabelle 3.1 sind die zur Zeit betriebenen, großtechnischen

FT-Anlagen aufgeführt. Das Unternehmen Shell favorisiert den Festbettreaktor und setzt ihn

Tab. 3.1: Übersicht über großtechnische FT-Anlagen weltweit, BSR: Blasensäulenreaktor, FB: Festbettreaktor, ZWS: zirkulierende Wirbelschicht, BWS: blasenbildende Wirbelschicht (de Klerk 2011)

Unternehmen	Standort	Rohstoff	$F_{V,Prod} / \text{bbl d}^{-1}$	Reaktortyp	Katalysator
Sasol	Sasolburg, ZA	Kohle	2500	BSR (1), FB (4)	Fe (LTFT)
Sasol	Secunda, ZA	Kohle	120000	BWS (16)	Fe (HTFT)
Mossgas	Mossel Bay, ZA	Erdgas	33000 (davon 22500 FT)	ZWS (3)	Fe (HTFT)
Shell	Bintulu, MYS	Erdgas	12500	FB (4)	Co (NTFT)
Sasol/Qatar Petroleum	Ras Laffan, QA	Erdgas	34000	BSR (2)	Co (NTFT)
Shell/Qatar Petroleum	Ras Laffan, QA	Erdgas	34000	FB (24)	Co (NTFT)
Sasol/Chevron/NNPC	Escravos, NG	Erdgas	33000	BSR (2)	Co (NTFT)

dementsprechend an ihren Standorten in Bintulu und Ras Laffan ein. Sasol setzt hingegen auf die großskaligeren Blasensäulenreaktoren. Diese werden sowohl in Ras Laffan, in Escravos als auch in Sasolburg eingesetzt.

Im Folgenden sollen die Unterschiede beider Reaktortypen näher beleuchtet werden. Abbildung 3.8 zeigt den Aufbau der NTFT-Reaktoren schematisch.

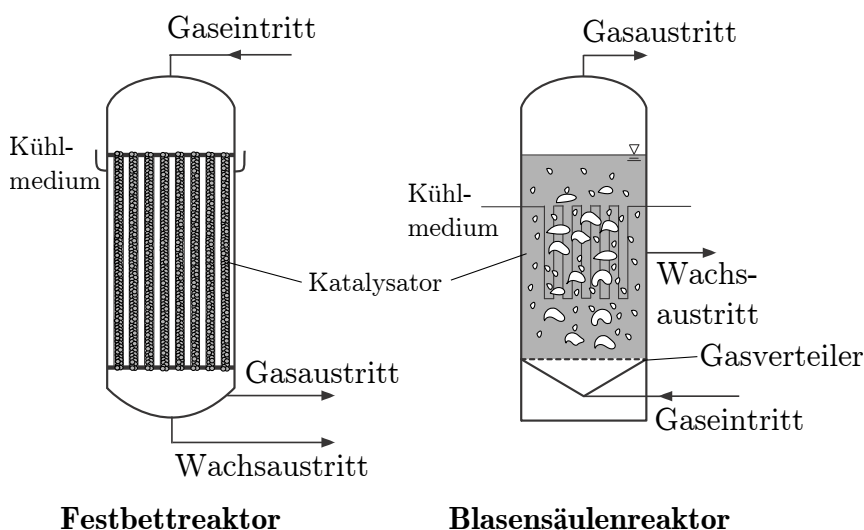


Abb. 3.8: Industriell genutzte Reaktoren für die NTFT nach Unruh (2006) und Dry (2002)

Bei den Festbettreaktoren für die NTFT tritt das Synthesegas oben in den Reaktor ein und durchströmt die mit Katalysator gefüllten Rohre. Am Reaktorausstritt unten wird das nicht

umgesetzte Synthesegas, das Produktgas und die Produktflüssigkeit abgezogen. Die Wärmeabfuhr wird über die Verdampfung des Kühlmediums, Wasser, im Reaktormantel realisiert. Für eine effiziente Wärmeabfuhr ist es notwendig die Durchmesser der Katalysatorrohre möglichst klein zu wählen und die Katalysatorrohre turbulent zu durchströmen (Bartholomew et al. 2006). Die von Sasol in Sasolburg eingesetzten ARGE Festbettreaktoren verfügen beispielsweise über 2050 Rohre mit einem Durchmesser von 5,5 cm und einer Länge von 12 m, die in einem Reaktor mit dem Durchmesser von 3 m untergebracht sind (Espinoza et al. 1999). Die von Shell eingesetzten Festbettreaktoren verwenden einen aktiveren Co-Katalysator. Durch die höhere Reaktionsgeschwindigkeit und damit höhere Wärmefreisetzung müssen dünnere Reaktionsrohre gewählt werden (Steynberg et al. 2004). Eine weitere Maßnahme zur Verbesserung der Wärmeabfuhr stellt neben dem Rezyklieren des Austrittsgases (zur Erhöhung der Gasgeschwindigkeit und damit des Wärmeübergangskoeffizienten) die Rezyklierung des flüssigen Produktes dar (Steynberg et al. 2004).

Die Blasensäulenreaktoren werden von unten nach oben durchströmt. Das Synthesegas wird über einen Gasverteiler dispergiert und steigt in Form von Blasen in der Suspension, bestehend aus Produktflüssigkeit und fein verteiltem Katalysator mit einem geringen Partikeldurchmesser ($20 \mu\text{m} < d_p < 200 \mu\text{m}$), auf. Die Wärme wird über mit Wasser durchströmte Kühlrohre abgeführt, sodass Dampf bereitgestellt werden kann. Das Produkt- bzw. nicht umgesetztes Eduktgas wird am Kopf des Reaktors abgeführt. Die Suspension wird kontinuierlich seitlich abgezogen. Ein Teil des flüssigen Produkts wird abgetrennt und die höher konzentrierte Suspension wird wieder in den Reaktor zurückgeführt. Hierüber ist es auch möglich Katalysator im laufenden Betrieb auszutauschen.

Die Vorteile des Blasensäulenreaktors gegenüber dem Festbettreaktor lassen sich wie folgt zusammenfassen: (i) geringere Investitionskosten durch eine einfachere Konstruktion, (ii) niedrigerer Druckverlust, (iii) höherer Katalysatornutzungsgrad durch eine kleinere Katalysatorpartikelgröße, (iv) niedrigerer Katalysatorverbrauch wegen geringerer spezifischer Katalysatorbelastung, (v) höhere gemittelte Reaktortemperatur, da durch die bessere Wärmeabfuhr ein fast isothermer Betrieb möglich ist, (vi) längere Wartungsintervalle, da der Katalysator im laufenden Betrieb ausgetauscht werden kann. Demgegenüber stehen einige Nachteile im Vergleich zum Festbettreaktor: (i) höhere Anfälligkeit des Katalysators gegenüber Katalysatorgiften durch die Rückvermischung im Reaktor, (ii) Katalysatorverlust durch Abrieb, (iii) komplizierte Fest-Flüssig-Trennung, (iv) höherer Aufwand beim Scale-Up. (Bartholomew et al. 2006; Dry 2002; Guettel et al. 2008; Sie et al. 1999; Steynberg et al. 2004)

Werden Eisen-Katalysatoren eingesetzt, bietet der Blasensäulenreaktor vor allem durch die Möglichkeit des Katalysatortausches im laufenden Betrieb deutliche Vorteile gegenüber dem Festbettreaktor. Bei der Nutzung von Kobalt-Katalysatoren, die in den modernen FT-Anlagen von Sasol und Shell eingesetzt werden, kommt dieser Vorteil durch die lange Katalysatorstandzeit von etwa 5 Jahren allerdings nicht zum Tragen (de Klerk 2011; Steynberg et al. 2004). Zudem geben Bartholomew et al. (2006) an, dass eine Verbesserung der Wärmeabfuhr durch eine Druckerhöhung auf 40 bar bei den von Shell eingesetzten Festbettreaktoren erreicht worden sein könnte. Die genannten Gründe könnten erklären, warum sich nicht ein Reaktortyp alleine herauskristallisiert hat und in den modernen FT-Anlagen weiterhin beide Reaktortypen großtechnisch eingesetzt werden.

Grundlagen des technischen Blasensäulenreaktors

Beim Aufstieg der Blasen in einer Blasensäule unterscheidet man zwischen verschiedenen Strömungszuständen. Diese sind vor allem vom Reaktordurchmesser und der Gasgeschwindigkeit abhängig. Die Abbildung 3.9 zeigt drei unterschiedliche Strömungszustände anhand einer Strömungskarte für das System Luft-Wasser bzw. verdünnte wässrige Lösungen nach Shah et al. (1982).

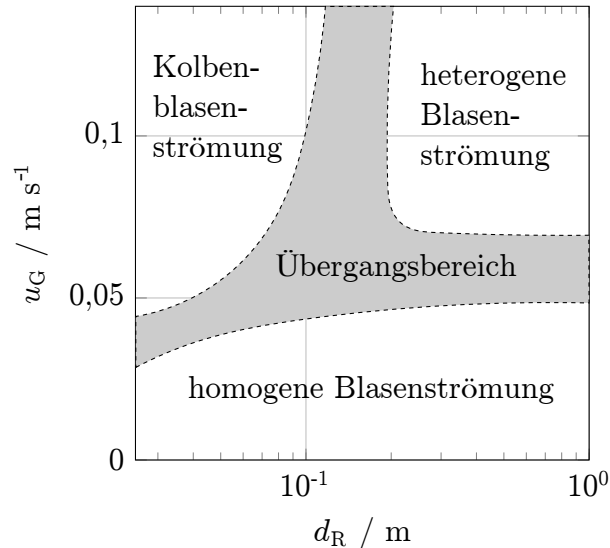


Abb. 3.9: Schematische Darstellung der Strömungsbereiche in Blasensäulen für Wasser und verdünnte wässrige Lösungen nach Shah et al. (1982)

Bei der homogenen Blasenströmung sind Kleinblasen mit einem Durchmesser von etwa 1 - 7 mm in guter Näherung homogen über den gesamten Reaktorquerschnitt verteilt. Eine Erhöhung der Gasgeschwindigkeit führt bei relativ kleinen Reaktordurchmessern, wie sie beispielsweise in Laborreaktoren auftreten können, zur Kolbenblasenströmung. Hierbei bilden sich Blasen, die den gleichen Durchmesser wie der Reaktor aufweisen und in Kolbenform den Reaktor durchströmen. Weist der Reaktor einen ausreichend großen Durchmesser auf, kommt es bei hohen Gasgeschwindigkeiten zur Ausbildung der sogenannten heterogenen Blasenströmung. Hierbei werden durch Koaleszenz Großblasen gebildet, die einen Durchmesser von etwa 20 - 70 mm aufweisen und bevorzugt in Achsnähe des Reaktors mit hoher Geschwindigkeit (im Bereich von 1 - 2 m s^{-1}) aufsteigen (siehe Abbildung 3.10) (Krishna 2000). Dadurch bilden sich Zirkulationsströmungen aus und es kommt in der Reaktormitte zu einer Erhöhung des Gasanteils, sodass die kleinen Blasen und die Flüssigkeit in der Nähe der Reaktorwand nach unten strömen. Dadurch wird eine intensive Durchmischung des Flüssigkeitsinventars erreicht (de Swart et al. 1996; Krishna et al. 2000). Koaleszenz- und Zerfallsprozesse der Großblasen führen darüber hinaus zu einer erheblichen Verbesserung des Stoffaustausches (de Swart 1996). Dadurch sind hohe Durchsätze möglich und es können dementsprechend hohe Raum-Zeit-Ausbeuten erreicht werden, sodass technische Reaktoren fast ausschließlich im heterogenen Regime betrieben werden.

Die Lage der unterschiedlichen Strömungsregime hängt neben dem Reaktordurchmesser und der Gasgeschwindigkeit auch von den Stoffeigenschaften der Gas- und Flüssigphase, dem Gasverteiler und der Anwesenheit bzw. der Konzentration eines Feststoffes ab. Eine Zusammen-

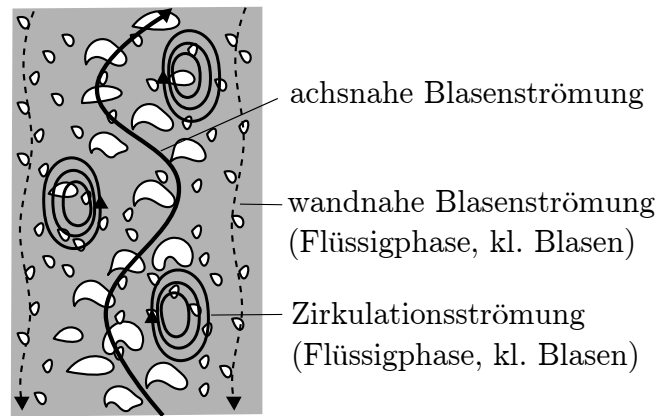


Abb. 3.10: Schematische Darstellung des Rückvermischungs- bzw. des Blasenanstiegsverhaltens im heterogenen Regime nach Chilekar (2007)

fassung der veröffentlichten Untersuchungen zur Bestimmung der Übergangsbereiche zwischen den Strömungsregimen findet sich in der Publikation von Shaikh et al. (2007).

Die Definition des Gasanteils ist in Gleichung 3.20 gegeben. Der Gasanteil stellt eine wichtige Betriebsgröße für den Blasenreaktor dar, da er zusammen mit der Blasengröße die Phasengrenzfläche zwischen dem Gas und der Flüssigkeit bestimmt und damit die Stoffaustauschgeschwindigkeit entscheidend beeinflusst.

$$\epsilon_G = \frac{V_G}{V_L + V_{Kat} + V_G} = \frac{V_G}{V_{sl} + V_G} = \frac{V_G}{V_B} \quad (3.20)$$

Im homogenen Regime existiert ein linearer Zusammenhang zwischen der Gasgeschwindigkeit und dem Gasgehalt. Ab einer bestimmten Gasgeschwindigkeit, mit Beginn des Übergangsbereiches, werden die ersten Großblasen erzeugt und es bildet sich mit weiterer Erhöhung der Gasgeschwindigkeit das heterogene Strömungsregime heraus. Der Gasgehalt der Kleinblasen bleibt fortan in guter Näherung konstant. Dementsprechend wird die weitere Zunahme des Gasgehaltes nur noch über die Großblasen realisiert. Mit der Ausbildung des heterogenen Regimes verschwindet der lineare Zusammenhang zwischen der Gasgeschwindigkeit und dem Gasgehalt (Krishna 2000).

In dreiphasigen Systemen wird der Gasgehalt sowohl von der Gasgeschwindigkeit, als auch von den Stoffeigenschaften der Gas- und Flüssigphase, der Reaktorgeometrie, dem Gasverteiler und der Art und Konzentration des Feststoffes beeinflusst. Eine Übersicht zu den verschiedenen Einflussfaktoren ist in der Arbeit von Götz (2014) gegeben. Aufgrund der Komplexität der Vorausberechnung des Gasgehalts existiert in der Literatur eine Vielzahl an unterschiedlichen Korrelationen. In der Arbeit von Behkish et al. (2006) sind unterschiedliche Literaturkorrelationen zusammengestellt.

Mathematische Modellierung großtechnischer Blasenreaktoren für die FT-Synthese

In Tabelle 3.2 sind verschiedene Modelle zur Beschreibung von Blasenreaktoren für die FT-Synthese aufgeführt. Die Modelle unterscheiden sich in der Modellierung der Dispersion in der Gas- und Flüssigphase. Zur Beschreibung der Rückvermischung wird auf Dispersions-

Tab. 3.2: Zusammenfassung einiger mathematischer Modelle zur Beschreibung der FT-Synthese in Blasensäulenreaktoren, AD: axiale Dispersion, PF: Kolbenströmung, PMF: ideal rückvermischt, RKK: Rührkesselkaskade, gB: große Blasen, kB: kleine Blasen

Referenz	Modellierung Gasphase	Modellierung Flüssigphase	einheitliche Katalysatorverteilung	FT-Kinetik 1. Ordnung	instationäre Betrachtung	isothermer Reaktor
Satterfield et al. (1980)	PF	PMF	ja	ja	nein	ja
Deckwer et al. (1981)	PF	PMF	ja	ja	nein	ja
Deckwer et al. (1982a)	AD	AD	nein	ja	nein	ja/ nein
Bukur (1983)	PF	PF/PMF	ja	ja	nein	ja
Stern et al. (1983)	PF	PMF	ja	ja	nein	ja
Kuo (1983)	PF	PF/PMF/ AD	nein	ja	nein	ja
Stern et al. (1985)	AD	AD	nein	ja	nein	ja
Stern et al. (1985)	PF	PF	nein	ja	nein	ja
Turner et al. (1990)	PF/ AD/RK	AD/RKK	ja	ja	nein	ja
de Swart (1996)	gB: AD, kB: AD	AD	nein	ja	ja	nein
Inga et al. (1996)	PF	RKK	ja	nein	nein	nein
Mills et al. (1996)	AD	AD	nein	ja	nein	nein
Maretto et al. (1999)	gB: PF, kB: PMF	PMF	ja	nein	nein	ja
van der Laan (1999)	gB: PF, kB: PMF	PMF	ja	nein	nein	ja
de Swart et al. (2002)	gB: PF, kB: PF/PMF	PMF	nein	ja	ja	ja
Riedel (2003)	gB: PF, kB: PMF	PMF	ja	nein	nein	ja
Rados et al. (2003)	gB: AD, kB: AD	AD	nein	ja	ja	nein
Sehabiague et al. (2008)	gB: AD, kB: AD	AD	nein	nein	nein	ja

modelle oder auf die Annahme einer idealen Rückvermischung (PMF: *perfectly mixed flow*) bzw. einer idealen Kolbenströmung (PF: *plug flow*) zurückgegriffen. Einige Modelle unterteilen die Gasphase in unterschiedliche Blasenklassen mit unterschiedlicher Rückvermischung. Es wird z.B. von einer bimodalen Blasengrößenverteilung ausgegangen und die Gasphase dementsprechend in Groß- und Kleinblasen unterteilt. Des Weiteren wird in einigen Modellen die Katalysatorsedimentation beschrieben und damit der inhomogenen Verteilung des Katalysators bei bestimmten Betriebszuständen, d.h. ungenügender Fluidisierung durch zu gerin-

ge Gasgeschwindigkeiten, Rechnung getragen. Zudem sind einige Modelle in der Lage, das dynamische Verhalten des Blasensäulenreaktors zu beschreiben, indem eine instationäre Betrachtung gewählt wird. Vielfach wird neben der Stoffbilanz eine ortsabhängige Energiebilanz aufgestellt, sodass die Temperaturverteilung innerhalb des Reaktors beschrieben werden kann. Die zur Beschreibung des Blasensäulenreaktors allgemeinen notwendigen Stoff- und Energiebilanzen, von denen die einzelnen mathematischen Modelle abgeleitet werden können, werden in Kapitel 5.4.2 beschrieben. In diesem Kapitel findet sich auch die Vorgehensweise zur Vereinfachung der Stoff- und Energiebilanzen für das in der vorliegenden Arbeit verwendete eigene mathematische Modell des technischen Blasensäulenreaktors.

3.2.5 Untersuchung der Fischer-Tropsch-Synthese unter instationären Bedingungen

Untersuchungen der FT-Synthese unter instationären Bedingungen verfolgen unterschiedliche Zielsetzungen:

- Es soll die Formierungsphase des Katalysators zu Beginn der FT-Synthese untersucht werden. Der FT-Katalysator durchläuft einen Übergangszustand, bevor sich ein stabiler, stationärer Zustand einstellt. Während des Übergangs verändern sich die Aktivität und die Selektivität des Katalysators. Beispielsweise wird beim Fe-Katalysator eine Eisen-Karbidphase, die FT-aktive Phase, gebildet. Co-Katalysatoren durchlaufen ebenfalls eine Formierungsphase, die sich durch eine Änderung der Morphologie der Katalysatoroberfläche äußert. (Schulz et al. 1999; Schulz et al. 2002)
- Es soll die Desaktivierung des Katalysators in Abhängigkeit der Reaktionsatmosphäre bzw. der Reaktionstemperatur untersucht werden. (Bremaud et al. 2005)
- Mit Hilfe von Sprungänderungen (mit modellgestützter Auswertung) und periodischen Änderungen der Betriebsvariablen soll untersucht werden, ob sich unter instationären Bedingungen Änderungen der Katalysatoraktivität bzw. -selektivität im Vergleich zum stationären Betrieb ergeben. Es werden gaschromatographische und spektroskopische Methoden zur qualitativen und quantitativen Erfassung der austretenden Spezies eingesetzt. Daneben kann eine Änderung der Katalysatorzusammensetzung während des instationären Betriebes mit *in-situ*-Analysemethoden sichtbar gemacht werden. (Iglesias Gonzalez 2015)
- Mittels periodischer Änderung der Reaktionsvariablen soll die Produktverteilung im Vergleich zum stationären Betrieb optimiert und/oder höhere Reaktionsraten erzielt werden (Beispiele siehe nachfolgend). Zudem sollen aus den erhaltenen Ergebnissen Informationen über den Reaktionsmechanismus gewonnen werden, die unter stationären Bedingungen nicht zugänglich sind.

Untersuchungen der FT-Synthese mit letztgenannter Zielsetzung wurden vor allem in den 80er und 90er Jahren des 20. Jahrhunderts durchgeführt. An dieser Stelle soll ein kurzer Überblick über diese Forschungsarbeiten gegeben werden, da die in der vorliegenden Arbeit (und in der Arbeit von Iglesias Gonzalez (2015)) angewendete Versuchsdurchführung und -auswertung

zum Teil auf diesen aufbaut. Einen ausführlichen Überblick über die in der Literatur veröffentlichten Studien geben Adesina et al. (1995).

In Tabelle 3.3 sind Untersuchungen aus der Literatur aufgeführt, bei denen die FT-Synthese unter instationären Bedingungen untersucht wird. Es wurden Molybdän-, Ruthenium-, Eisen- und Kobalt-Katalysatoren eingesetzt. In fast allen zitierten Studien wird ausschließlich die Eintrittskonzentration periodisch geändert. Dabei wird zwischen einem Synthesegas mit unterschiedlichem (H_2/CO)-Verhältnis und reinem H_2 hin- und hergeschaltet. Außerdem werden in einigen Studien Untersuchungen durchgeführt, bei denen am Reaktoreintritt periodisch zwischen reinem CO und reinem H_2 gewechselt wird. Dautzenberg et al. (1977) variieren die Eintrittskonzentrationen zwischen reinem H_2 und einem Synthesegas mit $(H_2/CO) = 1$ und erhöhen während der H_2 -reichen Phase zusätzlich die Temperatur, um die Katalysatoroberfläche durch Kettenabbruch und Produktdesorption von den Reaktionsprodukten der letzten CO-reichen Phase zu „reinigen“. Für fast alle Untersuchungen werden Festbettreaktoren mit Katalysatorschüttungen eingesetzt, wobei Barshad et al. (1986) auf einen Wabenreaktor zurückgreifen. Im Folgenden sollen die Ergebnisse zweier Untersuchungen exemplarisch vorgestellt werden.

Tab. 3.3: Untersuchungen der FT-Synthese unter instationären Bedingungen, Literaturübersicht, WR: Wabenreaktor, FB: Festbettreaktor (mit Katalysatorschüttung)

Autoren	Eintrittskonzentration	Temperatur	Katalysator	Reaktor
Dun et al. (1986)	$CO \leftrightarrow H_2$	konstant	Mo	FB
Dautzenberg et al. (1977)	$(H_2/CO) \leftrightarrow H_2$	variabel	Ru	FB
Barshad et al. (1986)	$(H_2/CO) \leftrightarrow H_2$	konstant	Ru	WR
Ross et al. (1987)	$CO \leftrightarrow H_2$	konstant	Ru	FB
Adesina et al. (1986, 1991)	$(H_2/CO) \leftrightarrow H_2$	konstant	Co	FB
Feimer et al. (1984, 1985)	$CO \leftrightarrow H_2$	konstant	Fe	FB
Iglesias Gonzalez (2015)	$(H_2/CO) \leftrightarrow H_2$	konstant ¹	Fe	FB
	$(H_2/CO_2) \leftrightarrow (H_2/CO_2)$			
	$(H_2/CO_2) \rightleftharpoons (H_2/CO_2)$			
	$(H_2/CO_2) \rightleftharpoons H_2$			
	$(H_2/CO_2) \rightleftharpoons Ar$			

¹ für Änderungen der Eintrittskonzentration, Durchführung separater Sprungversuche mit Änderung der Temperatur und des Eintrittsvolumenstromes

Feimer et al. (Feimer et al. 1984; Feimer et al. 1985) führen Sprungversuche und periodische Versuche in einem differentiell betriebenen Festbettreaktor mit Fe-Katalysator durch, bei denen sie das $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis variieren (Sprungversuche: $y_{H_2} = 1 \rightleftharpoons y_{H_2} = 0,65$ und $y_{H_2} = 1 \rightleftharpoons y_{H_2} = 0,965$, periodische Änderungen: $y_{H_2} = 1 \leftrightarrow y_{H_2} = 0,476$ und $y_{H_2} = 1 \leftrightarrow y_{H_2} = 0,825$, Rest jeweils CO). Bei den Sprungversuchen zeigt sich ein Überschwingen der gemessenen Bildungsrate. Das Maximum der jeweiligen Bildungsrate kann jedoch mit den unter stationären Bedingungen erhaltenen Bildungsraten im entsprechenden

Konzentrationsbereich erklärt werden. Die Bildungsrate wird demnach durch die Oberflächenkonzentrationen der Edukte am Katalysator bestimmt, die sich gemäß der Gasphasenkonzentrationen ändern. Dieses Überschwingen tritt bei den längerkettigen KWSt (C_{6+}) nicht mehr auf. Die Autoren gehen davon aus, dass es aufgrund des Polymerisationsmechanismus zu einer Dämpfung kommt. Für Methan ergeben sich hingegen maximale Bildungsraten während des Übergangs, die mit den unter stationären Bedingungen erhaltenen Bildungsraten nicht erklärt werden können. Feimer et al. führen dies auf die Hydrierung des Oberflächenkarbids zurück und erklären die nur langsame Abnahme der Reaktionsrate für Methan nach dem Umschalten auf reinen H_2 durch Diffusionsprozesse des *Bulk*-Karbids an die Oberfläche des Katalysators, wo die Hydrierung zu Methan stattfindet.

Die periodische Änderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses spiegelt die Ergebnisse der Sprungversuche wider. Die Produktverteilung kann nur in Bezug auf Methan im Vergleich zur unter stationären Bedingungen erhaltenen Produktverteilung beeinflusst werden. Periodendauern zwischen ein und zwei Minuten führen zur Erhöhung der entsprechenden Bildungsrate. Die Autoren schlussfolgern, dass die periodische Manipulation des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses für den Fe-Katalysator keine Vorteile gegenüber dem stationären Betrieb bringt, sondern sich vielmehr negativ auf die erhaltene Produktverteilung auswirkt.

Adesina et al. (Adesina et al. 1986; Adesina et al. 1991) führen Versuche mit periodischer Änderung der Eintrittskonzentration ($y_{H_2} = 1 \leftrightarrow y_{H_2} = 0$, $y_{H_2} = 1 \leftrightarrow y_{H_2} = 0,65$ und $y_{H_2} = 1 \leftrightarrow y_{H_2} = 0,75$) an einem Co-Katalysator durch. Dabei beträgt die kürzeste Periodendauer etwa eine Minute. Die gemittelte Reaktionsgeschwindigkeiten bei periodischer Änderung der Eintrittskonzentrationen für fast alle kurzkettigen KWSt (C_{1-7}) sind dabei größer als unter stationären Bedingungen bei derselben Temperatur, Verweilzeit und mittlerer Gaskonzentration. Dabei nimmt die Differenz der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit zwischen periodischem und stationärem Betrieb mit zunehmender C-Zahl ab. Es zeigen sich zwei Maxima für die Reaktionsgeschwindigkeiten bei periodischer Änderung in Abhängigkeit der Periodendauer $t_{per} \approx 1$ und 30 Minuten). Allerdings treten diese Maxima bei den längerkettigen KWSt nicht auf. Die Autoren geben mit Verweis auf Feimer et al. (1985) an, die den gleichen Effekt bei einem Fe-Katalysator festgestellt haben, dass durch die Polymerisation eine Dämpfung auftritt, sodass diese Resonanzphänomene für die längerkettigen KWSt (C_{3+}) verschwinden.

Die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit lässt sich für den untersuchten Co-Katalysator mit der passenden Periodendauer und dem passenden *split* um etwa den Faktor 2,5 im Vergleich zum stationären Betrieb erhöhen. Diese Erhöhung der Verbrauchsgeschwindigkeit wird allerdings größtenteils durch eine Erhöhung der Bildungsrate der kurzkettigen Alkane (C_{1-3}) ermöglicht.

Zusammenfassend lässt sich folgern, dass die periodische Änderung der Eintrittskonzentration bei der FT-Synthese in Abhängigkeit des Katalysators und der gewählten Reaktionsbedingungen einen Einfluss auf die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit und auch auf die erhaltene Produktverteilung hat. Für den Fe-Katalysator ist der Einfluss gering. Es lässt sich lediglich die Methanbildungsrate erhöhen. Für den Co-Katalysator erstreckt sich der Einfluss der periodischen Änderung neben Methan auch auf die kurzkettigen KWSt. Allerdings sind die erreichten Aktivitätsänderungen zu gering bzw. die Änderung der Produktverteilung unerwünscht. Die Ergebnisse rechtfertigen den gezielten periodischen Betrieb im industriellen Maßstab daher nicht.

3.3 Einbindung von H₂ aus erneuerbarer elektrischer Energie in die Erzeugung synthetischer Energieträger

Die Einbindung erneuerbarer elektrischer Energie in die Erzeugung synthetischer Energieträger wird aktuell anhand vieler Beispiele diskutiert (siehe z.B. Götz et al. (2016), Schaub et al. (2013) und Schlögl (2011)). Die Grundidee besteht darin, erneuerbare elektrische Energie zu nutzen, um (i) nahezu CO₂-neutrale Energieträger für Sektoren bereitzustellen, die nicht bzw. nur mit großem Aufwand direkt elektrifiziert werden können, und (ii) die Schwankungen des Stromangebots, aufgrund der in Deutschland zukünftig größtenteils fluktuierenden bzw. intermittierenden Erzeugung (durch Photovoltaik- und Windkraftanlagen), auszugleichen.

Unter dem Begriff Power-to-Gas (PtG) werden Verfahren verstanden, die darauf abzielen, elektrische Energie in einen gasförmigen Energieträger zu wandeln. Dabei wird entweder der erzeugte H₂ direkt genutzt oder in einem weiteren Verfahrensschritt mit einem geeigneten C-Träger zu Methan umgesetzt. Die Umsetzung von H₂ und einem C-Träger zu flüssigen Energieträgern wird unter dem Begriff Power-to-Liquids (PtL) zusammengefasst. Die Zielprodukte können dabei beispielsweise Benzin, Kerosin, Diesel oder Methanol sein. Bei den genannten Verfahren steht zumeist die Nutzung von CO₂ als Kohlenstoffquelle im Vordergrund, welches aus Industrie- bzw. Kraftwerksabgasen, aus dem Produktgas der Biogaserzeugung oder aus der Luft gewonnen werden kann.

Bestimmte Synthesen, wie beispielsweise die NTFT zur Erzeugung langkettiger KWSt, benötigen CO als Edukt. Wird CO₂ als C-Träger eingesetzt, ist daher eine CO₂-Konvertierung (Gleichung 3.11) notwendig, die endotherm bei hohen Temperaturen verläuft (Kaiser et al. 2013). Da CO₂ den am höchsten oxidierten Kohlenstoff enthält, ist Biomasse mit dem durch die Photosynthese teilreduzierten Kohlenstoff der stöchiometrisch günstigere Kohlenstoffträger. Die Biomasse wird dazu zunächst in ein CO-reiches Synthesegas umgewandelt. Die Einbindung von H₂ in das Synthesegas aus der Biomassevergasung zur Erzeugung langkettiger KWSt über die FT-Synthese stellt eine Erweiterung des BtL-Prozesses (*Biomass-to-Liquids*-Prozess) dar.

In Abbildung 3.11 ist das Grundfließbild für die Einbindung erneuerbarer elektrischer Energie via H₂ in den BtL-Prozess dargestellt. Lignocellulosehaltige Biomasse wird mit einem Verga-

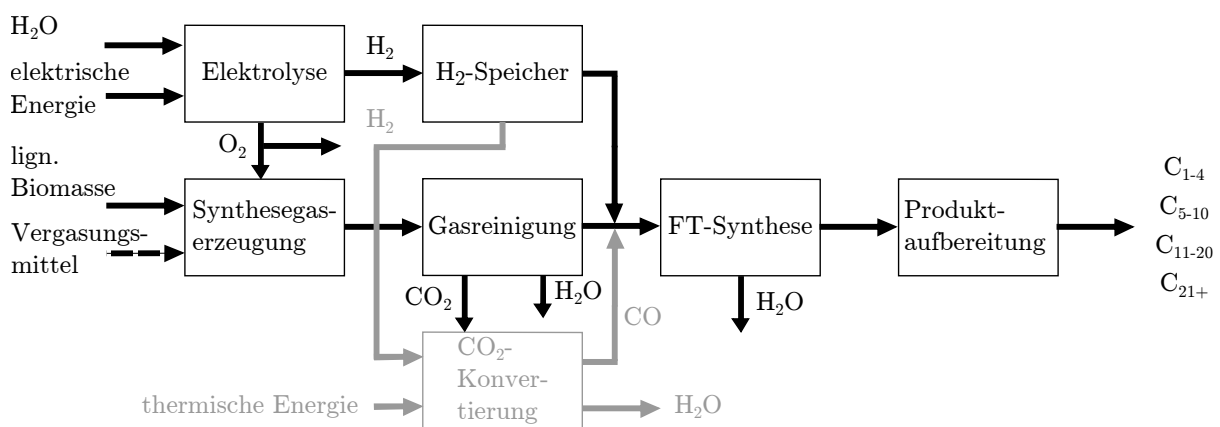


Abb. 3.11: Grundfließbild der H₂-Einbindung in den BtL-Prozess, zwei Verfahrensvarianten: ohne CO₂-Nutzung (schwarz) und mit CO₂-Nutzung (schwarz und grau)

nungsmittel (i. Allg. Dampf mit/ohne Sauerstoff) zu Synthesegas umgesetzt. Durch die Gasreinigung werden sowohl CO₂ und H₂O abgetrennt als auch potentielle Schadstoffe (z.B. H₂S) aus dem Synthesegas entfernt. Typischerweise (abhängig vom Vergasungsverfahren) weist das Synthesegas ein (H₂/CO)-Verhältnis < 2 auf. Beim BtL-Prozess ohne H₂-Einbindung wird an dieser Stelle das (H₂/CO)-Verhältnis durch CO-Konvertierung an das stöchiometrische (H₂/CO)-Verhältnis der FT-Synthese angepasst. Durch die H₂-Einbindung kann dieser Schritt entfallen. Aus erneuerbarer elektrischer Energie und H₂O wird in der Elektrolyse H₂ und O₂ erzeugt. Der Sauerstoff kann, je nach Vergasungsverfahren, in der Synthesegaserzeugung eingesetzt werden. Der Wasserstoff wird gespeichert oder direkt dem Synthesegas zugemischt, sodass ein (H₂/CO)-Verhältnis von ≈ 2 erreicht wird. Das Synthesegas wird anschließend in der FT-Synthese zu KWSt umgesetzt. In der Produktaufarbeitung werden die Syntheseprodukte raffiniert, sodass Zwischen- bzw. Endprodukte erhalten werden.

Eine Verfahrensvariante stellt die zusätzliche Nutzung des CO₂ dar (Abbildung 3.11, grau). Das abgetrennte Kohlenstoffdioxid kann in der CO₂-Konvertierung mit H₂ zu CO umgesetzt werden. Das auf diese Weise gewonnene CO kann dem Synthesegas zugemischt werden, wodurch eine weitere Zugabe von H₂ nötig wird, um das stöchiometrische (H₂/CO)-Verhältnis der FT-Synthese zu erreichen.

Die Einbindung von H₂ führt dazu, dass die Ausbeute an KWSt bezogen auf den Kohlenstoff in der Biomasse im Vergleich zum BtL-Prozess ohne H₂-Einbindung steigt. Die H₂-Einbindung ist also dann interessant, wenn die Biomasse (bzw. die nötige Anbaufläche) den limitierenden Faktor darstellt und nicht die eingesetzte elektrische Energie. Im Rahmen einer Vorstudie wird dieser Sachverhalt im Rahmen einer Bilanzierung herausgestellt (siehe Kapitel 4.1). Im Weiteren wird ein kurzer Überblick über die einzelnen Verfahrensschritte gegeben.

Elektrolyse

Bei der Elektrolyse wird H₂O durch elektrische Energie gespalten. Auf der Anodenseite entsteht O₂ und auf der Kathodenseite wird H₂ erzeugt. Die Elektrolyse stellt somit das Bindeglied zwischen elektrischer und chemischer Energie dar. Die Reaktionsgleichung ist in Gleichung 3.21 dargestellt.



Für den Einsatz in PtG- bzw. PtL-Verfahren werden drei verschiedene Elektrolysevarianten diskutiert. Bei der **alkalischen Elektrolyse** (AEL: *alkaline electrolysis*) wird eine alkalische Lösung (KOH oder NaOH) als Elektrolyt genutzt. Die Anode und die Kathode sind räumlich durch ein Diaphragma voneinander getrennt. Über das Diaphragma können allerdings OH⁻-Ionen von der Kathode zur Anode wandern. Im Gegensatz dazu werden bei der **sauren Elektrolyse** H⁺-leitende Polymermembranen eingesetzt. Die Elektroden sind meistens direkt auf der Membran aufgebracht, sodass die an der Anode erzeugten H⁺-Ionen zur Kathode wandern können. Daher wird die saure Elektrolyse auch als PEM-Elektrolyse bezeichnet (PEM: *proton exchange membrane*). Bei der **Hochtemperaturelektrolyse** findet der Ladungsaustausch durch einen Festoxidelektrolyten statt, sodass O²⁻-Ionen von der Kathode zur Anode gelangen (SOEL: *solid oxid electrolysis*). (Pitschak et al. 2014; Smolinka et al. 2011)

3.3 Einbindung von H₂ aus erneuerbarer elektrischer Energie in die Erzeugung synthetischer Energieträger

Die ablaufenden Teilreaktionen im Anoden- bzw. Kathodenraum sind in Tabelle 3.4 dargestellt. Die SOEL wird bei Temperaturen zwischen 800 - 1000 °C betrieben, wodurch sich

Tab. 3.4: Kathoden- bzw. Anodenreaktion für die alkalische Elektrolyse (AEL), die saure Elektrolyse (PEM) und die Hochtemperaturelektrolyse (SOEL)

	Kathode		Anode	
AEL	$2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^-$	$\longrightarrow \text{H}_2 + 2 \text{ OH}^-$	2 OH^-	$\longrightarrow 0,5 \text{ O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^-$
PEM	$2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^-$	$\longrightarrow \text{H}_2$	H_2O	$\longrightarrow 0,5 \text{ O}_2 + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^-$
SOEL	$\text{H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^-$	$\longrightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$	O^{2-}	$\longrightarrow 0,5 \text{ O}_2 + 2 \text{ e}^-$

thermodynamische Vorteile gegenüber der bei 40 - 90 °C bzw. 20 - 100 °C ablaufenden AEL bzw. PEM-Elektrolyse ergeben. Mit zunehmender Temperatur kann ein größerer Teil der Reaktionsenthalpie über thermische Energie gedeckt werden. Damit wird weniger elektrische Energie benötigt (Carmo et al. 2013; Häussinger et al. 2000). Die SOEL befindet sich allerdings noch im Entwicklungsstadium und ist nicht kommerziell erhältlich. Außerdem eignet sie sich weniger für den flexiblen Betrieb (Smolinka et al. 2011). Die AEL stellt demgegenüber die ausgereifteste Elektrolysetechnologie dar und wurde schon im frühen 20. Jahrhundert großtechnisch eingesetzt (Kreuter et al. 1998). Sie bietet ein relativ weites Betriebsfenster bezüglich der Lastvariation bei langer Lebensdauer der einzelnen Komponenten (Götz et al. 2016). Die PEM-Elektrolyse wird kommerziell für Nischenanwendungen eingesetzt, bei denen hohe H₂-Reinheiten gefordert werden (Hacker et al. 2014; Pitschak et al. 2014). Sie bietet den Vorteil einer sehr flexiblen Betriebsweise. Es sind Minimallasten von 5 % und Maximallasten im Überlastbereich möglich (Ulleberg et al. 2010). Nachteilig wirken sich die hohen Kosten (durch die Membran und die erforderlichen Edelmetallkatalysatoren) und die im Vergleich zur AEL kürzere Lebenszeit aus (Carmo et al. 2013; Götz et al. 2016).

Synthesegaserzeugung

Die Synthesegaserzeugung erfolgt über die Vergasung der Biomasse. Dabei können die Vergasungsverfahren allgemein nach drei Kriterien unterschieden werden (Rauch et al. 2014):

- Art der Wärmeeinbringung: allotherm/autotherm
- Reaktortyp: Festbett-, Wirbelschicht- oder Flugstromvergaser
- Vergasungsmittel: Luft/Sauerstoff/Dampf bzw. Mischungen der genannten Stoffe

Bei der allothermen Betriebsweise wird die Wärme nicht, wie bei der autothermen Betriebsweise, durch Partialoxidation der Edukte im Vergasungsreaktor erzeugt, sondern von außen über Wärmetauscher oder über ein zirkulierendes Bettmaterial zugeführt. Die Wärme wird häufig in einem zweiten Reaktor erzeugt, in dem beispielsweise ein Teil des Synthesegases oder während der Vergasung erzeugter kohlenstoffhaltiger Feststoff verbrannt wird.

Die Wahl des Reaktors wirkt sich unter anderem auf die Vergasungstemperatur, die Produktgaszusammensetzung und die Qualität des Produktgases bezüglich Teer-, Asche- und Staubgehalt aus. Außerdem muss die Biomasse gemäß dem gewählten Vergasungsreaktor vorbehandelt werden.

3.3 Einbindung von H₂ aus erneuerbarer elektrischer Energie in die Erzeugung synthetischer Energieträger

Dem Vergasungsmittel kommt entscheidende Bedeutung für die Produktgaszusammensetzung zu. Soll, wie im Falle des BtL- bzw. erweiterten BtL-Prozesses, eine Synthese mit dem Produktgas der Vergasung betrieben werden, bietet es sich an, den Anteil inerter Komponenten im Synthesegas möglichst niedrig zu halten. In diesem Fall ist die Vergasung mit O₂ im Vergleich zu Luft als Vergasungsmittel vorteilhaft. Allerdings ist im Falle des BtL-Prozesses eine Luftzerlegung notwendig. Durch die hohen Investitionskosten der Luftzerlegung kann O₂ nur bei großskaligen Vergasungsverfahren sinnvoll als Vergasungsmittel eingesetzt werden (Zhang 2010). Zusätzlich kann auch Wasserdampf als Vergasungsmittel zugegeben werden. Dieses dient zur Fluidisierung und führt zur Erhöhung des H₂-Gehalts im Synthesegas durch Verschiebung des Konvertierungsgleichgewichts (Gleichung 3.11). Bei der allothermen Vergasung kann auch mit reinem Wasserdampf vergast werden, sodass ein hoher H₂-Anteil im Synthesegas erreicht wird. Auf diese Weise wird ebenfalls kein N₂ in das Synthesegas eingebracht und es kann auf eine Luftzerlegung verzichtet werden. Im Falle des erweiterten BtL-Prozesses kann der O₂-Bedarf je nach Synthesegaszusammensetzung bzw. Auslegung der H₂-Erzeugung durch die Elektrolyse gedeckt werden. Eine Luftzerlegung ist in diesem Fall nicht mehr notwendig.

Im Folgenden sollen zwei Biomasse-Vergasungsverfahren vorgestellt werden, die für die Bilanzierung und wirtschaftliche Betrachtung des erweiterten BtL-Prozesses in Kapitel 4.1 bzw. 4.2 herangezogen werden. In Tabelle 3.5 sind die Synthesegaszusammensetzungen der beiden Vergasungsverfahren dargestellt.

Tab. 3.5: Zusammensetzung des trockenen Synthesegases der Biomassevergasung für unterschiedliche Vergasungsverfahren, VM: Vergasungsmittel, ZBWV: Zweibett-Wirbelschichtvergasung, FSV: Flugstromvergasung

	VM	H ₂ /%	CO/%	CO ₂ /%	CH ₄ /%	(H ₂ /CO)/-
ZBWV ¹	H ₂ O	38	29	20	10	1,3
FSV ²	O ₂ /H ₂ O	38	53	9	0	0,7

¹ Pfeifer et al. (2009)

² Henrich et al. (2009)

Der Einsatz eines Flugstromreaktors für die Vergasung von Biomasse mit vorhergehender Schnellpyrolyse wird im Rahmen des bioliq-Konzeptes des KIT erprobt (Henrich et al. 2009; Kolb et al. 2013). Bei der Pyrolyse wird die Biomasse auf die Reaktionstemperatur von etwa 500 °C unter Sauerstoffabschluss aufgeheizt. Das Produktgemisch besteht aus der Hauptkomponente Pyrolyseöl und den Nebenkomponten Pyrolysekoks und Pyrolysegas. Das Pyrolysegas wird zur Deckung des Energiebedarfs der Pyrolyse genutzt. Der Pyrolysekoks wird im Pyrolyseöl suspendiert, sodass ein Slurry entsteht, der anschließend in den Flugstromvergaser eingedüst und umgesetzt werden kann. Der Flugstromvergaser kann unter Druck betrieben werden, was für nachfolgende Synthesen, die ebenfalls unter Druck ablaufen, vorteilhaft ist. Außerdem lassen sich dadurch hohe Raum-Zeit-Ausbeuten erreichen. Des Weiteren werden durch die hohen Vergasungstemperaturen nahezu keine Teere gebildet. Das Synthesegas weist einen hohen CO-Gehalt auf und enthält wenig bis kein CH₄. (Henrich et al. 2009; Pfitzer et al. 2016)

Pfeifer et al. (2009) beschreiben die Vergasung in einer Zweibett-Wirbelschicht, die aus zwei Wirbelschichtreaktoren mit zirkulierendem Bettmaterial als Wärmeträgermedium besteht. Im

Vergasungsreaktor findet bei etwa 850 °C die Vergasung der Biomasse mit Wasserdampf statt. Es entsteht Synthesegas und Biomassekoks, der zusammen mit dem Bettmaterial ausgetragen und in einen zweiten Reaktor überführt wird. In diesem wird Luft zur Verbrennung des Biomassekoks bei etwa 920 °C eingeblasen. Auf diese Weise wird das Bettmaterial aufgeheizt, ausgetragen und dem Vergasungsreaktor zugeführt. Es entsteht ein Synthesegas mit relativ großem (H₂/CO)-Verhältnis und einem hohen CH₄-Anteil.

CO₂-Konvertierung

Durch die FT-Synthese lässt sich CO₂ nur an einem Fe-Katalysator bei hohen Temperaturen umsetzen, wobei das Produktgemisch größtenteils aus CH₄ und kurzkettigen KWSt besteht (Iglesias Gonzalez 2015; Riedel 2003). Sollen langkettige KWSt erzeugt werden, muss CO₂ vor der FT-Synthese zu CO umgesetzt werden. Die Reaktion des CO₂ verläuft unter Zugabe von H₂ endotherm zu CO und H₂O (siehe Gleichung 3.11). Kaiser et al. (2013) und Wolf et al. (2016) führten Versuche in einem Laborfestbettreaktor an einem für die Dampfreformierung entwickelten Ni-Katalysator durch und erhielten bei Temperaturen über 800 °C CO als Hauptprodukt und geringe Anteile an CH₄ als Nebenprodukt. Aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts konnte CO₂ unterhalb von 1000 °C nicht vollständig umgesetzt werden. Die Autoren geben an, dass Temperaturen von etwa 900 °C notwendig sind, um die Koksbildung und damit die Desaktivierung des Katalysators zu unterdrücken. Als Reaktor für die großtechnische Umsetzung schlagen sie einen adiabaten Reaktor mit zwei Katalysatorbetten und Zwischenerhitzung vor.

Gasreinigung

Das Rohsynthesegas aus der Biomassevergasung beinhaltet je nach Vergasungsverfahren und eingesetzter Biomasse unterschiedliche Konzentrationen an stickstoffhaltigen (z.B. HCN), schwefelhaltigen (z.B. H₂S) und halogenhaltigen (z.B. HCl) Schadstoffen. Des Weiteren treten im Rohsynthesegas Alkalimetalle, Teere und Stäube als Schadstoffe auf. Diese unerwünschten Komponenten können in nachfolgenden Prozessschritten zu Korrosion (H₂S) bzw. Fouling (Teere) führen oder wirken als Katalysatorgifte (Teere, H₂S, NH₃, HCl, Alkalimetalle) und müssen daher in der Gasreinigung entfernt werden (Abdoulmoumine et al. 2015). Die spezifischen Anforderungen der FT-Synthese an das Synthesegas sind bezüglich der Schadstoffkonzentration sehr streng. In der Veröffentlichung von Leibold et al. (2008) sind diese aus verschiedenen Quellen zusammengestellt.

Die konventionelle Gasreinigung wird bei niedrigen Temperaturen durchgeführt (Kaltgasreinigung). Dabei werden neben Fliehkraftabscheidern, Filtern und adsorptiven Verfahren hauptsächlich absorptive Verfahren, d.h. Gaswäschen mit unterschiedlichen Absorptionsmitteln, eingesetzt. Nachteilig an der Kaltgasreinigung ist, dass das heiße Rohsynthesegas abgekühlt und nach der Gasreinigung wieder auf Synthesetemperatur aufgeheizt werden muss. Daher gibt es Bestrebungen die Gasreinigung „heiß“ durchzuführen (Heißgasreinigung). Dabei wird auf adsorptive und katalytische Reinigungsschritte zurückgegriffen. Allerdings befindet sich die Heißgasreinigung noch in der Entwicklungsphase. (Leibold et al. 2008)

Tijmensen et al. (2002) führen aus, dass der energetische Vorteil der Heißgasreinigung gegenüber der Kaltgasreinigung bei der FT-Synthese, aufgrund der relativ niedrigen Synthese-

temperatur, voraussichtlich weniger ins Gewicht fallen wird und bei atmosphärisch betriebenen Vergasern, aufgrund der notwendigen Abkühlung für die Verdichtung auf Synthesedruck, komplett entfällt.

FT-Synthese

Im Rahmen des erweiterten BtL-Prozesses sollen flüssige, d.h. langkettige, KWSt erzeugt werden. Daher werden die Synthesebedingungen und der Katalysator derart ausgewählt, dass hohe Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten erreicht werden. Das Produkt der FT-Synthese besteht dann hauptsächlich aus Wachsen, die in der anschließenden Produktaufbereitung durch mildes Hydrocracking in die gewünschten KWSt umgesetzt werden. Des Weiteren soll CO im Sinne der Ausbeutesteigerung bezogen auf die eingesetzte Biomasse möglichst vollständig zu KWSt umgesetzt werden. Für diese Anforderungen bietet sich die Niedertemperatur-FT-Synthese an einem Co-Katalysator an, da (i) niedrige Synthesetemperaturen die Produktverteilung zu langkettigen KWSt verschieben und (ii) der Co-Katalysator nicht aktiv für die CO-Konvertierung ist, sodass kein CO zu CO₂ umgesetzt wird und damit „verloren“ geht. Die Grundlagen der FT-Synthese werden in Kapitel 3.2 ausführlich behandelt.

Produktaufbereitung

Eine ausführliche Darstellung der FT-Produktaufbereitung findet sich im Lehrbuch von de Klerk (de Klerk 2011). Die folgenden Ausführungen basieren, falls nicht anders gekennzeichnet, auf dem erwähnten Lehrbuch.

Die Aufbereitung des FT-Produkts direkt am Anschluss an die FT-Synthese kann je nach Zielsetzung unterschiedliche Komplexitäten aufweisen:

- **Produktaufwertung:** Das FT-Produkt wird lediglich aufgewertet, wodurch ein höherer Marktpreis erzielt werden kann. Die Raffination zu Endprodukten erfolgt an anderer Stelle.
- **Teilraffination:** Zumindest ein Teil des FT-Produkts wird zu Endprodukten raffiniert bzw. soweit aufbereitet, dass es zu Endprodukten zugemischt werden kann.
- **vollständige Raffination:** Alle Raffinerieprodukte werden soweit aufbereitet, dass sie als Endprodukte eingesetzt bzw. vermarktet werden können.

Die Verfahren für die Produktaufbereitung des FT-Produkts ähneln denen der Erdölraffination, da dieselben oder ähnliche Endprodukte erzeugt werden. Je nachdem auf welches Endprodukt die Aufbereitung optimiert wird, werden die destillativ aufgetrennten Fraktionen der Isomerisierung, Spaltung, Oligomerisierung, Aromatisierung und/oder Hydrierung unterworfen. Die Zusammensetzung des FT-Produkts unterscheidet sich vom Erdöl unter anderem bezüglich des Anteils an Aromaten, an sauerstoffhaltigen Verbindungen, an Alkenen, an unverzweigten Alkanen und an schwefelhaltigen Komponenten, sodass die aus der Erdölraffination bekannten Verfahren nicht ohne Modifikation bzw. ohne Vorbehandlung des FT-Produkts eingesetzt werden können. In seiner Veröffentlichung stellt de Klerk (2011a) verschiedene auf Benzin, Kerosin bzw. Diesel optimierte Konzepte für die Produktaufbereitung des FT-Produktes vor und bespricht die Kompatibilität der aus der Erdölraffination bekannten Verfahren zur FT-Produktaufbereitung.

3.3 Einbindung von H₂ aus erneuerbarer elektrischer Energie in die Erzeugung synthetischer Energieträger

In den neueren großtechnischen NTFT-Anlagen Bintulu GtL, Pearl GtL (Shell) bzw. Oryx GtL (Sasol) wird auf eine vollständige Aufbereitung zum Endprodukt verzichtet. Es wird vielmehr eine Teilraffination durchgeführt, d.h. Zwischenprodukte erzeugt, die sich teilweise zur Kraftstoffbeimischung eignen. Das Aufbereitungskonzept ist daher relativ einfach und besteht in den genannten Anlagen neben der destillativen Fraktionierung nur aus dem Hydrocracken bzw. Hydrotreating. Das Produktspektrum der Pearl GtL-Anlage besteht aus LPG (LPG: *liquefied petroleum gas*), Naphtha und „Destillat“, welches aufgrund der geringen Dichte nur zu Diesel zumischbar ist. In den Anlagen von Shell werden neben Naphtha, Kerosin, „Destillat“ und Wachs auch Alkanfraktionen als Zwischenprodukte für die chemische Industrie erzeugt.

4 Vorstudie: Einbindung elektrolytisch erzeugten Wasserstoffs in den Biomass-to-Liquid-Prozess

In Kapitel 3.3 wird die Einbindung von elektrolytisch erzeugtem H_2 in den Biomass-to-Liquid-Prozess vorgestellt. Im vorliegenden Kapitel wird vertiefend auf den BtL-Prozess mit (erweiterter BtL-Prozess) und ohne (Basisfall) H_2 -Einbindung eingegangen. Es soll gezeigt werden, welche Vor- und Nachteile der erweiterte BtL-Prozess gegenüber dem Basisfall bringt. Zudem wird auf die Möglichkeit der CO_2 -Nutzung eingegangen.

Zunächst werden die Kohlenstoffströme des BtL-Prozesses mit und ohne H_2 -Einbindung bilanziert, um zu ermitteln wie viel des in der Biomasse enthaltenen Kohlenstoffs in das Zielprodukt (flüssige KWSt: C_{5+}) überführt werden kann. Dazu werden zwei unterschiedliche Vergasungsverfahren berücksichtigt und die grundsätzlichen Einflussfaktoren der Vergaserbetriebsweise auf eine mögliche H_2 -Einbindung adressiert. Außerdem wird ein einfaches Verfahren zur Abschätzung der voraussichtlichen Produkterzeugungskosten angewandt, um die Verfahrensvarianten auf wirtschaftlicher Ebene miteinander vergleichen zu können. Den Abschluss des Kapitels bildet die verfahrenstechnische Betrachtung möglicher Flexibilisierungsoptionen für die FT-Synthese innerhalb des erweiterten BtL-Prozesses. Aus diesen Erkenntnissen werden die Versuchsparameter für die eigenen experimentellen und rechnerischen Untersuchungen abgeleitet.

Vorarbeiten für die in diesem Kapitel dargestellten Bilanzierungen und Kostenschätzungen wurden im Rahmen von Bachelor- bzw. Masterarbeiten erbracht (siehe Roth (2012) bzw. Guth (2014)).

4.1 Bilanzierung des BtL-Prozesses mit und ohne H_2 -Einbindung

Die Stoffstrombilanzierung der BtL-Verfahren mit und ohne H_2 -Einbindung basiert auf Annahmen und Daten verschiedener Literaturquellen (Tabelle 4.1).

Neben der Gegenüberstellung des Prozesses mit und ohne H_2 -Einbindung bzw. CO_2 -Nutzung werden zwei Vergaservarianten, die Flugstromvergasung mit vorgeschalteter Pyrolyse und die Zweibett-Wirbelschichtvergasung, verglichen. Eine mögliche Produkt- und Eduktrückführung bzw. die energetische Nutzung der austretenden gasförmigen Stoffe ist in beiden Fällen möglich, wird an dieser Stelle allerdings nicht berücksichtigt.

Tab. 4.1: Annahmen für die Bilanzierung der BtL-Verfahren mit Flugstromvergasung bzw. mit Wirbelschichtvergasung

	Annahmen	Quelle
Biomasse	Lignocellulose: CH _{1,5} O _{0,7} mit Asche und Heteroatomanteil	Henrich et al. (2009)
Pyrolyse	Pyrolysegas: CH _{0,5} O _{1,35} , Slurry: CH _{1,08} O _{0,22} mit $x_{m,H_2O} = 0,25$, $F_{m,sl}/F_{m,PG} = 3,25$	Henrich et al. (2009)
Vergasung	Flugstromvergasung: $T_{Verg} = 1200$ °C, $\lambda_{O_2} = 0,4$, GGW (K_p aus Literatur)	Henrich et al. (2009) Hiller et al. (2000)
CO-Konvertierung	Wirbelschichtvergasung: Gaszusammensetzung trocken, kein GGW, $y_{H_2} = 0,38$, $y_{CO} = 0,29$, $y_{CO_2} = 0,20$, $y_{CH_4} = 0,10$, Rest kurzkettige KWSt $T = 210$ °C, GGW (K_p aus Literatur)	Pfeifer et al. (2009) Hiller et al. (2000)
Gasaufbereitung	ideale CO ₂ - und H ₂ O-Abtrennung	
FT-Synthese	$X_{CO,ges} = X_{CO,pp} = 0,9$, $\alpha = 0,9$	Jager et al. (1995)
Produktaufbereitung	vernachlässigbarer Kohlenstoffverlust vernachlässigbarer H ₂ -Bedarf	

4.1.1 BtL-Prozess ohne H₂-Einbindung (Basisfall)

Die Ergebnisse der Stoffstrombilanzierung sind in Abbildung 4.1 für den BtL-Basisfall dargestellt. Dabei ist in der oberen Abbildung der Prozess mit Flugstromvergasung und in der

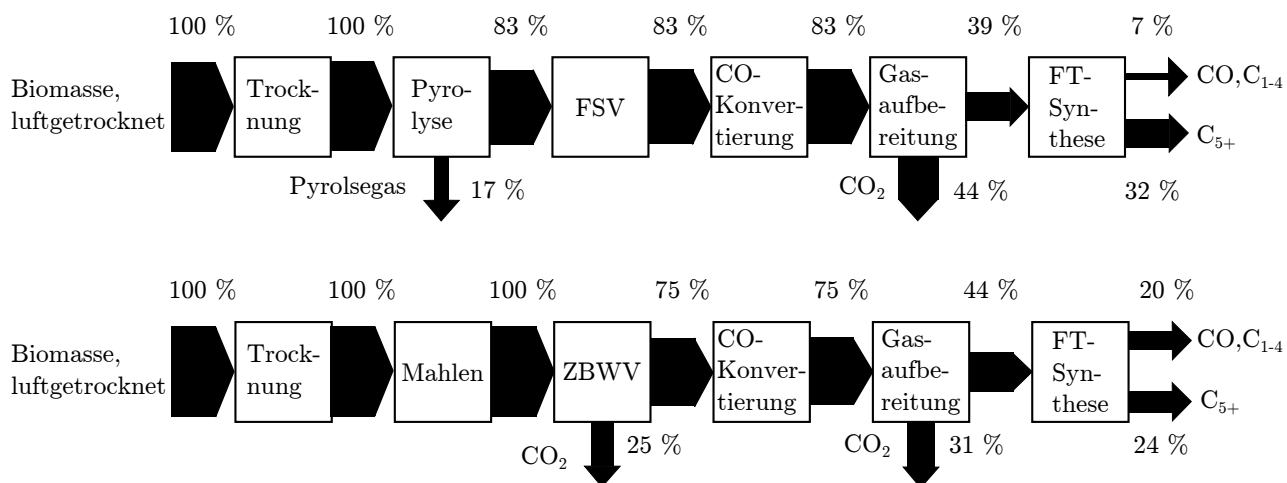


Abb. 4.1: Kohlenstoffströme im BtL-Prozess mit Pyrolyse und Flugstromvergasung (FSV, oben) bzw. mit Zweibett-Wirbelschichtvergasung (ZBWV, unten) normiert auf den Kohlenstoffstrom im eintretenden Biomassestrom, Annahmen siehe Tabelle 4.1

unteren Abbildung mit Zweibett-Wirbelschichtvergasung gezeigt.

Soll die Flugstromvergasung zur Synthesegaserzeugung genutzt werden, wird Pyrolysegas durch die notwendige Pyrolyse erzeugt, welches nicht für die FT-Synthese zur Verfügung

steht, sondern nur für energetische Zwecke eingesetzt werden kann. Auf diese Weise gehen 17 % des eingesetzten Kohlenstoffs verloren. Nach der Vergasung wird das Produktgas durch CO-Konvertierung auf ein (H_2/CO)-Verhältnis von zwei eingestellt, ehe das durch die Vergasung bzw. durch den Konvertierungsschritt erzeugte CO₂ in einem Aufbereitungsschritt abgetrennt wird. Dabei gehen 44 % des eingesetzten Kohlenstoffs verloren. Das CO₂- und H₂O-freie Synthesegas gelangt in den FT-Reaktor und wird dort zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt. Es befinden sich 32 % des Kohlenstoffs im flüssigen Produkt (C₅₊), 7 % des Kohlenstoffs sind im nicht umgesetzten CO bzw. in der KWSt-Fraktion C₁₋₄ enthalten.

Wird anstelle der Kombination aus Pyrolyse und Flugstromvergaser eine Zweibett-Wirbelschichtvergasung eingesetzt, kann der Kohlenstoffverlust in der Pyrolyse vermieden werden. Allerdings wird in der Zweibett-Wirbelschicht bei den angenommenen Bedingungen mehr CO₂ produziert. Das Rohsynthesegas weist mit (H_2/CO) ≈ 1,3 zwar ein höheres (H_2/CO)-Verhältnis gegenüber dem Rohsynthesegas aus dem Flugstromvergaser auf ((H_2/CO) ≈ 0,7), trotzdem ist der kombinierte Kohlenstoffverlust (Vergasung und CO-Konvertierung) für den Prozess mit Zweibett-Wirbelschichtvergaser größer (56 %) als für den Prozess mit Flugstromvergasung (44 %). Zudem werden im Zweibett-Wirbelschichtvergaser erhebliche Mengen an CH₄ gebildet, die im FT-Reaktor nicht zu langkettigen KWSt umgesetzt werden können. Daher ergibt sich insgesamt eine schlechtere kohlenstoffbezogene Ausbeute für den Prozess mit Zweibett-Wirbelschichtvergasung verglichen mit dem Prozess mit Flugstromvergasung.

4.1.2 BtL-Prozess mit H₂-Einbindung (erweiterter BtL-Prozess)

Die Bilanzierungen für die Prozesse mit H₂-Einbindung sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Für den Fall mit Zweibett-Wirbelschichtvergaser fällt nur ein Kohlenstoffverlust durch die

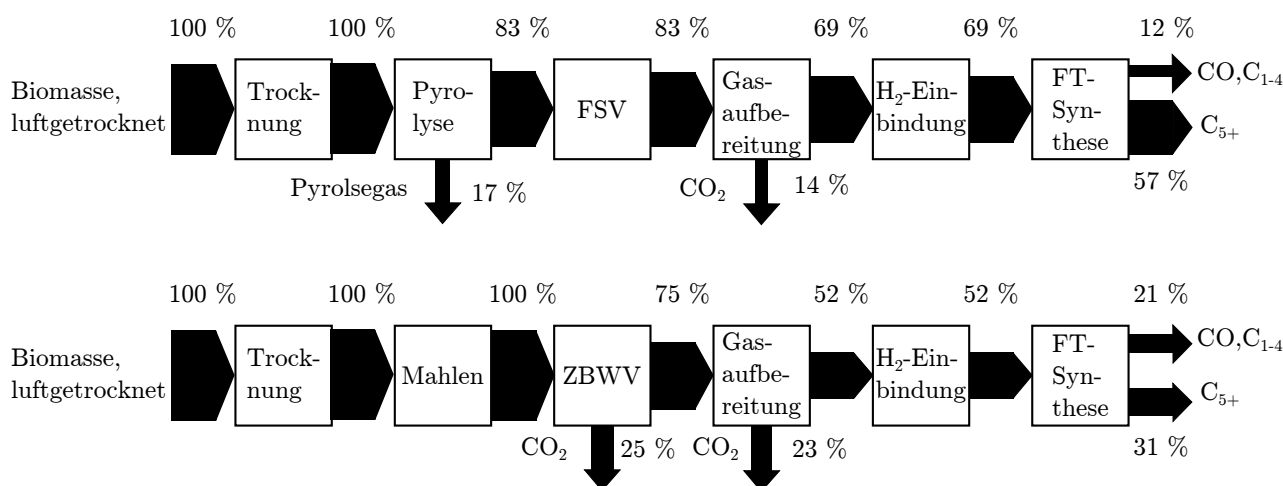


Abb. 4.2: Kohlenstoffströme im BtL-Prozess mit Pyrolyse und Flugstromvergasung (FSV, oben) bzw. mit Zweibett-Wirbelschichtvergasung (ZBWV, unten) mit Einbindung elektrolytisch erzeugten Wasserstoffs, normiert auf den Kohlenstoffstrom im eintretenden Biomassestrom, Annahmen siehe Tabelle 4.1

Vergasung an. Zusätzlich dazu geht im Fall des Flugstromvergasers noch Kohlenstoff durch die Pyrolyse verloren. Für den BtL-Prozess mit H₂-Einbindung kann auf die Einstellung des (H_2/CO)-Verhältnisses durch die CO-Konvertierung verzichtet werden. Daher korreliert die

Ausbeutesteigerung mit dem (H_2/CO)-Verhältnis im Synthesegas. Für den Flugstromvergaser kann die kohlenstoffbezogene Ausbeute im Vergleich zum Basisfall von 32 % auf 57 % gesteigert werden. Für den Prozess mit Zweibett-Wirbelschichtvergaser steigert sich die kohlenstoffbezogene Ausbeute im flüssigen Produkt aufgrund des größeren (H_2/CO)-Verhältnis im Rohsynthesegas nur von 24 % auf 31 %.

Die Stoffbilanzierung zeigt, dass ein Rohsynthesegas, welches möglichst wenig CH₄ (und höhere KWSt) enthält und ein geringes (H_2/CO)-Verhältnis aufweist, besonders geeignet für die H₂-Einbindung ist. Daher wurden für die Flugstromvergasung, ausgehend von der in Tabelle 4.1 dargestellten Slurry-Zusammensetzung, der angenommenen H₂O-Zugabe und der Gleichgewichtskonstanten K_p , Rohsynthesegaszusammensetzungen bei verschiedenen Sauerstoffzahlen und Vergasungstemperaturen berechnet. Das (H_2/CO)-Verhältnis und die kohlenstoffbezogene CO-Ausbeute werden zur Beschreibung der Synthesegaszusammensetzung herangezogen. Beide Größen sind in Abbildung 4.3 über der Vergasungstemperatur für verschiedene Sauerstoffzahlen dargestellt. Grundsätzlich sinkt das (H_2/CO)-Verhältnis im Rohsynthesegas mit

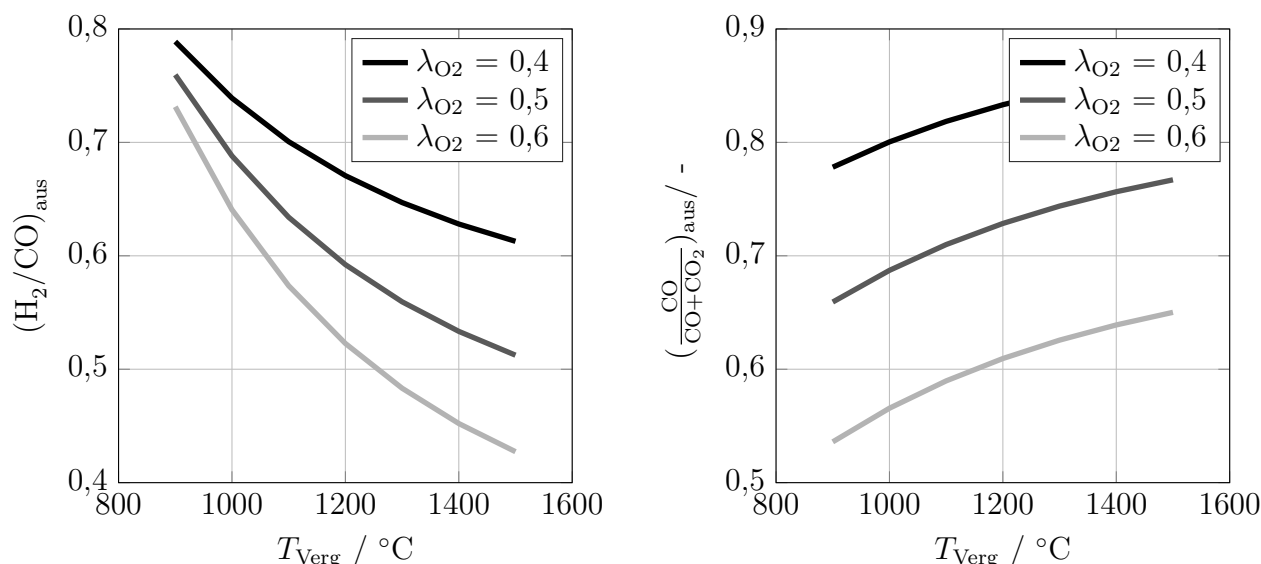


Abb. 4.3: Zusammensetzung des Synthesegases aus Gleichgewichtsberechnung am Austritt des Flugstromvergasers, (H_2/CO)-Verhältnis (links) und CO-Stoffmengenanteil bezogen auf Kohlenstoff (rechts), Annahmen in Tabelle 4.1

steigender Temperatur und steigender Sauerstoffzahl. Höhere Sauerstoffzahlen führen jedoch zu einer niedrigeren kohlenstoffbezogenen CO-Ausbeute. Generell sind für den BtL-Prozess ohne H₂-Einbindung möglichst niedrige Sauerstoffzahlen anzustreben, da dadurch die CO₂-Bildung unterdrückt wird. Die H₂-Einbindung führt dann zu besonders großen Ausbeutesteigerungen, wenn die Vergasungstemperatur möglichst hoch ist, da durch die Verschiebung des Konvertierungsgleichgewichts zu CO und H₂O (d.h. niedrige (H_2/CO)-Verhältnisse) weniger CO₂ entsteht und der Mangel an H₂ durch die H₂-Einbindung ausgeglichen werden kann. Die höchsten kohlenstoffbezogenen Ausbeutesteigerungen durch die H₂-Einbindung ergeben sich bei sehr niedrigen (H_2/CO)-Verhältnissen, d.h. bei hohen Temperaturen und großen Sauerstoffzahlen. Für (H_2/CO) = 0,5 im Rohsynthesegas lässt sich die kohlenstoffbezogene Ausbeute durch H₂-Einbindung beispielsweise verdoppeln.

4.1.3 BtL-Prozess mit H₂-Einbindung und CO₂-Nutzung (erweiterter BtL-Prozess mit CO₂-Nutzung)

Es kann zusätzlich H₂ eingebunden werden, um das im Prozess entstehende CO₂ zu CO umzusetzen und so der FT-Synthese verfügbar zu machen. Auf diese Weise kann die kohlenstoffbezogene Ausbeute weiter erhöht werden.

Abbildung 4.4 zeigt die Bilanzierung der H₂-Einbindung in den BtL-Prozess mit zusätzlicher CO₂-Nutzung.

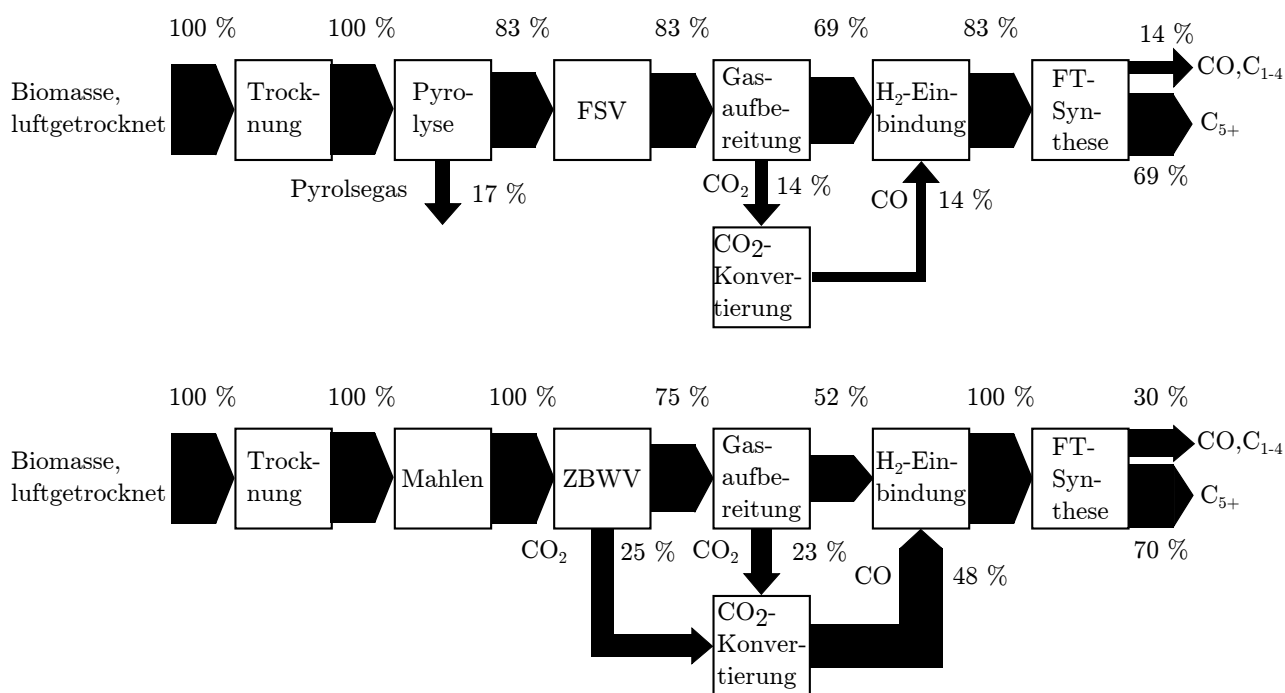


Abb. 4.4: Kohlenstoffströme im BtL-Prozess mit Pyrolyse, Flugstromvergasung (FSV, oben) bzw. mit Zweibett-Wirbelschichtvergasung (ZBWV, unten) mit Einbindung elektrolytisch erzeugten Wasserstoffs und Nutzung des erzeugten Kohlenstoffdioxids, normiert auf den Kohlenstoffstrom im eintretenden Biomassestrom, Annahmen siehe Tabelle 4.1

Wie bereits in Kapitel 3.3 dargestellt, ist nach der CO₂-Abtrennung aus dem Synthesegas (Flugstromvergaser) bzw. aus dem Rauch- und Synthesegas (Zweibett-Wirbelschichtvergaser) eine CO₂-Konvertierung nötig, bei dem CO₂ mit H₂ zu CO und H₂O umgesetzt wird (siehe Gleichung 3.11). Wegen der Endothermie der Reaktion und der ungünstigen Lage des thermodynamischen Gleichgewichts bezüglich der CO-Ausbeute bzw. der Koks- und CH₄-Bildung muss die CO₂-Konvertierung bei sehr hohen Temperaturen (> 900 °C) durchgeführt werden. Allgemein kann der CO₂-Umsatz bzw. die CO-Ausbeute durch eine Erhöhung des H₂-Anteils am Eintritt des CO₂-Konvertierungsreaktors und die Rückführung der Edukte gesteigert werden. Für die Bilanzierung wurde vereinfachend angenommen, dass das CO₂ vollständig zu CO umgesetzt werden kann. Die berechnete C₅₊-Ausbeute stellt dementsprechend das Optimum dar.

Die Ausbeute des flüssigen Produktes lässt sich für beide Vergasungsverfahren erheblich steigern. Besonders im Falle der Zweibett-Wirbelschichtvergasung fällt viel CO₂ an, welches

durch die Konvertierung zu CO in der FT-Synthese zur Verfügung steht. Es ergeben sich kohlenstoffbezogene C₅₊-Ausbeuten von 70 %. Im Falle der Flugstromvergasung ergibt sich mit 69 % eine ähnliche kohlenstoffbezogene Produktausbeute. Kohlenstoff geht im Falle der Flugstromvergasung als Pyrolysegas (durch die Pyrolyse) verloren. Im Falle der Zweibett-Wirbelschichtvergasung tritt der Kohlenstoffverlust während der Vergasung auf, bei der CH₄ und höhere KWSt gebildet werden. Diese Komponenten stehen anschließend nicht mehr für die FT-Synthese zur Verfügung.

4.1.4 Vergleich der BtL-Prozesse

In Tabelle 4.2 sind die Ergebnisse der Bilanzierung der in diesem Kapitel betrachteten Prozessvarianten aufgeführt. Für den Basisfall, d.h. ohne H₂-Einbindung, ergeben sich koh-

Tab. 4.2: Ergebnisse der Bilanzierung des BtL-Prozesses mit/ohne H₂-Einbindung (m. H₂/o. H₂) und mit/ohne CO₂-Nutzung (m./o. CO₂) für unterschiedliche Vergasungsverfahren, ZBWV: Zweibett-Wirbelschichtvergasung, FSV: Flugstromvergasung

Vergasung			kohlenstoffbez. Ausbeute / %	H ₂ -Bedarf bez. auf C ₅₊ / kg kg ⁻¹
FSV	m. H ₂ -Einb.	m. CO ₂ -Nutz.	69	0,28
	m. H ₂ -Einb.	o. CO ₂ -Nutz.	57	0,23
	o. H ₂ -Einb.	o. CO ₂ -Nutz.	32	-
ZBWV	m. H ₂ -Einb.	m. CO ₂ -Nutz.	70	0,28
	m. H ₂ -Einb.	o. CO ₂ -Nutz.	31	0,12
	o. H ₂ -Einb.	o. CO ₂ -Nutz.	24	-

lenstoffbezogene C₅₊-Ausbeuten von 32 % (Flugstromvergasung) bzw. 24 % (Zweibett-Wirbelschichtvergasung). Beim Prozess mit Flugstromvergasung geht Kohlenstoff durch die Pyrolyse als Pyrolysegas und als CO₂ verloren. CO₂ wird einerseits während der Vergasung gebildet (14 % des Gesamtkohlenstoffes), der größere Anteil wird allerdings im Zuge der Einstellung des (H₂/CO)-Verhältnisses in der CO-Konvertierung erzeugt (30% des Gesamtkohlenstoffes). Für den Prozess mit Zweibett-Wirbelschichtvergasung wird insgesamt mehr CO₂ gebildet. Während der Vergasung wird 25 % des Kohlenstoffes zu CO₂ umgesetzt. Um das (H₂/CO)-Verhältnis einzustellen, entsteht weiteres CO₂ (31 % des Gesamtkohlenstoffes). Außerdem werden während der Vergasung CH₄ und kurzkettenige KWSt gebildet, die in der FT-Synthese nicht mehr zu langkettigen KWSt umgesetzt werden können.

Durch die Einbindung von H₂ lässt sich die kohlenstoffbezogene Ausbeute (C₅₊) für beide Vergasungsvarianten erhöhen. Für den Prozess mit Flugstromvergasung ergibt sich allerdings ein weitaus höheres Potential, da durch das niedrige (H₂/CO)-Verhältnis im Synthesegas viel H₂ eingebunden werden kann und damit die Ausbeutesteigerung größer ausfällt. Es lässt sich 57 % des Kohlenstoffes in der Biomasse zu flüssigen KWSt umsetzen. Für den Prozess mit Zweibett-Wirbelschicht erhöht sich die kohlenstoffbezogene Ausbeute auf 31 %.

Wird außerdem das während der Vergasung erzeugte CO₂ genutzt, können kohlenstoffbezogene Ausbeuten von 70 % (Zweibett-Wirbelschichtvergasung) bzw. 69 % (Flugstromvergasung)

erreicht werden. Der geringe Unterschied zwischen beiden Vergasungsverfahren erklärt sich durch den ähnlich großen Kohlenstoffverlust von 17 % des Gesamtkohlenstoffs durch das Pyrolysegas (Flugstromvergasung) bzw. 15 % des Gesamtkohlenstoffs durch das, während der Vergasungsreaktion gebildete, CH₄ (Zweibett-Wirbelschichtvergasung). Die erreichbaren Ausbeuten für den Fall der CO₂-Konvertierung stellen allerdings theoretische Maxima dar. Für die CO₂-Konvertierung muss thermische Energie aufgrund der ungünstigen Lage des thermodynamischen Gleichgewichts auf einem hohen Temperaturniveau (> 900 °C) eingekoppelt werden. Außerdem existieren zum derzeitigen Zeitpunkt keine großtechnischen Reaktoren für die CO₂-Konvertierung. Aus diesem Grund wird die CO₂-Nutzung bei der Abschätzung der Produkterzeugungskosten des BtL-Prozesses mit und ohne H₂-Einbindung (Kapitel 4.2) nicht explizit betrachtet.

4.2 Abschätzung der Produkterzeugungskosten des BtL-Prozesses mit und ohne H₂-Einbindung

Der BtL-Prozess mit Flugstromvergasung ist dem BtL-Prozess mit Zweibett-Wirbelschichtvergasung aufgrund der höheren Produktausbeute mit und ohne H₂-Einbindung überlegen (Kapitel 4.1), wenn auf die CO₂-Nutzung verzichtet wird. Daher wird die Bestimmung der Erzeugungskosten für synthetische KWSt auf Basis des Prozesses mit Flugstromvergasung durchgeführt. Vor dem Hintergrund, dass es zum jetzigen Zeitpunkt für die zu untersuchenden Verfahren keine großtechnischen Anlagen gibt, wird die Betrachtung auf Basis einer einfachen ökonomischen Abschätzung, der sog. Faktormethode, durchgeführt.

4.2.1 Methode zur Abschätzung der Produkterzeugungskosten

Eine Beschreibung der Faktormethode findet sich in der Veröffentlichung von Schaub et al. (2011). Tabelle 4.3 gibt einen Überblick über die Vorgehensweise.

Zur Berechnung der Produkterzeugungskosten wird die Investition I für den BtL-Prozess benötigt. Eine ausführliche Betrachtung mit mehreren Prozesskonfigurationen für den BtL-Prozess mit Pyrolyse und Flugstromvergasung ohne die Einbindung von H₂ wurde von Trippe (2013) durchgeführt. Daneben gibt es in der Veröffentlichung von Schaub et al. (2011) Angaben zur Investition für den BtL-Prozess ohne H₂-Einbindung.

Weiterhin wird der chemische Wirkungsgrad der Umwandlung des Rohstoffes in das Zielprodukt η_{chem} (Gleichung 4.1) und die Anlagenauslastung benötigt. Der Produktenergiestrom ist entweder in den genannten Quellen gegeben oder kann aus der installierten Leistung (bezogen auf die eingesetzte lig. Biomasse), dem chemischen Wirkungsgrad und der Anlagenauslastung berechnet werden. Die Ergebnisse der Literaturlauswertung und alle verwendeten Daten zur Berechnung der Produkterzeugungskosten befinden sich in Tabelle A.1.

$$\eta_{\text{chem}} = \frac{F_{\text{m,Prod}} \cdot \mathcal{H}_{\text{i,Prod}}}{F_{\text{m,Roh}} \cdot \mathcal{H}_{\text{i,Roh}}} = \frac{F_{\text{Q,Prod}}}{F_{\text{Q,Roh}}} \quad (4.1)$$

Tab. 4.3: Darstellung der Faktormethode zur Abschätzung der Produkterzeugungskosten, siehe auch Schaub et al. (2011)

	Bezeichnung	Größe / Berechnung	Einheit
benötigte Angaben	Investition	I	€
	Produktenergiestrom	$F_{Q,Prod}$	GJ a ⁻¹
	chem. Wirkungsgrad	η_{chem}	-
	Rohstoffpreise	k_{Roh}	€/ GJ ⁻¹
	Faktor	\mathcal{F}	a ⁻¹
Berechnung nach Faktormethode	jährliche investitions- und verbrauchsbh. Kosten	$k_{I\&V} = \frac{I \cdot \mathcal{F}}{F_{Q,Prod}}$	€ GJ ⁻¹
	produktspez. Rohstoffpreise	$k_{Roh,spez} = \eta_{chem}^{-1} \cdot k_{Roh}$	€ GJ ⁻¹
	Produkterzeugungskosten	$k_{Prod} = k_{I\&V} + k_{Roh,spez}$	€ GJ ⁻¹

Der chemische Wirkungsgrad ist in der zitierten Literatur für den BtL-Prozess ohne H₂-Einbindung angegeben. Darauf aufbauend erfolgt die Berechnung des chemischen Wirkungsgrades für den BtL-Prozess mit H₂-Einbindung mit Hilfe der im Rahmen der Stoffbilanzierung (Kapitel 4.1) berechneten Ausbeutesteigerung. Die auf den Energiestrom des Produktes bezogenen investitions- und verbrauchsbhängigen Kosten (außer Rohstoffpreise) werden pauschal mit dem Faktor \mathcal{F} berücksichtigt. Der Zahlenwert dieses Faktors basiert auf Erfahrungen aus dem Großanlagenbau und wird in der Veröffentlichung von Schaub et al. (2011) mit 0,2 angenommen. Die Berechnung des Faktors \mathcal{F} aus den detailliert abgeleiteten Investitionen und Betriebskosten in der Arbeit von Trippe (2013) zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem angegebenen Erfahrungswert (siehe Tabelle A.1). Die auf den Energieinhalt des Produktes bezogenen Rohstoffpreise werden mit Hilfe des chemischen Wirkungsgrades aus den Rohstoffpreisen berechnet. Die Produkterzeugungskosten können auf diese Weise als Gerade über den Rohstoffpreisen aufgetragen werden. Wobei der y-Achsenabschnitt die spezifische investitions- und verbrauchsbhängigen Kosten darstellt und sich der reziproke chemische Wirkungsgrad als Geradensteigung ergibt.

4.2.2 Ergebnisse der Abschätzung der Produkterzeugungskosten

In Abbildung 4.5 sind die Produkterzeugungsggeraden für zwei Fälle ohne H₂-Einbindung („konservativ“ und „zukünftig“) dargestellt. Diese wurden als Fallstudien in Anlehnung an die Literatur festgelegt. Die durchgezogenen Linien beschreiben die Produkterzeugungskosten des BtL-Prozesses mit H₂-Einbindung, die auf den Annahmen eines „zukünftigen“ BtL-Prozesses basieren. Dabei wird angenommen, dass der Wasserstoff zugekauft werden muss. Die angenommenen Wasserstoffkosten wurden mit Hilfe der Faktormethode basierend auf Literaturstudien (Schaub (2013), Smolinka et al. (2011) und Müller-Syring et al. (2013)) abgeschätzt. Es wurde eine Spanne für die H₂-Erzeugungskosten von 3,9 - 32,4 € GJ⁻¹ für eine Strompreisspanne von 0 - 13,7 € GJ⁻¹ ($\hat{=}$ 0 - 50 € MWh⁻¹) berechnet. Dabei ist in den Literaturquellen stellenweise eine Teilauslastung der Elektrolyse berücksichtigt worden, sodass sich eine Teilauslastung

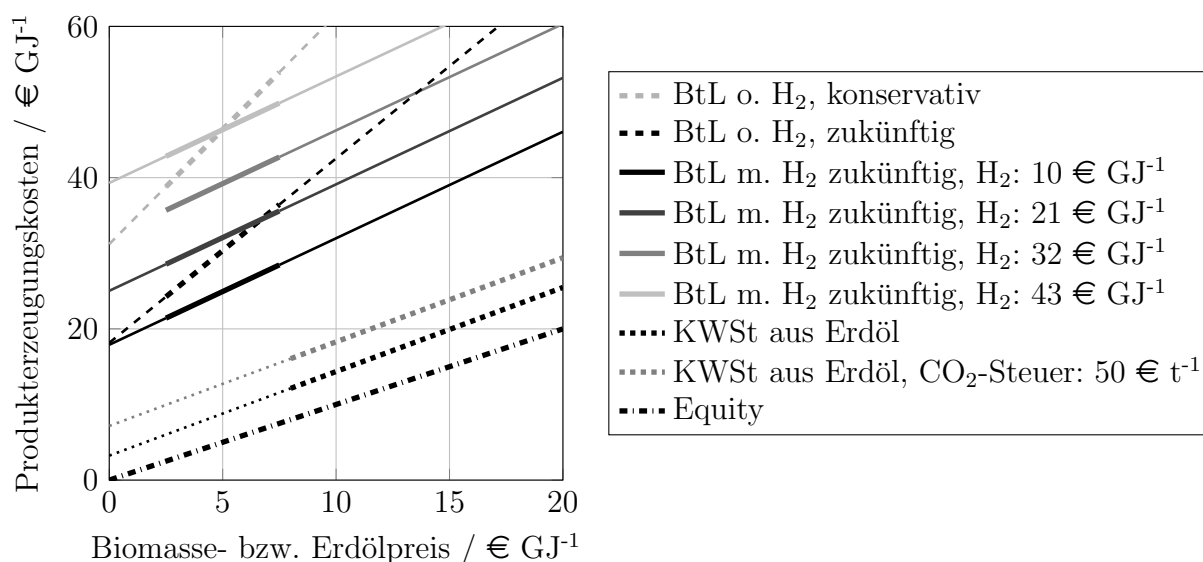


Abb. 4.5: Spezifische Erzeugungskosten flüssiger Energieträger aus Erdöl (.....), für den BtL-Prozess (---) bzw. den BtL-Prozess mit H₂-Einbindung (—) mit unterschiedlichen spezifischen Kosten für H₂, Annahmen und Zahlenwerte in Tabelle A.1 und Tabelle A.2, Annahmen für die Erzeugung aus Erdöl siehe Schaub et al. (2011): $\eta_{\text{chem}} = 0,9$, $I = 10$ Mrd. €, aktuelle Rohstoffpreise zur Orientierung (hervorgehoben): lig. Biomasse 2,5 - 7,5 €/GJ⁻¹ (45 - 135 €/t⁻¹, trocken) (Haarlemmer et al. 2014), Erdöl: 8 - 20 €/GJ⁻¹ (50 - 120 €/bbl⁻¹)

ebenfalls in den abgeschätzten H₂-Kosten widerspiegelt. Alle Annahmen zur Berechnung der H₂-Erzeugungskosten sind in Kapitel A in Tabelle A.2 dargestellt. In Tabelle 4.4 sind weitere aus der Literatur ermittelte Kosten für die H₂-Erzeugung mittels H₂O-Elektrolyse aufgeführt. Im Vergleich zu den Literaturdaten stellen die in Tabelle A.2 dargestellten und der

Tab. 4.4: Kosten für elektrolytisch erzeugten Wasserstoff, Literaturdaten

Quelle	H ₂ -Erzeugungskosten	Bemerkung
Mueller-Langer et al. (2007)	50 €/GJ ⁻¹	dezentrale mit Windenergie betriebene alkalische Elektrolyse
Lemus et al. (2010)	34 - 74,2 \$ GJ ⁻¹ 25 \$ GJ ⁻¹	netzgekoppelt - isoliert zukünftig
Felgenhauer et al. (2015)	42 - 50 \$ GJ ⁻¹ 42 - 62 \$ GJ ⁻¹	jeweils aus Windenergie alkalische Elektrolyse saure Elektrolyse 9 % - 22 % höhere Kosten bei 50 % Auslastung

Abbildung 4.5 zugrundeliegenden H₂-Erzeugungskosten relativ optimistische Werte dar und beschreiben ein zukünftiges Szenario. Anzumerken ist, dass die Kosten der für die Nutzung von elektrischer Energie aus regenerativen Quellen notwendigen H₂-Speicherung in den zitierten Studien nicht explizit berücksichtigt werden. Eine H₂-Zwischenspeicherung wird für den Prozess mit H₂-Einbindung höchstwahrscheinlich notwendig sein. Die spezifischen Speicherkosten sind dabei von der Art und Größe des stationären Speichersystems (z.B. Kavernenspeicher,

Behälterspeicher) und von den Kompressions- bzw. Verflüssigungskosten abhängig, die mit dem entsprechenden Lade- und Entladezyklus verknüpft sind (Altmann et al. 2004). Eine aussagekräftige ökonomische Betrachtung der Speicherkosten kann daher nur für den speziellen Anwendungsfall (geographische Lage, Stromerzeugungsmuster, Flexibilität der Synthesegaserzeugung und Synthese) mit einer darauf angepassten Regelungsstrategie vorgenommen werden. Für den Vergleich des BtL-Prozesses mit und ohne H₂-Einbindung werden vereinfachend Speicherkosten von 10 € GJ⁻¹ zu den H₂-Erzeugungskosten addiert (angelehnt an Lemus et al. (2010), die pauschale Speicherkosten von 10 \$ GJ⁻¹ angeben). Eine Abschätzung der H₂-Speicherinvestition findet sich in Kapitel A.

Mit Berücksichtigung der Speicherkosten liegen die Produkterzeugungskosten für den BtL-Prozess mit H₂-Einbindung für die höchsten angenommenen H₂-Kosten im Bereich der „konservativen“ Produkterzeugungskostenschätzung des BtL-Basisfalls. Die H₂-Kosten zeigen generell einen starken Einfluss auf die Produkterzeugungskosten. Daher kann die H₂-Einbindung mit dem zukünftigen Basisfall ab H₂-Kosten von 21 € GJ⁻¹ bei hohen Rohstoffpreisen, aufgrund des höheren chemischen Wirkungsgrades, konkurrieren. Für den Grenzfall, dass nur Speicherkosten anfallen und der Wasserstoff kostenlos zur Verfügung steht, sind die Produkterzeugungskosten deutlich niedriger als für den zukünftigen BtL-Basisfall. Zum Vergleich sind die Produkterzeugungskosten für die Erzeugung flüssiger KWSt aus Erdöl in einer Kraftstoffraffinerie gezeigt. Durch die niedrige spezifische Investition und den hohen chemischen Wirkungsgrad sind die Produkterzeugungskosten im Vergleich zum aufwendigeren BtL-Prozess mit und ohne H₂-Einbindung auch bei Zugrundelegung der höheren Rohstoffpreise deutlich niedriger.

Generell wird die Erzeugung flüssiger KWSt über den BtL-Prozess zukünftig nur wettbewerbsfähig gegenüber der weiteren Nutzung von Erdöl sein, wenn geeignete Mechanismen zur Einpreisung von Umweltauswirkungen der Brennstoffnutzung eingeführt werden (z.B. Steuer auf fossile CO₂-Emissionen) oder die Rohölpreise sehr stark steigen. Nimmt man Erdölpreise von 20 € GJ⁻¹ (≈ 120 € bbl⁻¹) an und geht davon aus, dass die Erzeugung flüssiger Energieträger über den BtL-Prozess zukünftig etwa 30 € GJ⁻¹ beträgt, ergibt sich eine notwendige Steuer auf fossiles CO₂ von etwa 50 € t⁻¹, damit der BtL-Prozess konkurrenzfähig sein kann. Die Entscheidung zwischen den Verfahrensvarianten des BtL-Prozesses mit und ohne H₂-Einbindung wird maßgeblich von der Entwicklung der Preise für lignocellulosehaltige Biomasse und der H₂-Erzeugungskosten abhängen. Lignocellulosehaltige Biomasse wird in einem zukünftigen Szenario mit stark begrenzten fossilen CO₂-Emissionen auch durch die chemische Industrie verstärkt als Rohstoff beansprucht werden, was sich auf die Rohstoffpreise auswirken wird. In einem solchen Szenario könnte sich die Ausbeutesteigerung durch die Einbindung von H₂ vorteilhaft auf die Produkterzeugungskosten auswirken. Die zukünftige Entwicklung der H₂-Kosten wird von der Entwicklung der Elektrollysetechnik und vom zukünftigen Strompreis bestimmt. Daneben werden die H₂-Kosten durch die notwendige Speicherung erheblich beeinflusst. Die Reduzierung der notwendigen Speicherkapazität (Investition) und die Minimierung der notwendigen Be- und Entladungsvorgänge (Betriebskosten) durch eine flexible Synthese bzw. Synthesegaserzeugung und FT-Synthese führen demnach zu niedrigeren Produkterzeugungskosten.

4.3 Flexibilisierung des BtL-Prozesses mit H₂-Einbindung

4.3.1 Untersuchtes System und mathematisches Modell

Bei der Modellierung des BtL-Prozesses mit H₂-Einbindung soll der Zusammenhang zwischen dem Flexibilitätsgrad FG (Gleichung 4.2) des Synthesereaktors bzw. der Synthesegaserzeugung und dem benötigten H₂-Speichervolumen gezeigt werden.

$$FG = \frac{F_{m,max} - F_{m,min}}{F_{m,max}} \quad (4.2)$$

Abbildung 4.6 zeigt das zugrundeliegende Grundfließbild.

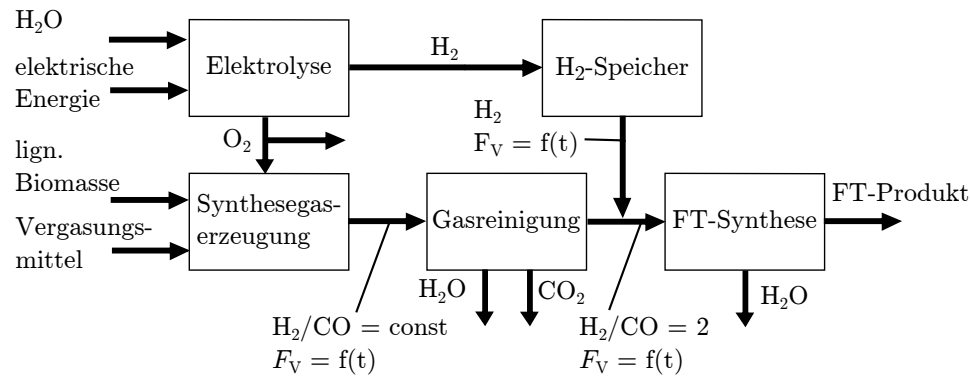


Abb. 4.6: Vereinfachtes Grundfließbild der H₂-Einbindung in den BtL-Prozess mit konstantem (H_2/CO)-Verhältnis am Synthesereaktoreintritt

Innerhalb der Modellierung wird das Gesamtsystem aus Windpark (in Abbildung 4.6 nur indirekt als eintretende elektrische Energie dargestellt), Elektrolyse, H₂-Speicher, Synthesegaserzeugung (Pyrolyse und Flugstromvergaser) und FT-Synthesereaktor vereinfacht betrachtet. Es wird hier davon ausgegangen, dass sich alle Prozesssteile bis auf den H₂-Druckspeicher quasi-stationär verhalten, d.h. sich sehr schnell an veränderte Betriebsparameter anpassen. Die weiteren Modellannahmen sind in Tabelle 4.5 dargestellt.

Synthesegaserzeugung

Um die Ergebnisse der Modellierung bei unterschiedlichen Flexibilitätsgraden miteinander vergleichbar zu machen, wurde für alle untersuchten Fälle der mittlere Biomassestrom und damit der mittlere Synthesegasstrom konstant gehalten. Folglich ändert sich der maximale bzw. minimale Biomassestrom durch Variation des Reaktorflexibilitätsgrades, wenn die Vergaser- und FT-Reaktorflexibilität über ein konstantes (H_2/CO)-Verhältnis ($(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 2$) aneinander gekoppelt sind. Aus der Definition des Flexibilitätsgrades FG ergibt sich Gleichung 4.3. Der mittlere Biomassestrom $\overline{F_{m,BM}}$ ist über Gleichung 4.4 definiert. Aus den beiden Gleichungen können die Gleichungen 4.5 und 4.6 zur Berechnung des maximalen

Tab. 4.5: Annahmen für die Modellierung des BtL-Verfahrens mit H₂-Einbindung und Speicherdruckregelung zur Bestimmung der H₂-Speichergröße und der benötigten Katalysatormasse

	Betriebsparameter	Annahmen/Anmerkungen
Windpark	$\Delta t_{\text{Betrieb}} = 2 \cdot 28 \text{ d}$	Realdaten aus Windpark, siehe Abbildung A.1, zweimal das Minutenmittel vom 18.05. - 14.06.2011 hintereinandergeschaltet
Windvorhersage	$\Delta t_{\text{WVS}} = 0 - 48 \text{ h}$ (variabel)	Anpassung des Soll drucks im Speicher entsprechend bevorstehender H ₂ -Produktion
Elektrolyse	$\eta_{\text{chem}}^* = 0,8$, (Smolinka et al. 2011)	Elektrolyse folgt unmittelbar dem Stromangebot (quasi-stationäre Betrachtung) und ist auf die maximale Windparkleistung ausgelegt
H ₂ -Druckspeicher	$T_{\text{Sp}} = 20 \text{ °C}$, $p_{\text{max}} = 20 \text{ MPa}$, $p_{\text{min}} = 1 \text{ MPa}$, $p_{\text{Sp},0} = 10 \text{ MPa}$	ideales Gasgesetz
Druckregelung	$\kappa_p = -0,01$, $p_{\text{soll},0} = 10 \text{ MPa}$	Windvorhersage beeinflusst p_{soll} (Gl. 4.9), $F_{\text{n,H}_2,\text{Soll}}$ (Stellgröße) durch Lastbereich des Reaktors beschränkt, $\left(\frac{dF_{\text{n,H}_2,\text{Soll}}}{dt}\right)_{\text{max}}$ durch Vergaserflexibilität beschränkt
Flugstromvergaser	Zusammensetzung Synthesegas (Annahmen siehe Tabelle 4.1): $y_{\text{H}_2} = 0,30$, $y_{\text{CO}} = 0,45$, $y_{\text{CO}_2} = 0,9$, $y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,16$, $\frac{dF_{\text{m,BM}}}{dt} = F_{\text{m,BM,max}} \cdot 5 \text{ \% min}^{-1}$	Synthesegaszusammensetzung unabhängig vom Lastfall, ideale Abtrennung CO ₂ und H ₂ O, Vergaser erreicht mindestens den Flexibilitätgrad des Synthesereaktors
Synthesereaktor	$T_{\text{R}} = 210 \text{ °C}$, $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R,ein}} = 2$, $X_{\text{CO,pp,min}} = X_{\text{CO,ges,min}} = 95 \text{ \%}$	keine Eduktrückführung, idealrückvermischt, Kinetik nach Yates et al. (1991), kinetische Parameter siehe Edzang (2015)

bzw. minimalen Biomassestrom abgeleitet werden.

$$F_{m,BM,min} = (1 - FG) \cdot F_{m,BM,max} \quad (4.3)$$

$$\overline{F_{m,BM}} = \frac{F_{m,BM,max} + F_{m,BM,min}}{2} \quad (4.4)$$

$$F_{m,BM,max} = \frac{\overline{F_{m,BM}}}{1 - \frac{FG}{2}} \quad (4.5)$$

$$F_{m,BM,min} = \frac{\overline{F_{m,BM}}}{1 - \frac{FG}{2}} \cdot (1 - FG) \quad (4.6)$$

H₂-Druckspeicher

Der H₂-Druckspeicher wird über die in Gleichung 4.7 dargestellte Bilanz beschrieben. Dabei ist der eintretende H₂-Stoffstrom $F_{n,H2,El}$ durch das angenommene Windprofil und den Wirkungsgrad des Elektrolyseurs vorgegeben. Der austretende H₂-Stoffstrom $F_{n,H2,Soll}$ wird über einen p-Regler aus dem Druckunterschied zwischen Solldruck und Speicherdruck nach Gleichung 4.8 festgelegt. Dabei ist $F_{n,H2,Soll}$ durch den Flexibilitätsgrad des Reaktors und die Laständerungsrate $\frac{dF_{n,H2,Soll}}{dt}$ indirekt durch die angenommene maximale Laständerungsrate des Vergasers beschränkt, wenn Vergaser und Reaktor durch ein konstantes (H_2/CO)-Verhältnis ($(H_2/CO)_{R,ein} = 2$) aneinander gekoppelt sind.

$$\frac{dp_{Sp}}{dt} = (F_{n,H2,El}(t) - F_{n,H2,Soll}(t)) \cdot \frac{R \cdot T_{Sp}}{V_{Sp}} \quad (4.7)$$

$$F_{n,H2,Soll} = \kappa_p \cdot \Delta p_e \cdot \frac{V_{Sp}}{R \cdot T_{Sp}} \quad (4.8)$$

Der zur Anwendung kommende Regelkreis ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

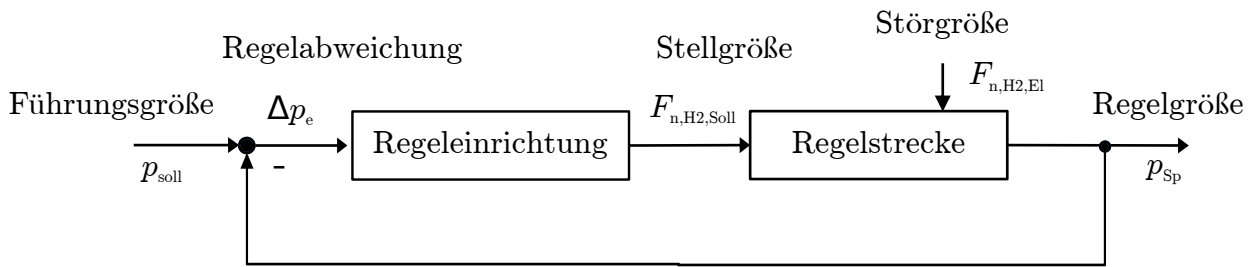


Abb. 4.7: Darstellung des Regelkreises für die Druckregelung des H₂-Speichers

Um zu untersuchen, ob das Volumen des Wasserstoffspeichers durch Berücksichtigung einer „perfekten“ Windvorhersage kleiner gewählt werden kann, wird der Solldruck p_{soll} innerhalb des mathematischen Modells entsprechend Gleichung 4.9 ständig an das Windprofil der nächsten Zeitperiode Δt_{WVS} angepasst und stellt demnach keine statische Größe dar.

$$p_{soll} = p_{soll,0} + \left(\int_t^{t+\Delta t_{WVS}} F_{n,H2,El}(t) dt - \overline{F_{n,H2,Soll}} \cdot \Delta t_{WVS} \right) \cdot \frac{R \cdot T_{Sp}}{V_{Sp}} \quad (4.9)$$

Synthesereaktor

Die erforderliche Masse des Katalysators im Synthesereaktor, gleichbedeutend mit der erforderlichen

derlichen Reaktorgröße, berechnet sich über Gleichung 4.10 (ideale Rückvermischung ohne Stofftransportlimitierung). Dabei wird vorgegeben, dass der Mindestumsatz bei der maximalen Last, d.h. beim maximalen Synthesegasstrom, erreicht werden muss. Für geringere Synthesegasströme ergeben sich größere Umsätze, sodass das Umsatzkriterium stets erfüllt wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit r_{FT} ist auf die Katalysatormasse bezogen und kann nach Gleichung 4.11 für $(H_2/CO)_{\text{R,ein}} = 2$ direkt aus dem Umsatz und dem Gesamtdruck p_{ges} berechnet werden, wenn angenommen wird, dass nur CO, H₂ und H₂O gasförmig im Reaktor vorliegen.

$$m_{\text{Kat}} = \frac{X_{\text{CO,pp,min}}}{r_{\text{FT}}} \cdot F_{\text{n,ein,CO,max}} \quad (4.10)$$

$$r_{\text{FT}} = k_{\text{FT}} \cdot \frac{y_{\text{H}_2} \cdot y_{\text{CO}} \cdot p_{\text{ges}}^2}{(1 + a_{\text{FT}} \cdot y_{\text{CO}} \cdot p_{\text{ges}})^2} = k_{\text{FT}} \cdot \frac{\frac{1-X_{\text{CO}}}{3/2-X_{\text{CO}}} \cdot \frac{1-X_{\text{CO}}}{1-2/3 \cdot X_{\text{CO}}} \cdot p_{\text{ges}}^2}{\left(1 + a_{\text{FT}} \cdot \frac{1-X_{\text{CO}}}{1-2/3 \cdot X_{\text{CO}}} \cdot p_{\text{ges}}\right)^2} \quad (4.11)$$

4.3.2 Zusammenhang zwischen Flexibilitätsgrad und H₂-Speichergröße

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse basieren auf dem in Kapitel 4.3.1 vorgestellten mathematischen Modell des BtL-Prozesses mit H₂-Einbindung und dem in Abbildung 4.6 dargestellten vereinfachten Grundfließbild. Es wird angenommen, dass das (H_2/CO) -Verhältnis am Eintritt des Reaktors konstant bei $(H_2/CO)_{\text{R,ein}} = 2$ gehalten wird. Dadurch sind die Vergaser- und Synthesereaktorlast aneinander gekoppelt und müssen dementsprechend denselben Flexibilitätsgrad aufweisen.

Es wird vereinfachend davon ausgegangen, dass keine Eduktrückführung notwendig ist, da die Katalysatormasse auf einen Umsatz bei einmaligen Reaktordurchlauf (per-pass-Umsatz) von 95 % ausgelegt werden kann. Die Katalysatormasse steht hier stellvertretend für den Aufwand (Investition und/oder Betriebskosten), der betrieben werden muss, um den Synthesereaktor (und den Vergaser) flexibel betreiben zu können.

In Abbildung 4.8 ist die relative Speichergröße und Katalysatormasse in Abhängigkeit des Flexibilitätsgrades (Gleichung 4.2) des Synthesereaktors für diesen Fall gezeigt. Dabei ist das berechnete Speichervolumen bzw. die berechnete Katalysatormasse auf das notwendige Speichervolumen bzw. die notwendige Katalysatormasse bei stationärem Betrieb bezogen. Die dargestellten Ergebnisse gelten nur für das hier zugrunde gelegte Windprofil mit starken kurzzeitigen und langzeitigen Leistungsschwankungen (Abbildung A.1) und sind daher als exemplarisch anzusehen.

Grundsätzlich lässt sich das Speichervolumen durch die Flexibilisierung des Synthesereaktors verringern. Allerdings ist festzustellen, dass im betrachteten Fall erst Flexibilitätsgrade ab $FG = 0,5$ zu einer deutlichen Verringerung des Speichervolumens im Vergleich zur stationären Auslegung führen. Des Weiteren kann eine Windvorhersage das notwendige Speichervolumen reduzieren. Besonders deutlich wird dies ab mittleren Flexibilitätsgraden ($FG > 0,25$). Im Falle einer sehr flexiblen Synthese ($FG = 0,9$) und einer Windvorhersage, die zuverlässig die Winddaten der nächsten 48 h voraussagt, ließe sich für das angenommene Windprofil die Speichergröße auf ca. 33 % verringern. Der Reaktor müsste für diesen Fall die 1,8-fache Katalysatormasse aufweisen. Bei höheren Flexibilitätsgraden zeigt sich, dass eine weitreichende Windvorhersage mit der einfachen Solldruckregelung keine Vorteile bzgl. des benötigten Spei-

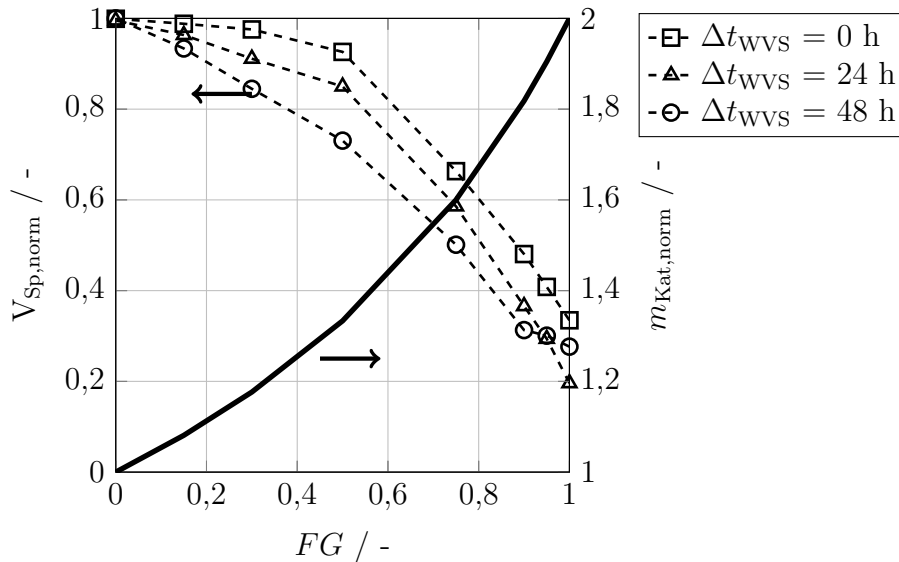


Abb. 4.8: Berechnete MindestspeichergroÙe bzw. Katalysatormasse normiert auf die SpeichergroÙe und die Katalysatormasse für den stationären Reaktorbetrieb ($FG = 0$) in Abhängigkeit vom Flexibilitätsgrad des Reaktors zur Erfüllung des Mindestumsatzes $X_{CO,ges} = X_{CO,pp} = 95\%$ für verschieden weitreichende Windvorhersagen, berechnet mit dem mathematischen Modell des BtL-Prozesses, weitere Annahmen siehe Tabelle 4.5

chervolumens bringt. Bei hohen Flexibilitätsgraden ist der Speicher bereits so klein, dass starke kurzfristige Änderungen des produzierten Wasserstoffs zu einer Überschreitung des maximalen bzw. Unterschreitung des minimalen Speicherdrucks führen können. Werden nun relativ große Zeitspannen im Rahmen der Windvorhersage betrachtet und der integral produzierte Wasserstoff für die Anpassung des Solldrucks herangezogen, können kurzfristige starke Anstiege des H₂-Stroms zum scheinbar paradoxen Verhalten führen, dass eine „bessere“ Windvorhersage (bei der angewandten Regelungsstrategie) eine Vergrößerung des benötigten Speichervolumens hervorruft.

Der Vergaser und der Reaktor können bei einem (theoretischen) Flexibilitätsgrad von $FG = 1$ auf eine Leistung von Null herunterfahren, allerdings deckt sich die jeweils maximale Leistung nicht mit der maximalen Leistung des Elektrolyseurs, die über die maximale elektrische Leistung des Windparks festgelegt ist. Daher wird selbst für den maximalen Flexibilitätsgrad von $FG = 1$ ein H₂-Speicher benötigt. Die Größe des H₂-Speichers hängt in diesem Fall nur noch vom zeitlichen Muster der zur Verfügung gestellten elektrischen Energie ab.

Ob eine Flexibilisierung des Prozesses wirtschaftlich gegenüber dem stationären Betrieb ist, hängt daher stark vom zeitlichen Muster des zur Verfügung stehenden Stromprofils, von der H₂-Speicherung und vom Aufwand, der betrieben werden muss, um den Prozess zu flexibilisieren, ab. Die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit konzentrieren sich auf mögliche Flexibilisierungsoptionen und Limitierungen des flexiblen Betriebs des FT-Synthesereaktors.

4.3.3 Flexibilisierungsoptionen für die FT-Synthese innerhalb des BtL-Prozesses mit H₂-Einbindung

In Kapitel 4.3.2 wird der Zusammenhang zwischen der Flexibilisierung des Synthesereaktors und der notwendigen H₂-Speichergröße erläutert. Dabei wird die Katalysatormasse derart ausgelegt, dass bei maximaler Last (Lastspitzen) ein minimaler per-pass-Umsatz von 95 % erreicht wird. In diesem Kapitel wird gezeigt, welche Optionen zur Flexibilisierung des Reaktorbetriebs existieren, wenn eine Beschränkung des maximalen per-pass-Umsatzes besteht.

Die Beschränkung des maximalen per-pass-CO-Umsatzes tritt dann auf, wenn der Katalysator in Anwesenheit eines Produktes (oder mehrerer Produkte) deaktiviert. Für die FT-Synthese mit Co-Katalysator ist ein derartiges Verhalten in Anwesenheit von H₂O bekannt, z.B. bei stöchiometrischem (H_2/CO)-Verhältnis und hohem CO-Umsatz (Li et al. 2002).

Im Folgenden wird zwischen zwei Betriebsweisen der FT-Synthese unterschieden: (i) konstantes $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis (siehe Abbildung 4.6) und (ii) variables $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis (siehe Abbildung 4.9).

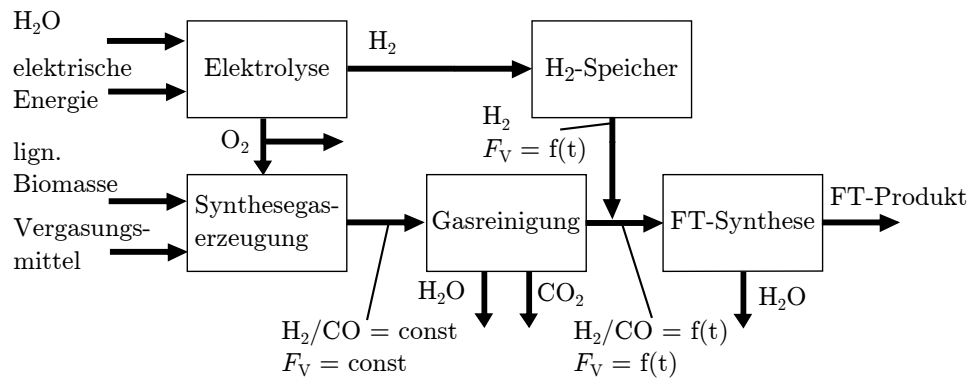


Abb. 4.9: Vereinfachtes Grundfließbild der H₂-Einbindung in den BtL-Prozess mit variablem (H_2/CO) -Verhältnis am Synthesereaktoreintritt

Flexibilisierungsoptionen bei konstantem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis

Bei konstantem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis und der Zielsetzung, die Ausbeute, bezogen auf den eingesetzten Kohlenstoff in der Biomasse, zu maximieren (vgl. Kapitel 4.1), muss H₂ stöchiometrisch zugegeben werden, um CO möglichst vollständig umzusetzen. In diesem Fall müssen der Vergaser und der Synthesereaktor den gleichen Flexibilitätsgrad aufweisen, da sie über das konstante $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis aneinander gekoppelt sind. Der im vorherigen Kapitel dargestellte Zusammenhang zwischen der Speichergröße und dem Flexibilitätsgrad ist auf diese Verfahrenskonfiguration bezogen.

Eine Entkoppelung von Vergaser- und Reaktorflexibilität, d.h. der stationäre Betrieb des Vergasers bei flexiblem Betrieb des Synthesereaktors und konstantem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis ist über einen zusätzlichen Verfahrensschritt, die CO-Konvertierung, möglich (siehe Abbildung 4.10). Allerdings sinkt dadurch die kohlenstoffbezogene Ausbeute des FT-Produkts. Die nötige Flexibilität des Synthesereaktors für eine derartige Verfahrenskonfiguration ist durch die konstante Grundlast des Vergasers begrenzt. Dabei steigt der nötige Flexibilitätsgrad des Synthesereaktors mit sinkendem (H_2/CO) -Verhältnis im Rohsynthesegas, wenn das

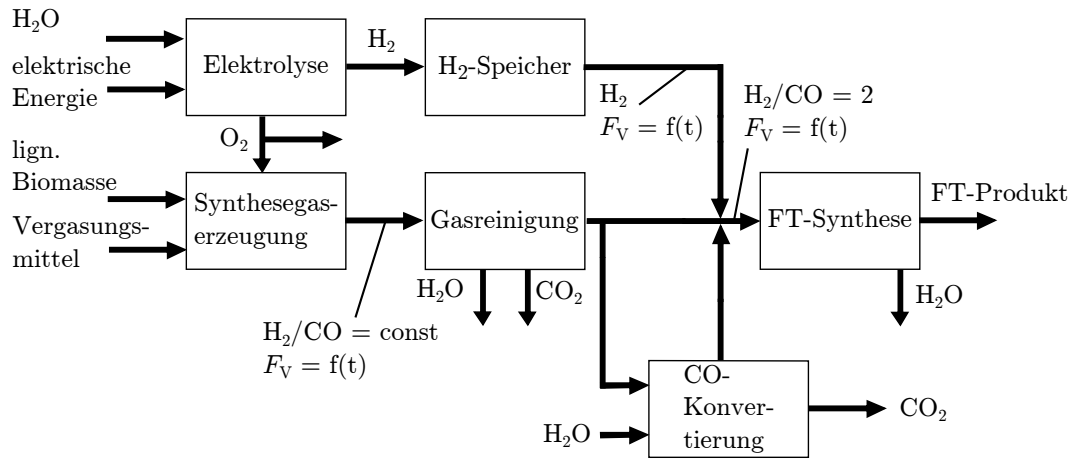


Abb. 4.10: Vereinfachtes Grundfließbild der H₂-Einbindung in den BtL-Prozess mit CO-Konvertierung und konstantem (H_2/CO)-Verhältnis am Synthesereaktoreintritt

H₂-Speichervolumen minimiert werden soll. Für ein Rohsynthesegas mit $(H_2/CO) = 1$ und $(H_2/CO)_{R,ein} = 2$ würde sich beispielsweise ein Reaktorflexibilitätsgrad von $FG = 0,33$ ergeben. Für ein sehr niedriges (H_2/CO) -Verhältnis im Rohsynthesegas von 0,5 ergibt sich ein Reaktorflexibilitätsgrad von $FG = 0,5$. Die minimale Speichersgröße hängt dann für beide Fälle nur noch vom angenommenen Stromprofil und der Regelungsstrategie ab.

Bei konstantem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis ergeben sich zwei Flexibilisierungsoptionen für den Synthesereaktor: (i) Anpassung des Rückführungsverhältnisses ϕ und (ii) Anpassung der Reaktortemperatur. Der Synthesereaktor mit Eduktrückführung ist vereinfacht in Abbildung 4.11 dargestellt. Die Definition des Rückführungsverhältnisses ist in Gleichung 4.12 angegeben.

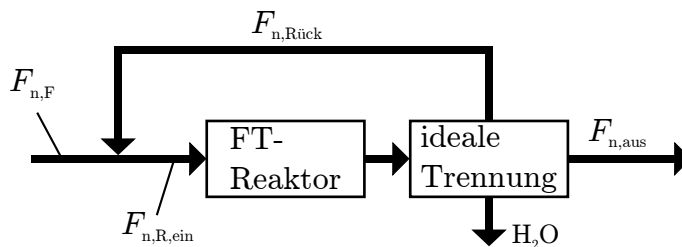


Abb. 4.11: Vereinfachte Darstellung des Reaktors mit Eduktrückführung und idealer Trennung

$$\phi = \frac{F_{n,Rück}}{F_{n,F}} \quad (4.12)$$

Bei allen Berechnungen wird vereinfachend von einem ideal rückvermischten Synthesereaktor und einer idealen Eduktabtrennung hinter dem Reaktor ausgegangen. Für die Berechnungen bei $(H_2/CO)_{R,ein} = 2$ werden vereinfachend Gesamtumsätze von $X_{CO,ges} = X_{H_2,ges} = 100\%$ vorausgesetzt. Damit enthält der Stoffstrom $F_{n,aus}$ keine Edukte.

In Abbildung 4.12 sind die erreichbaren Flexibilitätsgrade für die Anpassung des Rückführungsverhältnisses und der Reaktortemperatur als Temperaturdifferenz zwischen der maximalen Reaktortemperatur und der Reaktortemperatur bei minimaler Last, d.h. minima-

lem Eintrittsvolumenstrom, dargestellt.

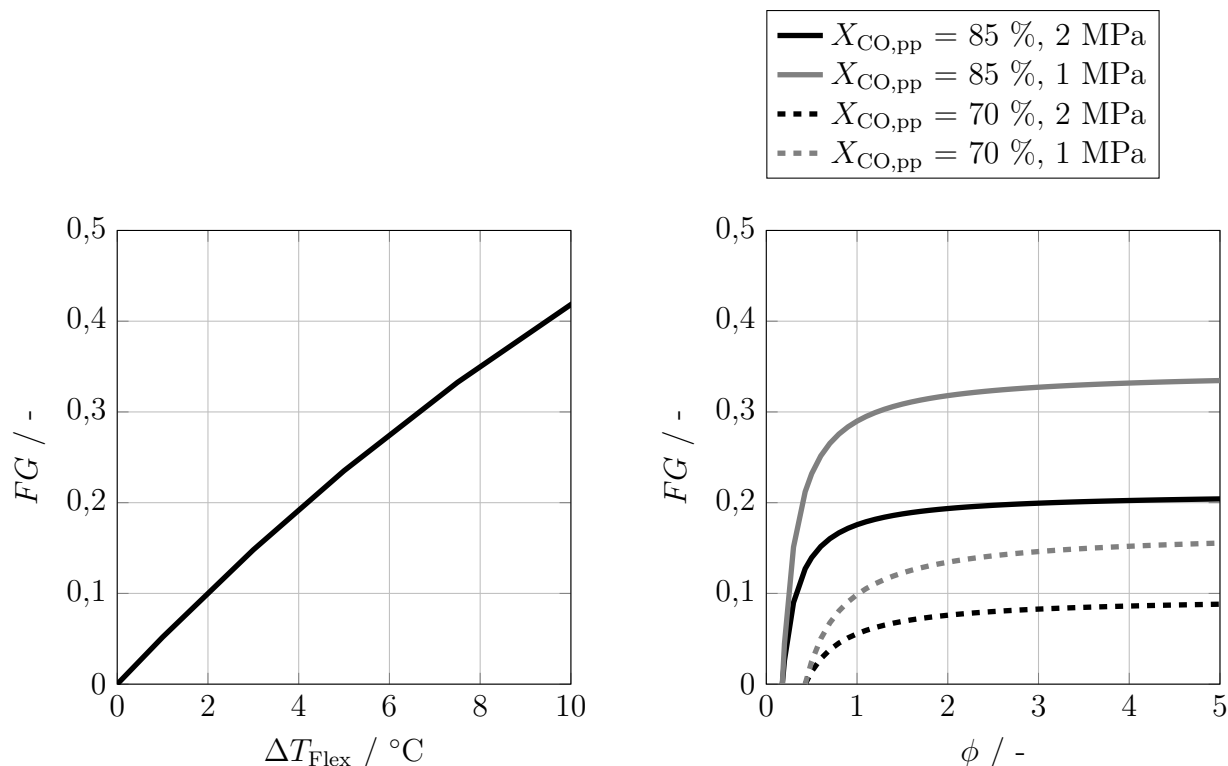


Abb. 4.12: Erreichbarer Flexibilitätsgrad FG des FT-Reaktors für die Freiheitsgrade Temperaturänderung ΔT_{Flex} (links) und Rücklaufverhältnis ϕ (rechts, —: $X_{\text{CO,pp}} = 85\%$, - - - : $X_{\text{CO,pp}} = 75\%$), Annahmen: Reaktor als ideal rückvermischter Reaktor, $(H_2/CO)_{\text{R,ein}} = 2$, Kinetik nach Yates et al. (1991), kinetische Parameter siehe Tabelle 6.2

Die Temperaturdifferenz stellt den Bereich der Temperaturen dar, bei denen (bei gegebener Katalysatormasse) $X_{\text{CO,ges}} = X_{\text{H}_2,\text{ges}} = 100\%$ für den dargestellten Lastbereich, ausgedrückt als Flexibilitätsgrad, erreicht wird (siehe Gleichung 4.13). Die Berechnungen erfolgten mit den in Edzang (2015) angegebenen kinetischen Parametern für einen Co-FT-Katalysator und dem kinetischen Ansatz nach Yates et al. (1991) (siehe Gleichung 5.41).

$$\Delta T_{\text{Flex}} = T_{\text{R,max}} - T_{\text{R,min}} \quad (4.13)$$

Über eine Erhöhung der Reaktortemperatur um 10 °C lässt sich ein Flexibilitätsgrad von $FG \approx 0,4$ erreichen. Dieser Flexibilitätsgrad korrespondiert für das in der vorliegenden Arbeit untersuchte System (siehe Kapitel 4.3.1 und 4.3.2) mit einer Verringerung des Speichervolumens um etwa 20 %. Als limitierend für eine derartige Flexibilisierung des Synthesereaktors ist vor allem die Änderung der Produktverteilung mit Änderung der Reaktortemperatur anzusehen. Neben der Erhöhung der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit mit steigender Reaktortemperatur nimmt die Selektivität zugunsten CH₄ und kürzerer KWSt zu, was im Allgemeinen unerwünscht ist (siehe z.B. Vervloet et al. (2012)), da zum einen die Selektivität zum Zielprodukt sinkt und zum anderen die nachfolgende Produktaufbereitung mit einer schwankenden Produktzusammensetzung konfrontiert wird. Prinzipiell erscheint eine moderate Temperaturanpassung

jedoch technisch durchführbar, da dies in der industriellen Praxis zur Kompensation des Aktivitätsverlustes durch Katalysatordeaktivierung gängig ist.

Über die Änderung des Rückführungsverhältnisses kann die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit im Synthesereaktor beeinflusst werden. Für höhere Rückführungsverhältnisse steigt die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit und für kleinere Rückführungsverhältnisse sinkt die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit, da über die Rückführungsverhältnisse der per-pass-Umsatz und damit die Eduktpartialdrücke im Reaktor manipuliert werden können. Bei der Berechnung wurde vorausgesetzt, dass es einen maximal erlaubten per-pass-CO-Umsatz gibt. Dieser wurde mit $X_{\text{CO,pp}} = 70 \%$ bzw. 85% festgelegt. Damit diese maximalen per-pass-Umsätze nicht überschritten werden, wird die Katalysatormasse derart festgelegt, dass sich bei minimaler Last die maximalen per-pass-Umsätze einstellen. Das Rücklaufverhältnis an diesem Punkt ergibt sich dann durch die Vorgabe, dass der H₂- und CO-Gesamtumsatz 100% beträgt (ϕ bei $FG = 0$). Durch Erhöhung des Rückführungsverhältnisses können die geforderten Gesamtumsätze auch bei höheren Lasten eingehalten werden.

Durch den Aufbau des formalkinetischen Ansatzes und insbesondere durch die Inhibierung durch das Edukt CO (siehe Gleichung 5.41) ist der erreichbare Flexibilitätsgrad stark beschränkt und zudem druckabhängig. Es zeigt sich, dass bei einem erlaubten, maximalen per-pass-Umsatz von 75% und einem Reaktordruck von 2 MPa ein maximaler Flexibilitätsgrad von $0,1$ erreichbar ist. Eine Druckabsenkung auf 1 MPa im Reaktor steigert den Flexibilitätsgrad auf etwa $0,16$ bei hohen Rückführungsverhältnissen. Erlaubt man einen höheren per-pass-Umsatz von 85% (d.h. man setzt eine höhere Toleranz des Katalysators gegenüber H₂O voraus) kann ein Flexibilitätsgrad von etwa $0,3$ bei einem moderaten Reaktordruck von 1 MPa und einem Rücklaufverhältnis von 1 erreicht werden. Insgesamt ist festzuhalten, dass die Anpassung des Rückführungsverhältnisses nur zu einer maßgeblichen Flexibilisierung beiträgt, wenn der Katalysator eine gewisse Toleranz gegenüber den Reaktionsprodukten aufweist, d.h. hohe per-pass-Umsätze toleriert.

Flexibilisierungsoptionen bei variablem $(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ -Verhältnis

Eine weitere Flexibilisierungsoption eröffnet sich, wenn das $(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ -Verhältnis variabel (mit der Beschränkung $(H_2/CO)_{\text{R,ein}} \leq 2$) gehalten wird. Für diesen Fall kann der komplette Wasserstoff genutzt werden, allerdings wird wegen der unterstöchiometrischen Betriebsweise nicht das komplette CO umgesetzt und der Vorteil der kohlenstoffbezogenen Ausbeutesteigerung geht (teilweise) verloren. Das nicht umgesetzte CO kann im Anschluss energetisch (bspw. zur Stromerzeugung) genutzt werden. Dabei fällt nicht umgesetztes CO an, wenn nicht genügend H₂ zur Einbindung in den BtL-Prozess zur Verfügung steht. Es wird dementsprechend entweder bedarfsgemäß elektrische Energie bereitgestellt, wenn das Stromangebot niedrig bzw. die Stromkosten hoch sind, oder die Ausbeutesteigerung durch die H₂-Einbindung wird genutzt, wenn das Stromangebot hoch bzw. die Stromkosten niedrig sind. Die Betriebsweise des Synthesereaktors mit einem variablen $(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ -Verhältnis kann dementsprechend als netzstabilisierend angesehen werden, wodurch sich entsprechende Vermarktungsmöglichkeiten ergeben können. In einem solchen Fall kann der Vergaser stationär betrieben werden. Die Flexibilität des Prozesses muss nur durch den Synthesereaktor (und evtl. nachfolgende Aufbereitungsverfahren) zur Verfügung gestellt werden.

Die Flexibilität des in Kapitel 4.2.1 vorgestellten BtL-Prozess mit H₂-Einbindung kann durch Anpassung des Rücklaufverhältnisses bei variablem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis derart gesteigert werden, dass minimale Speichergrößen erreicht werden (siehe Modellrechnungen in Kapitel A). Auf diese Weise lässt sich das Speichervolumen für das untersuchte System um bis zu 80 % reduzieren.

Zusammenfassung: Flexibilisierungsoptionen für die FT-Synthese

Es existieren grundsätzlich zwei Flexibilisierungsoptionen für die FT-Synthese innerhalb des BtL-Prozesses mit H₂-Einbindung: (i) Variation der Reaktortemperatur, (ii) Variation des Rückführungsverhältnisses (d.h. Variation der Verweilzeit). Dabei kann zwischen flexiblem Betrieb bei konstantem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis und variablem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis zur Netzstabilisierung, durch bedarfsgemäße Erzeugung synthetischer KWSt und elektrischer Energie, unterschieden werden. Die Entkopplung der Vergaserlast von der Synthesereaktorlast kann durch variable $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisse oder bei konstantem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis durch die CO-Konvertierung erreicht werden.

Aus der Vorstudie sind folgende Limitierungen für den flexiblen Betrieb des BtL-Prozesses mit H₂-Einbindung ohne CO-Konvertierung ableitbar: (i) bei konstantem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis muss die Synthesegaserzeugung die gleiche Flexibilität wie die FT-Synthese aufweisen, daher kann der Flexibilitätsgrad des Gesamtprozesses durch eine weniger flexible Synthesegaserzeugung verringert werden, (ii) die Katalysatormasse des FT-Reaktors muss derart ausgelegt werden, dass bei minimalem Eintrittsvolumenstrom der maximal zulässige per-pass-CO-Umsatz nicht überschritten wird, (iii) die Inhibierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch das Edukt CO führt dazu, dass durch die Variation der Eduktrückführung nur ein geringer Flexibilitätsgrad erreicht werden kann, (iv) die Produktverteilung ist temperaturabhängig, d.h. die Reaktortemperatur kann nicht beliebig variiert werden, um eine hohe Flexibilität zu erreichen, da die Produktverteilung für steigende Reaktortemperaturen zu kurzkettingen KWSt verschoben wird, (v) soll die Synthesegaserzeugung stationär betrieben werden, schwankt das $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis, was eine komplizierte Gastrennung am Austritt des Reaktors für die Eduktrückführung notwendig macht.

Die genannten Limitierungen führen zu einem großen verfahrenstechnischen Aufwand um den BtL-Prozess mit H₂-Einbindung flexibel betreiben zu können. Wird der BtL-Prozess mit H₂-Einbindung um eine CO-Konvertierung ergänzt, kann sowohl ein konstantes $(H_2/CO)_{R,ein}$ erreicht als auch die Synthesegaserzeugung stationär betrieben werden. Dadurch geht der Vorteil der Ausbeutesteigerung teilweise verloren. Allerdings ergeben sich lediglich Änderungen des Volumenstromes am Eintritt in den Reaktor, die, abhängig vom (H_2/CO) -Verhältnis am Austritt der Synthesegaserzeugung, voraussichtlich mit Hilfe der beschriebenen Flexibilisierungsoptionen des FT-Reaktors beherrscht werden können.

Die hier angesprochenen Limitierungen bzw. Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Flexibilisierungsoptionen basieren auf Literaturwissen zu FT-Katalyse und -Prozess. Im Rahmen der nachfolgenden rechnerischen und experimentellen Untersuchungen sollen die genannten Optionen vor reaktionstechnischem Hintergrund beleuchtet werden, um die bisher angesprochenen Limitierungen zu präzisieren und weitere Limitierungen des flexiblen Reaktorbetriebs zu identifizieren.

5 Vorgehensweise und Methoden

In diesem Kapitel werden die Methoden beschrieben, die bei der mathematischen Modellierung und bei der experimentellen Untersuchung der Fischer-Tropsch-Synthese angewendet wurden. Zunächst erfolgt die Beschreibung der verwendeten Versuchsanlage, die wahlweise mit einem Suspensionsreaktor oder einem Festbettreaktor betrieben werden kann. Danach werden die einzelnen mathematischen Modelle vorgestellt. Die mathematische Modellierung wurde dabei auf die verschiedenen Prozessebenen angewendet. Die Beschreibung umfasst das mathematische Modell der Versuchsanlage mit Laborsuspensionsreaktor, des Laborfestbettreaktors und eines technischen Blasensäulenreaktors. Den Abschluss bildet die Beschreibung der experimentellen Untersuchungen unter stationären Bedingungen, der Untersuchungen mit sprungartiger Änderung der Eintrittsvariablen und der Untersuchungen mit periodischer Änderung des $(H_2/CO)_{R, \text{ein}}$ -Verhältnisses.

Vorarbeiten zur Methodenentwicklung fanden im Rahmen von studentischen Abschlussarbeiten statt und sind in den schriftlichen Ausarbeitungen dokumentiert (mathematische Modellierung: Wolf (2013), experimentelle Untersuchungen: Aracil Corma (2013), Kunz (2013), Kalverkamp (2014), Ruf (2015), Gegenheimer (2015)).

5.1 Versuchsanlage mit Laborsuspensions- und Laborfestbettreaktor

Abbildung 5.1 zeigt schematisch den Aufbau der Versuchsanlage, die bei den experimentellen Untersuchungen der FT-Synthese unter stationären und instationären Bedingungen verwendet wurde. Anstelle des dargestellten Suspensionsreaktors kann die Versuchsanlage auch wahlweise mit einem Festbettreaktor betrieben werden.

Versuchsanlage mit Laborsuspensionsreaktor

Die Massendurchflussmesser (MFC, Fa. Bronkhorst) werden aus Gasflaschen versorgt und speisen die Eintrittsleitungen 1 und 2 (in Abbildung 5.1 nicht dargestellt). Die MFC werden über eine Busklemme (Fa. Beckhoff) und die Software LabView (Fa. National Instruments) angesteuert. Zusätzlich werden die Daten aller Thermoelemente (Fa. Electronic Sensor) und der Drucksensoren (Fa. WIKA) über die Software LabView registriert und aufgezeichnet. Für die Rohrleitung 1 stehen ein H_2 -, ein CO - und ein Ar -Massendurchflussmesser zur Verfügung, für Rohrleitung 2 ein H_2 - und ein CO -Massendurchflussmesser. Die dargestellten 3/2-Wege-Magnetventile (V1 und V2, Fa. Bürkert) können mittels LabView synchron geschaltet werden. Das Synthesegas einer Rohrleitung gelangt über das 4/2-Wege-Ventil (V3) in den

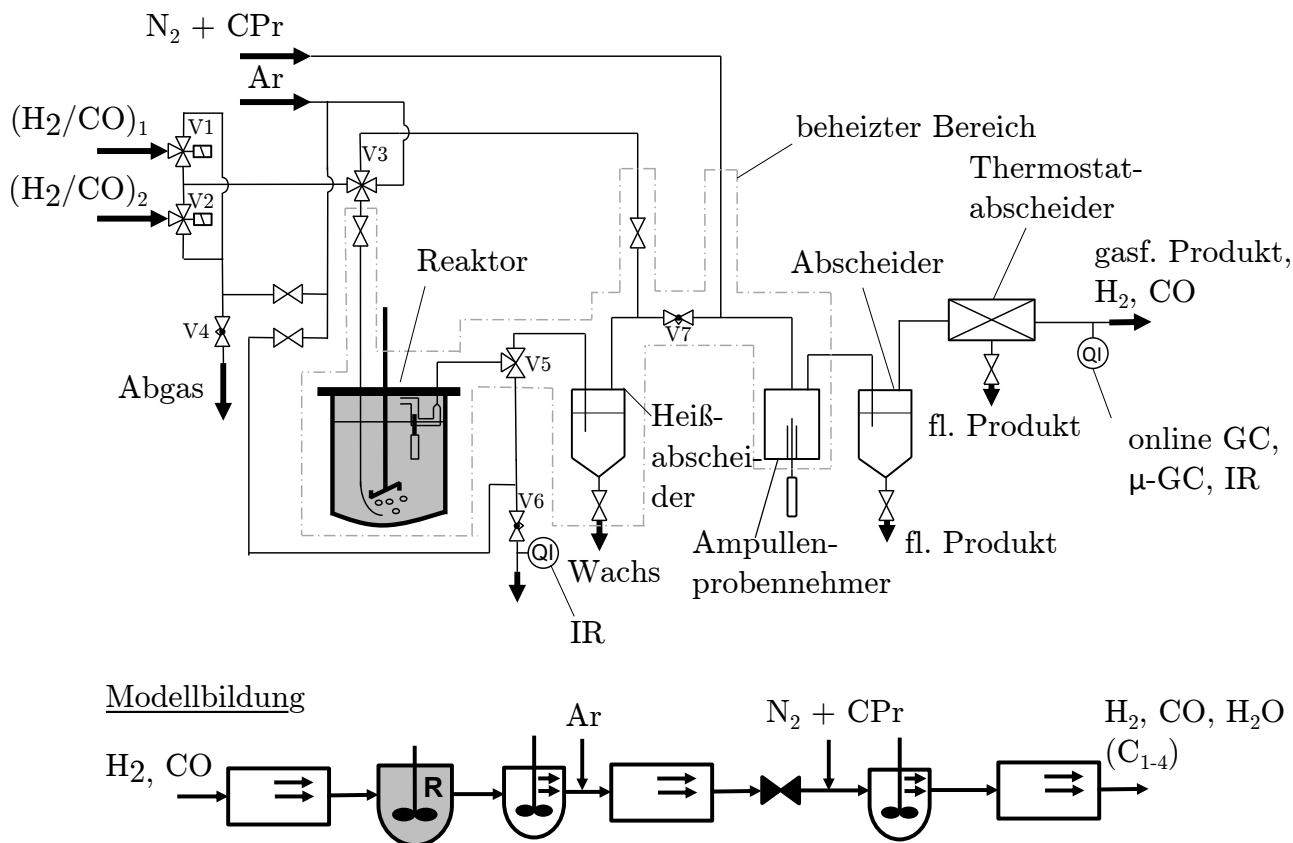


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der verwendeten Laborapparatur mit ideal-rückvermischem Suspensionsreaktor und des mathematischen Modells der Laborapparatur

Reaktor ($V_R = 500 \text{ cm}^3$, Fa. Medimex), das Synthesegas der anderen Rohrleitung wird in den Abzug gegeben. Mit Hilfe des Nadelventils (V_4) lässt sich der Druck in der Abgasleitung dem Druck im Reaktor anpassen. Das Synthesegas wird direkt am Boden des Reaktors unterhalb des Rührers (Fa. Heidolph) zugeführt. Dieser sorgt mit einer Drehzahl von 600 min^{-1} dafür, dass totale Rückvermischung erreicht und äußere Stofftransportlimitierung vermieden wird (siehe Abbildungen 6.3 und 6.12). Im Reaktor liegt der Co-Referenzkatalysator ($\text{Co}\backslash\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$) mit einer Partikelgröße von $d_p = 56 - 100 \mu\text{m}$) suspendiert in etwa 350 cm^3 Squalan vor (2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosan mit 99 %iger Reinheit, Fa. Sigma-Aldrich). Weitere Ausführungen bezüglich des eingesetzten Katalysators sind der Arbeit von Edzang (2015) zu entnehmen. Squalan ist bei den gewählten Reaktionsbedingungen flüssig. Es weist eine charakteristische verzweigte Struktur auf, sodass es wie auch eventuell auftretende Hydrogenolyseprodukte vom erzeugten FT-Produkt einfach zu unterscheiden ist. Dabei ähnelt Squalan dem erzeugten höhermolekularen FT-Produkt in Bezug auf die chemischen Eigenschaften (Clays 1997). Mit Hilfe des in Abbildung 5.2 dargestellten Überlauf-Produktentnahmeteils wird der Füllstand des Reaktors konstant gehalten. Das unter Reaktionsbedingungen flüssige Produkt gelangt, im Gegensatz zu den Katalysatorpartikeln, durch die Fritte (Fa. Supelco) in die Austrittsrohrleitung und wird durch das austretende Gas mitgerissen. Der Reaktor ist in einen Heizmantel eingebettet, in den sechs Heizpatronen eingelassen sind. Über ein Thermoelement, das in ein Führungsrohr eingeschoben wird, kann die Temperatur in der Suspension gemessen werden. Die Einstellung der Soll-Temperatur erfolgt über einen PID-Temperaturregler (Fa. Eurotherm). Vier weitere Regler der gleichen Bauart übernehmen die Regelung der weiteren

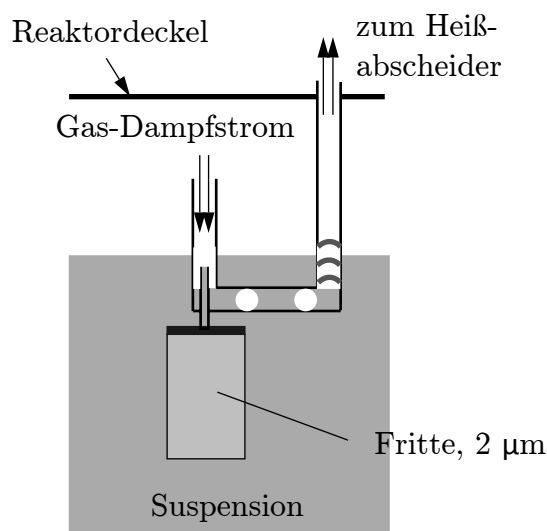


Abb. 5.2: Schematische Darstellung des Produktentnahmepinzips im Suspensionsreaktor nach Riedel (2003)

Heizkreise. Auf diese Weise können die Temperaturen des Gaseintritts, des Heißabscheiders, des Ampullenprobennehmers und des Gasaustrittes separat eingestellt und geregelt werden.

Um Versuche ohne Reaktion zur Untersuchung des Verweilzeitverhaltens des Reaktors durchführen zu können, kann das austretende Gas direkt hinter dem Reaktor über ein 3/2-Wege-Ventil (V5) einem nichtdispersiven Infrarotsensor (IR-Sensor, Fa. ABB) zugeführt werden. Nach Zugabe des Druckhaltegas Argon kann der Druck mit Hilfe des Nadelventils (V6) eingestellt werden.

Bei Anwesenheit von Reaktionsprodukten ist eine Produktstabilisierung notwendig, um zu verhindern, dass flüssige bzw. wachsförmige Produkte unkontrolliert in der Laborapparatur oder in den analytischen Messgeräten kondensieren. Im Heißabscheider wird zunächst die wachsförmige Phase je nach Versuchsbedingungen bei Temperaturen von 130 - 210 °C abgeschieden. Nach dem Heißabscheider wird Argon druckkontrolliert zugegeben und das Gas über ein Nadelventil (V7) geführt, mit dem der Druck im Reaktor und im Heißabscheider bzw. der Gesamtvolumenstrom eingestellt werden kann. Danach wird das Referenzgas, eine Gasmischung aus 99,5 % N₂ und 0,5 % Cyclopropan, über einen Massendurchflussmesser bei Umgebungsdruck zugegeben ($F_{V,Ref,NTP} = 15 \text{ ml min}^{-1}$).

Im Ampullenprobennehmer (Abbildung B.4) können mit einer entsprechenden Probennahmetechnik Ampullen entnommen werden, die zeitversetzt in einem offline-Gaschromatographen (offline-GC, Fa. Agilent) analysiert werden können. Zur weiteren Produktstabilisierung werden stufenweise bei 30 °C im Kaltabscheider und bei 3 °C im Thermostatabscheider H₂O und kürzerkettige KWSt kondensiert. Das Produktgas gelangt nun in den online-Gaschromatographen (online-GC, Fa. Agilent), den IR-Sensor und in den μ -Gaschromatographen (μ -GC, Fa. Varian) bevor es in den Abzug geleitet wird.

Laborfestbettreaktor

In der in Abbildung 5.1 dargestellten Laboranlage kam für die experimentellen Untersuchungen in dieser Arbeit anstatt des Laborsuspensionsreaktors auch ein Laborfestbettreaktor zum Ein-

satz. Zum einen kann in diesem die Reduktion des Referenzkatalysators durchgeführt werden, was im Laborsuspensionsreaktor aufgrund zu hoher erforderlicher Temperaturen nicht möglich ist. Zum anderen bietet der Laborfestbettreaktor aufgrund des PF-Verhaltens die Möglichkeit die experimentellen Untersuchungen unter instationären Bedingungen im Laborsuspensionsreaktor zu ergänzen.

Der Aufbau der Katalysatorschüttung in einem Quarzglasrohr ($d_i = 8 \cdot 10^{-3} \text{ m}$) ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Schüttung befindet sich im Ringspalt ($b_{RS} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$) zwischen Glasrohr und dem unten abgeschlossenen Thermoelementführungsrohr ($d_a = 4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$), welches zusammen mit einem verschiebbaren Thermoelement die axiale Vermessung des Temperaturprofils ermöglicht. Nach unten wird die Schüttung durch eine Fritte und Glaswolle begrenzt. Darüber dient eine inerte Schicht aus SiC zur axialen Positionierung der aktiven Schüttung in der isothermen Zone der Begleitheizung. Die aktive Schüttung besteht wie im Falle des Suspensionsreaktors aus dem Co-Referenzkatalysator (Co/Pt/Al₂O₃, $d_p = 56 - 100 \mu\text{m}$) und inertem SiC im Massenverhältnis von 1:5. Dabei wirkt die Katalysatorverdünnung dem Auftreten von lokalen Temperaturspitzen (*Hotspots*) entgegen. Über der aktiven Schüttung ist eine weitere Schicht SiC platziert. Diese dient als Einlaufstrecke für die Gasströmung und zur Vorheizung des eintretenden Gases auf Reaktortemperatur. Die Schüttung wird nach oben durch Glaswolle abgeschlossen. Die Schüttungshöhe beträgt je nach verwendeter Katalysatormasse etwa 0,1 - 0,2 m.

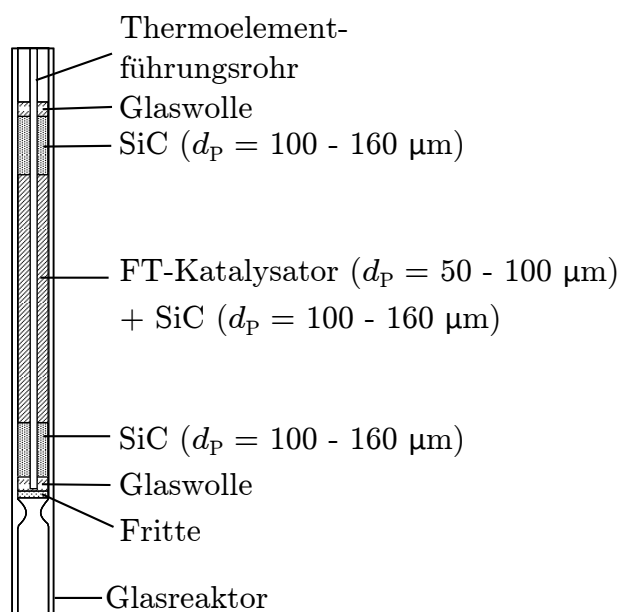


Abb. 5.3: Aufbau der Katalysatorschüttung im Festbettreaktor nach Pabst (2013)

Der Glasreaktor wird in einen Stahlmantel eingeführt, unten mit einem O-Ring zur Vermeidung von Bypass-Strömen zwischen Stahlmantel und Glasreaktor abgedichtet und verschraubt. Der Stahlmantel wird nun in einem zweiteiligen Aluminium-Heizblock mit insgesamt 8 Heizpatronen (Fa. Helios) eingeführt. Die Temperatur kann in beiden Teilen des Heizblockes separat eingestellt werden. Die Temperaturregelung erfolgt über zwei PID-Regler (Fa. Eurotherm). Der Druck oberhalb und unterhalb der Katalysatorschüttung wird mit zwei Drucksensoren (Fa. WIKA) gemessen, sodass der Absolutdruck und der Druckverlust über die Schüttung aufgezeichnet werden kann.

5.2 Analytik

Zur Bestimmung der Konzentrationen bzw. Stoffströme der Edukte bzw. Produkte werden verschiedene Analysemethoden angewendet, die sich bezüglich ihrer messtechnischen Vor- und Nachteile ergänzen.

Online-Gaschromatograph

Zur Analyse der Permanentgase kam ein online-Gaschromatograph (online-GC, Typ HP6890N, Fa. Agilent) zum Einsatz. Die Auftrennung der Gase erfolgt gemäß dem in Abbildung 5.4 dargestellten Schema. Zu Beginn der Messung schaltet ein pneumatischer Aktuator die Ventile V1, V3 und V4 auf *on*. Der Ar-Trägergasstrom leitet die in der Probenschleife befindliche Probe über eine HP1-Säule (30 m, 0,53 mm, 2,65 μm). Hier erfolgt die Abtrennung der langkettigen KWSt. Das Ventil V3 wird auf *off* geschaltet, sobald die Permanentgase die HP1-Säule passiert haben. In der Plot Q-Säule (30 m, 0,53 mm, 40 μm) wird vornehmlich CO_2 zurückgehalten. Sobald H_2 , N_2 , CO und CH_4 die Plot Q-Säule passiert haben, wird das Ventil V4 auf *off* geschaltet. CO_2 wird daher nicht über die Molekularsiebsäule (5 \AA , 30 m, 0,53 mm, 25 μm) geleitet und erreicht den Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) zuerst. Die übrigen Gase werden in der Molekularsiebsäule aufgetrennt. Kurz nachdem CO_2 im WLD detektiert wurde, erreicht H_2 den WLD. Danach folgen N_2 , CH_4 und CO .

Der online-GC verfügt neben dem WLD auch noch über einen zweiten Kanal mit einer HP1-Säule und einem Flammenionisationsdetektor (FID). Damit können online qualitative Aussagen über die organischen Verbindungen gemacht werden. Wegen der relativ hohen Starttemperatur ($T_{\text{GC,Start}} = 37\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{Halt}} = 8$ Minuten) und der steilen Temperaturrampe ($10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ von $37\text{ }^\circ\text{C}$ bis $89\text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $40\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ von $89\text{ }^\circ\text{C}$ bis $171\text{ }^\circ\text{C}$) können die KWSt allerdings nicht zufriedenstellend aufgetrennt werden. Mit dieser Konfiguration kann alle 23 Minuten eine Messung durchgeführt werden. Beispiel-Chromatogramme sind der Arbeit von Edzang (2015) zu entnehmen, in der derselbe online-GC genutzt wurde.

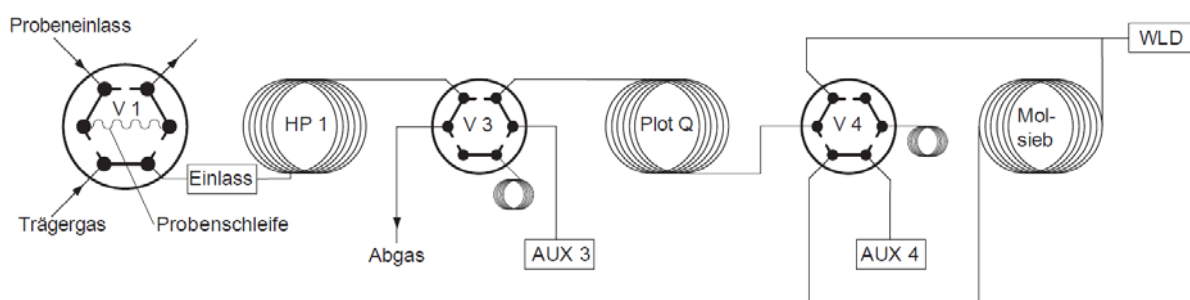


Abb. 5.4: Darstellung der Schaltung des online-Gaschromatographen, —: *off*, - - -: *on*, siehe Unruh (2006)

Offline-Gaschromatograph

Für die quantitative Auswertung der produzierten KWSt kommt die am Engler-Bunte-Institut entwickelte Ampullentechnik mit anschließender Analyse im offline-Gaschromatographen (offline-GC, Typ 6890N, Fa. Agilent) zum Einsatz. Im Detail wird diese Analysetechnik in der Veröffentlichung von Schulz et al. (1984) beschrieben. Eine evakuierte Glasampulle mit

einem Volumen von etwa 2 ml wird durch ein Septum in den kontinuierlich von Produktgas durchströmten Ampullenprobennehmer eingeführt (siehe Abbildung B.4). Die langausgezogene Spitze der Glasampulle reicht dabei zwischen die Gabelkonstruktion und kann durch Drehen der Gabel gebrochen werden. Das Produktgas wird innerhalb eines Sekundenbruchteils in die Ampulle gesogen. Diese wird anschließend vorsichtig herausgezogen, ohne dass die gebrochene Ampullenspitze nach außen ragt. Mit Hilfe eines Gasbrenners wird die Ampullenspitze im Abstand von 1 - 2 cm vom Ampullenkörper zugeschmolzen. Der gesamte Vorgang der Probennahme dauert dabei ca. 20 s, sodass sich diese Probennahmetechnik für die Analyse der Produktverteilung unter instationären Bedingungen eignet. Die Analyse der Ampullen ist zeitlich von der Probennahme entkoppelt und erfolgt zu einem späteren Zeitpunkt im offline-GC. Der prinzipielle Aufbau des offline-GC ist in Abbildung B.3 dargestellt. Es sind zwei separate Analysestränge vorhanden, sodass zwei Ampullen gleichzeitig analysiert werden können. Die Ampullenproben werden in die auf 250 °C beheizten, pneumatischen Ampullenbrecher eingebracht. Diese werden verschlossen und mit Helium gespült. Nachdem die Ampullenbrecher mit den GC-Säulen verbunden wurden und die GC-Säulen mittels flüssigem Stickstoff auf -80 °C gekühlt wurden, werden die Ampullen gebrochen und die Gasprobe wird durch den He-Trägergasstrom über die HP1-Säulen (50 m, 0,2 mm, 0,5 μm) geleitet. Die Temperaturrampe startet bei -80 °C und endet bei 300 °C (15 °C min^{-1} bis 0 °C, 3 °C min^{-1} bis 300 °C). Auf diese Weise können die KWSt getrennt und im FID nacheinander detektiert werden. In den Arbeiten von Iglesias Gonzalez (2015) und Edzang (2015) wurde derselbe offline-GC zur Trennung und Analyse von KWSt-Gemischen eingesetzt. In beiden Arbeiten werden typische Chromatogramme gezeigt.

IR-Sensor

Für die kontinuierliche Gasanalyse wurde ein IR-Sensor (Typ Uras26, Fa. ABB) eingesetzt. Mit dem IR ist es möglich CO-Konzentrationen von 0 - 20 % im Produktgas zu messen und in LabView aufzuzeichnen. Um eine Störung der Messung zu verhindern, wurde Wasserdampf im vorgeschalteten Thermostatabscheider bei 3 °C kondensiert. Die Kalibrierung erfolgte durch eine Kalibrierküvette und wurde durch den Vergleich mit online-GC-Messungen kontrolliert. Zur CO-Stoffstrombestimmung wurde der Gesamtaustrittsvolumenstrom am Anlagenaustritt mit einem Seifenblasen-Durchflussmesser (Typ Gilibrator, Fa. Sensidyne) bestimmt. In Abbildung 5.8 ist das Messsignal (als CO-Normvolumenstrom) des NDIR-Sensors exemplarisch dargestellt.

μ -Gaschromatograph

Eine weitere Möglichkeit der online Gasanalyse bietet der eingesetzte, 1-Kanal- μ -Gaschromatograph (μ -GC, Typ CP4900, Fa. Varian) mit Helium als Trägergas. Zum Schutz der μ -GC-Säule vor KWSt, Wasserdampf und evtl. auftretendem CO₂ werden diese Gaskomponenten in einer Vorsäule zurückgehalten und mittels Rückspülung (*backflush*) entfernt. Die eigentliche Trennung der Permanentgase (H₂, N₂, CH₄ und CO) erfolgt durch eine Molekularsiebsäule (5 Å, 20 m) bei 90 °C bevor sie im WLD detektiert werden können. Die Messdauer beträgt etwa 5 Minuten.

5.3 Reaktionstechnische Definitionen

Im Folgenden werden einige grundsätzliche reaktionstechnische Größen definiert. Der Umsatz der Komponente i berechnet sich nach Gleichung 5.1 über den ein- und austretenden Stoffstrom.

$$X_i = \frac{F_{n,i,\text{ein}} - F_{n,i,\text{aus}}}{F_{n,i,\text{ein}}} \quad (5.1)$$

In Gleichung 5.2 ist die Ausbeute der Komponente i definiert. Dabei bezieht sich die Ausbeute auf den eintretenden CO-Stoffstrom.

$$Y_i = \frac{F_{n,i,\text{aus}} - F_{n,i,\text{ein}}}{F_{n,\text{CO},\text{ein}}} \cdot \left| \frac{\nu_{\text{CO}}}{\nu_i} \right| \quad (5.2)$$

Aus der Ausbeute und dem CO-Umsatz kann die Selektivität der Komponente i berechnet werden (Gleichung 5.3).

$$S_i = \frac{Y_i}{X_{\text{CO}}} \quad (5.3)$$

Die Verbrauchs- bzw. Bildungsgeschwindigkeit der Komponente i ist, wie bei heterogenkatalysierten Reaktionen üblich, auf die Masse des eingesetzten Katalysators bezogen. Die Definition ist Gleichung 5.4 zu entnehmen.

$$r_i = \frac{1}{m_{\text{Kat}}} \cdot \left. \frac{dn_i}{dt} \right|_{\text{Reaktion}} \quad (5.4)$$

Die modifizierte Verweilzeit (Gleichung 5.5) berechnet sich aus der eingesetzten Katalysatormasse und dem Normvolumenstrom des eintretenden Synthesegases (H_2 und CO).

$$\tau_{\text{mod}} = \frac{m_{\text{Kat}}}{F_{V,\text{Syn},\text{ein},\text{NTP}}} \quad (5.5)$$

5.4 Mathematische Modellierung

Zunächst sollen die unterschiedlichen, im Rahmen dieser Arbeit entwickelten, mathematischen Modelle vorgestellt und deren Anwendung innerhalb der vorliegenden Arbeit erläutert werden.

Mit Hilfe des mathematischen Modells des Laborfestbettreaktors können kinetische Parameter im Rahmen der experimentellen Untersuchungen unter stationären Bedingungen bestimmt werden. Die Modellierung der Laborapparatur wird zur Auswertung der Versuche bei sprunghafter Änderung der Betriebsparameter herangezogen. Durch den Vergleich von Modell- und Versuchsergebnis ist es möglich, experimentell nicht direkt zugängliche Informationen über transiente Übergangseffekte zu erhalten (modell-basierte Auswertung). Außerdem dient das Modell der Laborapparatur zur Planung der Versuche mit periodischer Änderung des $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R},\text{ein}}$ -Verhältnisses im Suspensionsreaktor. Zudem wird das mathematische Modell eines technischen Blasensäulenreaktors vorgestellt, das zur Übertragung der Ergebnisse

aus den Laboruntersuchungen auf den technischen Maßstab herangezogen wird.

5.4.1 Laborapparatur

Mathematisches Modell der Laborapparatur mit Suspensionsreaktor

In Tabelle 5.1 sind die Annahmen für die Modellierung der Laborapparatur mit Suspensionsreaktor dargestellt. Es werden Bilanzgleichungen für alle Teile der Apparatur (Rohrleitungen,

Tab. 5.1: Annahmen für die Modellierung der Laborapparatur mit Suspensionsreaktor

Annahmen	
Reaktor	<ul style="list-style-type: none"> • ideale Rückvermischung (PMF) • Flüssigkeits- und Gasvolumen bleiben konstant • Katalysator, Flüssig- und Gasphase als pseudohomogene Phase • keine Stofftransportlimitierungen, siehe Abbildung 6.3 und Claeys (1997) • konstante Dichte der Flüssigphase (Squalan) im betrachteten Temperaturbereich
Reaktion	<ul style="list-style-type: none"> • nur FT-Reaktion wird berücksichtigt • H₂O als alleiniges gasförmiges Produkt, d.h. die gebildeten KWSt werden als Flüssigkeiten mit vernachlässigbarem Dampfdruck angenommen • unter stationären Bedingungen ermittelte Reaktionskinetik ist gültig • keine Katalysatordeaktivierung
Peripherie	<ul style="list-style-type: none"> • ideale Kolbenströmung (PF) in Rohrleitungen • Rückvermischung (MF, d.h. kein ideales Verhalten) in Abscheidern, Probennehmer und Thermostat
Allgemein	<ul style="list-style-type: none"> • Gasphase kann mit idealem Gasgesetz beschrieben werden • Konzentrationen in Suspension nach dem Henry'schen Gesetz über Verteilungskoeffizienten berechenbar

Reaktor, Abscheider, Probennehmer) aufgestellt und gemäß der Darstellung des mathematischen Modells in Abbildung 5.1 in Reihe geschaltet. Für den Suspensionsreaktor ergibt sich die in Gleichung 5.6 dargestellte Stoffbilanz.

$$\frac{d(n_{i,G} + n_{i,L})}{dt} = F_{n,i,\text{ein}} - F_{n,i,\text{aus}} + m_{\text{Kat}} \cdot \nu_i \cdot r_{\text{FT}} \quad (5.6)$$

Diese kann nun mit Hilfe der Beziehung $n_{i,L} \approx n_S \cdot x_{i,L}$ in Gleichung 5.7 umgeschrieben werden.

$$\frac{d(V_G \cdot c_{i,G} + n_S \cdot x_{i,L})}{dt} = F_{V,\text{ein}} \cdot c_{i,G,\text{ein}} - F_{V,\text{aus}} \cdot c_{i,G} + \nu_i \cdot m_{\text{Kat}} \cdot r_{\text{FT}} \quad (5.7)$$

Mit Hilfe des Henry'schen Gesetzes und der Anwendung des idealen Gasgesetzes (siehe Gleichung 5.8) ergibt sich Gleichung 5.9.

$$x_{i,L} = \frac{p_i}{H_i} = \frac{c_{i,G} \cdot R \cdot T}{H_i} \quad (5.8)$$

$$\frac{d(V_G \cdot c_{i,G})}{dt} + \frac{d\left(n_S \cdot \frac{c_{i,G} \cdot R \cdot T}{H_i}\right)}{dt} = F_{V,\text{ein}} \cdot c_{i,G,\text{ein}} - F_{V,\text{aus}} \cdot c_{i,G} + \nu_i \cdot m_{\text{Kat}} \cdot r_{\text{FT}} \quad (5.9)$$

Der erste Term der Gleichung 5.9 beschreibt die Stoffmengenänderung der Komponente i in der Gasphase, der zweite Term beschreibt die Stoffmengenänderung der Komponente i in der Suspension. Die Stoffmenge an Squalan im Suspensionsreaktor wird als konstant angenommen und damit ist $n_S \neq f(t)$. Die Größen $c_{i,G}$, T und H_i sind allerdings zeitabhängig und müssen nach der Produkt- bzw. Quotientenregel abgeleitet werden. Für die zeitliche Änderung der Stoffmengen der Komponente i in der Suspension ergibt sich daher Gleichung 5.10.

$$n_S \cdot \frac{dx_{i,L}}{dt} = \frac{d\left(n_S \cdot \frac{c_{i,G} \cdot R \cdot T}{H_i}\right)}{dt} = \frac{n_S \cdot R}{H_i} \cdot \left(T \cdot \frac{dc_{i,G}}{dt} + c_{i,G} \cdot \frac{dT}{dt} - \frac{c_{i,G} \cdot T}{H_i} \cdot \frac{dH_i}{dt}\right) \quad (5.10)$$

Gleichung 5.10 eingesetzt in Gleichung 5.9 ergibt Gleichung 5.11. Hiermit kann die Konzentrationsänderung der Komponente i in der Gasphase berechnet werden. Dazu müssen die zeitlichen Ableitungen $\frac{dH_i}{dt}$ und $\frac{dT}{dt}$ bekannt sein. Der Henry-Koeffizient H_i ist eine Funktion der Temperatur. Daher ergibt sich dessen Ableitung nach der Zeit $\frac{dH_i}{dt}$ durch die aufgezwungene Temperaturänderung im Reaktor $\frac{dT}{dt}$. Zusätzlich muss der Gesamtaustrittsvolumenstrom $F_{V,\text{aus}}$ bekannt sein.

$$\left(V_G + \frac{n_S \cdot R \cdot T}{H_i}\right) \cdot \frac{dc_{i,G}}{dt} = F_{V,\text{ein}} \cdot c_{i,G,\text{ein}} + \nu_i \cdot m_{\text{Kat}} \cdot r_{\text{FT}} + \left(\frac{n_S \cdot R}{H_i} \cdot \left(\frac{dT}{dt} - \frac{T}{H_i} \cdot \frac{dH_i}{dt}\right) - F_{V,\text{aus}}\right) \cdot c_{i,G} \quad (5.11)$$

Die Berechnung von $F_{V,\text{aus}}$ erfolgt über die Gesamtstoffbilanz (Gleichung 5.12). Dabei wird angenommen, dass sich nur H_2O als gasförmiges Produkt bildet. Die sich bildenden KWSt werden als flüssige Produkte ohne Dampfdruck behandelt.

$$\frac{dn_G}{dt} + \frac{n_L}{dt} = F_{n,\text{ein}} - F_{n,\text{aus}} - 2 \cdot m_{\text{Kat}} \cdot r_{\text{FT}} \quad (5.12)$$

Gleichung 5.13 erhält man aus der Gleichung 5.12 bei Annahme eines konstanten Suspensionsvolumens und damit auch eines konstanten Gasvolumens im Reaktor.

$$n_S \cdot \sum_i \left(\frac{dx_{i,L}}{dt}\right) + V_G \cdot \frac{dc_G}{dt} = F_{V,\text{ein}} \cdot c_{G,\text{ein}} - F_{V,\text{aus}} \cdot c_G - 2 \cdot m_{\text{Kat}} \cdot r_{\text{FT}} \quad (5.13)$$

Der zweite Term der Gleichung 5.13 beschreibt die zeitliche Änderung der Gesamtkonzentration in der Gasphase. Bei Anwendung der Produkt- bzw. Quotientenregel ergibt sich Gleichung 5.14.

chung 5.14.

$$V_G \cdot \frac{dc_G}{dt} = V_G \cdot \frac{d\left(\frac{p}{R \cdot T}\right)}{dt} = \frac{V_G}{R \cdot T^2} \cdot \left(T \cdot \frac{dp}{dt} - p \cdot \frac{dT}{dt}\right) \quad (5.14)$$

Setzt man Gleichung 5.14 in Gleichung 5.13 ein und löst nach $F_{V,\text{aus}}$ auf, erhält man die Berechnungsgleichung für den Gesamtaustrittsvolumenstrom (Gleichung 5.15). Die zeitlichen Ableitungen des Gesamtdrucks $\frac{dp}{dt}$ und der Temperatur $\frac{dT}{dt}$ müssen vorgegeben werden. Weiterhin hängt $F_{V,\text{aus}}$ von $\frac{dx_{i,L}}{dt}$ ab. Damit ist Gleichung 5.15 mit den Komponentenstoffbilanzen (Gleichung 5.10) verknüpft.

$$F_{V,\text{aus}} = \frac{1}{c_G} \cdot \left(F_{V,\text{ein}} \cdot c_{G,\text{ein}} - 2 \cdot m_{\text{Kat}} \cdot r_{\text{FT}} - \frac{V_G}{R \cdot T^2} \cdot \left(T \cdot \frac{dp}{dt} - p \cdot \frac{dT}{dt} \right) \right) - n_S \cdot \sum_i \frac{dx_{i,L}}{dt} \quad (5.15)$$

Das sich ergebende Differentialgleichungssystem kann daher nur iterativ gelöst werden. Dies erfolgt in MATLAB[®] über einen Algorithmus (*lsqnonlin*-Löser) für die Fehlerquadratminimierung, der auf dem *Trust-Region*-Verfahren basiert. Die Fehlerquadratminimierung ist dabei in einen Löser für gewöhnliche Differentialgleichungen (*ode 45*) eingebettet. Der Ablauf des iterativen Verfahrens ist vereinfacht in Tabelle 5.2 dargestellt. Die Komponentenkonzentrationen

Tab. 5.2: Iteratives Verfahren zur Lösung des dargestellten Differentialgleichungssystems

Ablauf	Gleichung
1. Berechnung von $F_{V,\text{aus}}$ mit $\left(\frac{dx_i}{dt}\right)_{\text{Schätz}}$	5.15
2. Berechnung von $\frac{dc_{i,G}}{dt}$	5.11
3. Berechnung von $\frac{dx_i}{dt}$	5.10
4. Vergleich von $\left(\frac{dx_i}{dt}\right)_{\text{Schätz}}$ mit $\frac{dx_i}{dt}$ für $\left \left(\frac{dx_i}{dt}\right)_{\text{Schätz}} - \frac{dx_i}{dt} \right \leq 10^{-30} \text{ s}^{-1}$ Abbruch der Iteration ansonsten Wiederholung der Schritte 1. - 4. mit neuem Wert für $\left(\frac{dx_i}{dt}\right)_{\text{Schätz}}$	

und die Volumenströme in den übrigen Anlagenteilen werden mit Hilfe der Gleichungen 5.16 und 5.18 berechnet. Dabei erhält man Gleichung 5.18 aus der Kombination von Gleichung 5.17 und Gleichung 5.14 und Auflösen nach $F_{V,\text{aus}}$.

$$V_G \cdot \frac{dc_{i,G}}{dt} = F_{V,\text{ein}} \cdot c_{i,G,\text{ein}} - F_{V,\text{aus}} \cdot c_{i,G} \quad (5.16)$$

$$F_{V,\text{aus}} = \frac{F_{V,\text{ein}} \cdot c_{G,\text{ein}} - V_G \cdot \frac{dc_G}{dt}}{c_G} \quad (5.17)$$

$$F_{V,\text{aus}} = \frac{F_{V,\text{ein}} \cdot c_{G,\text{ein}} \cdot R \cdot T}{p} - \frac{V_G}{T} \cdot \left(\frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} - \frac{1}{T} \cdot \frac{dT}{dt} \right) \quad (5.18)$$

Zur Lösung der Differentialgleichungen müssen für alle Anlagenteile der Druck und die Temperatur, sowie deren zeitliche Ableitungen vorgegeben werden. Es wird angenommen, dass die Flüssigkeitsvolumina in den Abscheidern vernachlässigbar sind und keine Reaktion stattfin-

det. Außerdem wird Kolbenströmung für die Rohrleitungen und Rückvermischung (d.h. kein ideales Verhalten) für die Abscheider und den Probennehmer angenommen. Das nicht ideale Rückvermischungsverhalten kann über eine Reihenschaltung aus PF- und PMF-Volumina modelliert werden.

Die Aufteilung der Gesamtvolumina in den einzelnen Anlagenteilen auf PF- und PMF-Volumina wurde im Rahmen von Verweilzeitversuchen bestimmt und ist in Tabelle 5.3 zusammen mit den entsprechenden Druck- und Temperaturbereichen gezeigt. Die Konzentrations-

Tab. 5.3: Aufteilung der Volumina der einzelnen Anlagenteile auf PF- und PMF-Volumina mit jeweiligen Druck- und Temperaturbereichen

	V_{PF} / cm^3	V_{PMF} / cm^3	$T / ^\circ\text{C}$	p / MPa
Rohrleitungen, ein	30	0	190 - 210	0,2 - 2
Reaktor	0	Susp: 350, Gas: 150	190 - 210	0,2 - 2
Heißabscheider	97,5	32,5	130 - 210	0,2 - 2
Ampullenprobennehmer	20	20	130 - 210	0,1
Kaltabscheider	97,5	32,5	30	0,1
Thermostatabscheider	0	20	3	0,1
Rohrleitungen, aus	30	0	30	0,1

und Volumenstromänderungen in den PMF-Volumina können direkt mit den dargestellten Gleichungen beschrieben werden. Für die Volumina mit PF-Verhalten wird das Kaskadenmodell angewendet (Levenspiel 1999). Das Volumen mit PF-Verhalten wird dazu auf zehn Volumina aufgeteilt. Die einzelnen Volumina werden als ideal-rückvermischt (PMF-Verhalten) modelliert und in Reihe geschaltet.

Mathematisches Modell des Laborfestbettreaktors

Das mathematische Modell des Laborfestbettreaktor wurde entwickelt, um die im Festbettreaktor gewonnenen experimentellen Daten auch im integralen Betrieb (d.h. bei $X_{\text{CO}} > 10\%$ (Reschetilowski 2015)) kinetisch auswerten zu können. Mit Hilfe des mathematischen Modells des Laborfestbettreaktors können die Parameter des kinetischen Ansatzes zur Beschreibung der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit bestimmt werden. Dabei werden alle im Reaktor auftretenden Phasen als pseudohomogen angesehen und radiale Profile vernachlässigt. In Tabelle 5.4 sind alle getroffenen Annahmen zusammengefasst. Die Differentialgleichung 5.19 beschreibt die Änderung des Stoffstromes der Komponente i über die Schüttungslänge z .

$$\frac{dF_{n,i}}{dz} = \frac{m_{\text{Kat}}}{L_{\text{Schütt}}} \cdot \nu_i \cdot r_{\text{FT}} \quad (5.19)$$

Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit ($\nu_i \cdot r_{\text{FT}}$) als die Stoffänderung der Komponente i durch Reaktion pro Zeit, bezogen auf die eingesetzte Katalysatormasse, definiert (Gleichung 5.4). Die Lösung der Differentialgleichung erfolgt mit einem Löser für gewöhnliche Differentialgleichungen nach dem Runge-Kutta-Verfahren in MATLAB (*ode45*) (siehe auch Iglesias Gonzalez (2015) und Edzang (2015))

Tab. 5.4: Annahmen für die Modellierung des Laborfestbettreaktors

Annahmen
<ul style="list-style-type: none"> • stationärer Betrieb • ideale Gasphase • isotherm • keine axiale Dispersion bzw. Rückvermischung, d.h. ideale Kolbenströmung, $L_R/L_P > 1000$, $Bo > 100$ • keine radialen Konzentrationsprofile, Wandeffekte vernachlässigbar ($d_R/d_P \geq 10$) • keine Stofftransportlimitierungen, siehe Claeys (1997) • Gasphase, Flüssigkeitsphase und Katalysator als pseudohomogene Phase • Fischer-Tropsch-Reaktion läuft als einzige Reaktion ab • H_2O als einziges gasförmiges Produkt, d.h. die gebildeten KWSt werden als Flüssigkeiten mit vernachlässigbarem Dampfdruck angenommen

5.4.2 Technischer Blasensäulenreaktor

Allgemeine Stoff- und Energiebilanzen

Aus der Bilanzierung eines Blasensäulenreaktors ergeben sich unter stationären Bedingungen gewöhnliche Differentialgleichungen. Unter instationären Bedingungen führt die Bilanzierung zu partiellen Differentialgleichungen. Das Rückvermischungsverhalten der unterschiedlichen Phasen bewegt sich bei technischen Reaktoren zwischen den idealisierten Vorstellungen der Kolbenströmung und der idealen Rückvermischung. In der Literatur wird diesem Sachverhalt in den meisten Fällen durch die Verwendung eines Dispersionsmodells Rechnung getragen (Saxena et al. 1986). Dabei wird die Rückvermischung als stochastisches Phänomen aufgefasst und kann daher mit dem Fick'schen Ansatz der Diffusion modelliert werden. Oft reicht es aus, den Reaktor nur eindimensional entlang der Reaktorlänge zu bilanzieren, da durch den Blasenauftstieg eine intensive Quervermischung hervorgerufen wird und radiale Profile damit meist vernachlässigt werden können (Deckwer 1985).

Gleichung 5.20 stellt die allgemeine partielle Differentialgleichung für die Komponente i in der Gasphase dar (siehe Mills et al. (1996)). Mit dem ersten Term auf der rechten Seite, der Gasphasendispersion, wird die Rückvermischung der Gasphase berücksichtigt. Der zweite Term beschreibt die Gasphasenkonvektion, der dritte Term entspricht dem volumenbezogenen Stoffübergangstrom zwischen Gasphase und Flüssigkeit, wobei dieser mit dem Filmdiffusionsmodell beschrieben wird. Das Filmdiffusionsmodell ist in Abbildung D.30 dargestellt. Für die Modellierung des technischen Blasensäulenreaktors wird nur eine mögliche flüssigkeitsseitige Stofftransportlimitierung berücksichtigt ($D_{i,L} \ll D_{i,G}$, siehe Saxena et al. (1986)). In diesem Fall ergibt sich $c_{G,i}^{GF} \approx c_{G,i}$.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_G \cdot c_{G,i}) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\epsilon_G \cdot D_{\text{disp,G}} \cdot \frac{\partial c_{G,i}}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z}(u_G \cdot c_{G,i}) - (k_L a)_i \cdot \left(\frac{c_{G,i}}{H_i^*} - c_{L,i} \right) \quad (5.20)$$

Gleichung 5.21 stellt die Stoffbilanz der Komponente i in der Flüssigphase dar. Neben der Dispersion, der Konvektion und dem Stofftransport zwischen Gas- und Flüssigphase wird mit dem letzten Term auf der rechten Seite der Stofftransport zwischen Flüssigkeit und Katalysator

beschrieben.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_L \cdot c_{L,i}) &= \frac{\partial}{\partial z} \left(\epsilon_L \cdot D_{\text{Disp,L}} \cdot \frac{\partial c_{L,i}}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (u_L \cdot c_{L,i}) + \\ &(k_{L,a})_i \cdot \left(\frac{c_{G,i}}{H_i^*} - c_{L,i} \right) - (k_{\text{Kat},a_{\text{Kat}}})_i \cdot (c_{L,i} - c_{\text{Kat},i}) \end{aligned} \quad (5.21)$$

Die Stoffbilanz am Katalysator ist in Gleichung 5.22 dargestellt. Es wird angenommen, dass der Katalysator kein Speichervermögen hat, daher ist kein Akkumulationsterm in der Gleichung enthalten. Die linke Seite beschreibt den Stofftransport zwischen Flüssigkeit und Katalysatoroberfläche. Die rechte Seite der Gleichung entspricht der Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente i . Hier wird eine mögliche Porendiffusionslimitierung durch den Effektivitätsfaktor η_{eff} berücksichtigt (Levenspiel 1999).

$$(k_{\text{Kat},a_{\text{Kat}}})_i \cdot (c_{L,i} - c_{\text{Kat},i}) = -\frac{c_V}{1 - c_V} \cdot \epsilon_L \cdot \nu_i \cdot \rho_{\text{Kat}} \cdot r \cdot \eta_{\text{eff}} \quad (5.22)$$

Mit Gleichung 5.23 kann die Verteilung des Katalysators in der Flüssigkeit beschrieben werden. Dazu wird eine Massenbilanz des Katalysators aufgestellt, welche die Dispersion und die Konvektion des Katalysators berücksichtigt.

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{\text{Disp,Kat}} \cdot \frac{\partial c_m}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\left(v_{\text{Sed}} - \frac{u_{\text{sl}}}{1 - \epsilon_G} \right) \cdot c_m \right) \quad (5.23)$$

Wenn die Reaktion nicht volumenstabil ist, ändert sich bei konstantem Druck die Gasgeschwindigkeit mit dem Umsatz. Um die Änderung der Gasgeschwindigkeit berechnen zu können, wird die differentielle Gesamtbilanz der Gasphase herangezogen (Gleichung 5.24) (Rados et al. 2005). Sie ergibt sich durch Addition der Stoffbilanzen aller gasförmigen Komponenten.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_G \cdot c_G) = -c_G \cdot \frac{\partial u_G}{\partial z} - \sum_{j=1}^{N_S} (k_{L,a})_j \cdot \left(\frac{c_{G,j}}{H_j^*} - c_{L,j} \right) \quad (5.24)$$

Neben den bisher vorgestellten Stoffbilanzen soll das mathematische Modell auch Aussagen über sich einstellende Temperaturen machen können. Dazu wird die Enthalpie in der begasten Suspension bilanziert (d.h. Gasphase, Flüssigphase und Katalysator werden als pseudohomogen betrachtet). Die Enthalpiebilanz berücksichtigt axiale Wärmeleitung, Konvektion, Reaktion und die Wärmeabfuhr über die Kühlung (Gleichung 5.25).

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (c_{p,L} \cdot \rho_L \cdot \epsilon_L \cdot T_L + c_{p,\text{Kat}} \cdot \rho_{\text{Kat}} \cdot \frac{c_V}{1 - c_V} \cdot \epsilon_L \cdot T_{\text{Kat}} + c_{p,G} \cdot \rho_G \cdot \epsilon_G T_G) = \\ \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda_L \cdot \epsilon_L \cdot \frac{\partial T_L}{\partial z} + \lambda_G \cdot \epsilon_G \cdot \frac{\partial T_G}{\partial z} \right) - \\ \frac{\partial}{\partial z} \left(u_L \cdot \rho_L \cdot c_{p,L} \cdot T_L + u_G \cdot \rho_G \cdot c_{p,G} \cdot T_G - \left(v_{\text{Sed}} - \frac{u_{\text{sl}}}{1 - \epsilon_G} \right) \cdot c_m \cdot \rho_{\text{Kat}} \cdot c_{p,\text{Kat}} \cdot T_{\text{Kat}} \right) - \\ \frac{c_V}{1 - c_V} \cdot \epsilon_L \cdot \nu_i \cdot \rho_{\text{Kat}} \cdot \Delta_R H \cdot r \cdot \eta_{\text{eff}} - k_{\text{Kühl}} \cdot a_{\text{Kühl}} \cdot (T_L - T_{\text{Kühl}}) \end{aligned} \quad (5.25)$$

Vereinfachung und Diskretisierung der Stoff- und Energiebilanzen

Die bisher vorgestellten Bilanzgleichungen können allgemein für Blasensäulenreaktoren herangezogen werden. Für den speziellen Fall der FT-Synthese werden weitere Annahmen getroffen, um die Stoff- und Energiebilanzen zu vereinfachen. Diese sind in Tabelle D.7 zusammengefasst. Außerdem werden die Bilanzgleichungen diskretisiert, um sie auf ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen zurückzuführen und mit einem Löser für gewöhnliche Differentialgleichungen lösen zu können (Schiesser 1991).

In Abbildung 5.5 ist das Grundprinzip des eingesetzten mathematischen Modells vorgestellt. Es handelt sich um eine Abwandlung des von Ellenberger et al. (1994) und Krishna et al.

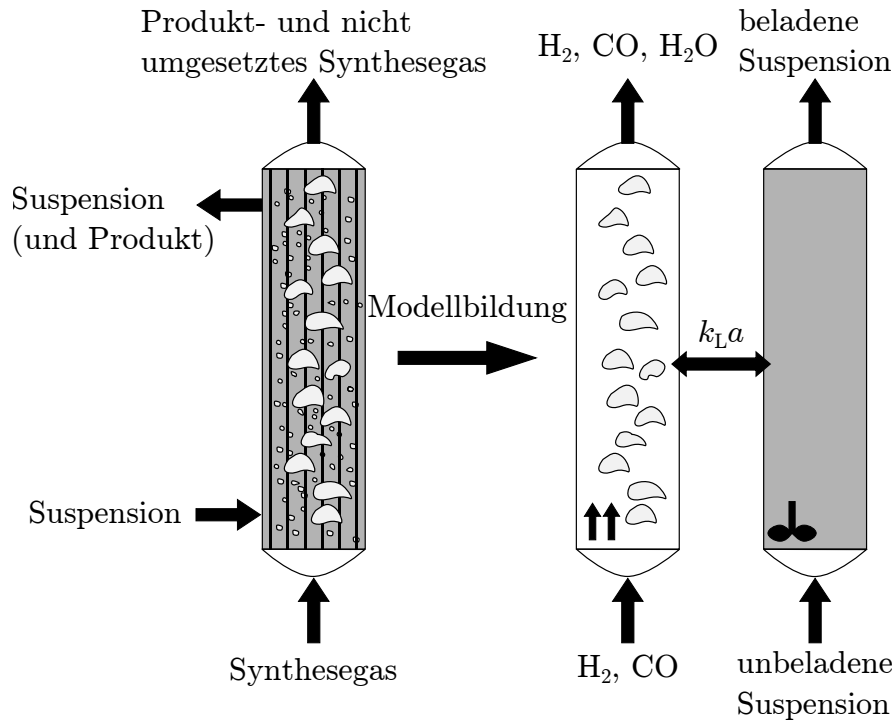


Abb. 5.5: Schematische Darstellung eines technischen Blasensäulenreaktors und dessen Aufteilung in Gasphase (große Blasen) und Suspension innerhalb des mathematischen Modells

(1996) entwickelten *generalized two-phase model*, welches ursprünglich von van Deemter (1961) für Gas-Feststoff-Wirbelschichten entwickelt wurde. Für die Beschreibung des Blasenauftriebs- bzw. Rückvermischungsverhaltens in einer, im heterogenen Strömungsregime betriebenen, Blasensäule wird eine bimodale Blasengrößenverteilung angenommen. Dabei wird davon ausgegangen, dass die kleinen Blasen mit der Suspension mitgeschleppt werden und als eine Phase (*dense phase*) aufgefasst werden können. Wegen des schnellen Aufstiegs der großen Blasen wird die *dense phase* als ideal rückvermischt angenommen. Die großen Blasen werden als *dilute phase* zusammengefasst und aufgrund ihrer hohen Strömungsgeschwindigkeit als Kolbenstrom modelliert. Anwendung findet diese Art der Modellbildung in diversen Veröffentlichungen (z.B.: van der Laan (1999), Maretto et al. (1999), de Swart et al. (2002), Riedel (2003)).

Großtechnische FT-Reaktoren werden im heterogenen Strömungsregime mit einem möglichst hohen Katalysatorvolumenanteil in der Suspension betrieben, um die Raum-Zeit-Ausbeute zu

maximieren. Laut Maretto et al. (1999) ist in der industriellen Praxis ein Katalysatorvolumenanteil bis zu 40 % realisierbar. Nach Krishna (2000) begünstigt ein hoher Volumenanteil des Katalysators die Koaleszenzneigung der Blasen, sodass im heterogenen Strömungsregime ab einem Wert von $c_V \approx 30\%$ der Gasgehalt der kleinen Blasen vernachlässigt werden kann. Daher werden im vorgestellten mathematischen Modell die kleinen Blasen, bei dem angenommenen Katalysatorvolumenanteil von $c_V = 35\%$ (siehe Tabelle D.9), nicht gesondert bilanziert. Das komplette Gasvolumen wird demnach als ein Großblasenkollektiv mit PF-Verhalten modelliert. Die Suspension wird pseudohomogen mit PMF-Verhalten modelliert und ist über Stofftransportvorgänge mit der Gasphase verknüpft. Es wird angenommen, dass keine Sedimentation des Katalysators stattfindet, was aufgrund des geringen Katalysatorpartikeldurchmessers, der Turbulenz der aufsteigenden Großblasen und der entgegen der Gravitation strömenden Suspension gerechtfertigt scheint.

In Abbildung 5.6 sind die Ströme der Stoffbilanz der Komponente i um die Suspension dargestellt. Dabei werden Gasphase und Suspension gedanklich entlang der Reaktorlänge getrennt.

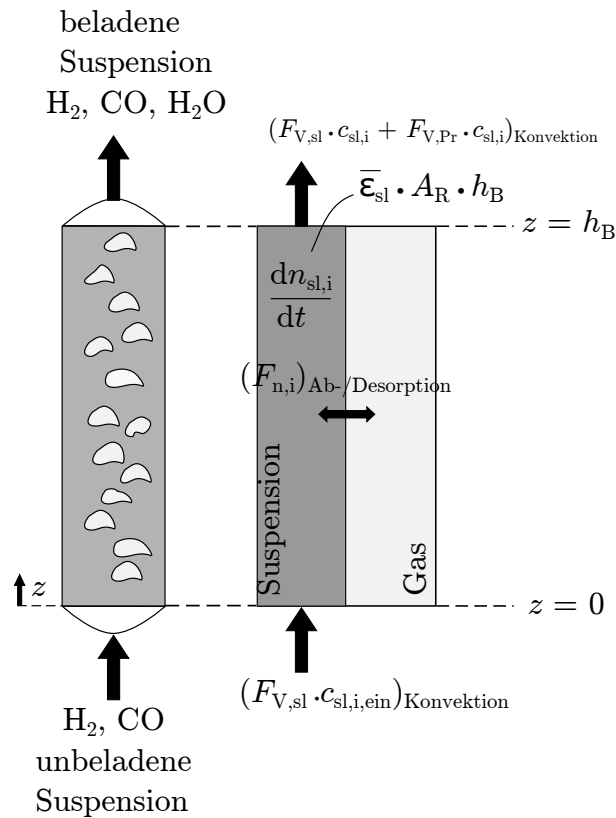


Abb. 5.6: Bilanzierung der Suspension innerhalb des mathematischen Modells des technischen Blasensäulenreaktors

Die Bilanz (Gleichung 5.26) besteht aus dem Akkumulationsterm auf der linken Seite, dem Konvektionsterm, einem Produktionsterm für die durch Reaktion erzeugte Flüssigkeit, dem Reaktionsterm und einem Term, der den Stoffübergangstrom zwischen Gasphase und Suspension beschreibt. Dabei tritt das Problem auf, dass sich der Gasanteil aufgrund der differentiellen Betrachtungsweise der Gasphase über die Reaktorhöhe ändert, der Suspensionsanteil allerdings keine lokale Größe ist. Es wird daher auf ein mittleres ϵ_{sl} zurückgegriffen. Integral gilt $\bar{\epsilon}_{sl} + \int_0^{h_B} \frac{\epsilon_G}{h_B} dz = 1$. Im Vergleich zur allgemeinen Bilanz in Gleichung 5.21 gilt die Bilanzgleichung für die Suspension, da die Flüssigkeit und der Katalysator als pseudohomogene

Phase zusammen bilanziert werden können. Wegen der Annahme einer idealen Rückvermischung kann auf den Dispersionsterm und auf die differentielle Bilanzierung der Suspension verzichtet werden.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(\bar{\epsilon}_{sl} \cdot c_{sl,i}) &= \frac{u_{sl}}{h_B} \cdot (c_{sl,i,ein} - c_{sl,i}) - \frac{F_{V,Prod}}{A_R \cdot h_B} \cdot c_{sl,i} \cdot (1 - c_V)^{-1} + \\ &\frac{1}{A_R \cdot h_B} \cdot \nu_i \cdot m_{Kat} \cdot r_{FT} + \frac{1}{h_B} \cdot \int_0^{h_B} (k_L a)_i \cdot \left(\frac{c_{G,i}}{H_i^*} - c_{sl,i} \right) \cdot dz \end{aligned} \quad (5.26)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit der FT-Synthese (r_{FT}) wird über den Ansatz von Yates et al. (1991) beschrieben, wobei „fiktive“ H_2 - und CO -Partialdrücke verwendet werden. Diese ergeben sich aus den H_2 - und CO -Konzentrationen in der Suspension und dem entsprechenden Henry-Koeffizienten. Die Berechnung der FT-Reaktionsgeschwindigkeit ist in Gleichung 5.28 gezeigt.

$$r_{FT} = k_{FT} \cdot \frac{p_{H_2}^* \cdot p_{CO}^*}{1 + a_{FT} \cdot p_{CO}^*} \quad (5.27)$$

$$= k_{FT} \cdot \frac{c_{sl,H_2} \cdot H_{H_2}^* \cdot c_{sl,CO} \cdot H_{CO}^* \cdot R^2 \cdot T_G^2}{1 + a_{FT} \cdot c_{sl,CO} \cdot H_{CO}^* \cdot R \cdot T_G} \quad (5.28)$$

Der produzierte Volumenstrom der Modellflüssigkeit C_{60} berechnet sich nach Gleichung 5.29.

$$F_{V,Prod} = \nu_L \cdot \frac{m_{Kat} \cdot \tilde{M}_{C60}}{\rho_L} \cdot r_{FT} \quad (5.29)$$

Abbildung 5.7 zeigt die Stoffströme der differentiellen Bilanz der Gasphase. Die partielle Differentialgleichung 5.30 besteht neben dem Akkumulationsterm aus dem Konvektionsterm und dem Term zur Beschreibung des Stoffübergangs zwischen Gasphase und Suspension. Im Vergleich zu Gleichung 5.20 entfällt der Dispersionsterm, da die Gasphase als Kolbenströmung modelliert wird.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_G \cdot c_{G,i}) = -\frac{\partial}{\partial z}(u_G \cdot c_{G,i}) - (k_L a)_i \cdot \left(\frac{c_{G,i}}{H_i^*} - c_{sl,i} \right) \quad (5.30)$$

In Gleichung 5.31 ist die Gesamtbilanz der Gasphase zur Berechnung der Gaskontraktion angegeben. Diese erhält man durch Addition der Stoffbilanzen aller gasförmigen Spezies.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_G \cdot c_G) = -c_G \cdot \frac{\partial u_G}{\partial z} - \sum_{j=1}^{N_S} (k_L a)_j \cdot \left(\frac{c_{G,j}}{H_j^*} - c_{sl,j} \right) \quad (5.31)$$

Die allgemeine Energiebilanz (Gleichung 5.25) vereinfacht sich, da auf die differentielle Bilanzierung, aufgrund der Isothermie des Reaktors, verzichtet werden kann. Zudem entfällt der konvektive Term der Suspension, da diese bei Reaktortemperatur zugegeben und abgeführt wird. Um die integrale Energiebilanz aufstellen zu können, müssen die Gasphasendichte ρ_G , der Gasanteil ϵ_G , die Gesamtgaskonzentration c_G und der Wärmedurchgangskoeffizient $k_{Kühl}$

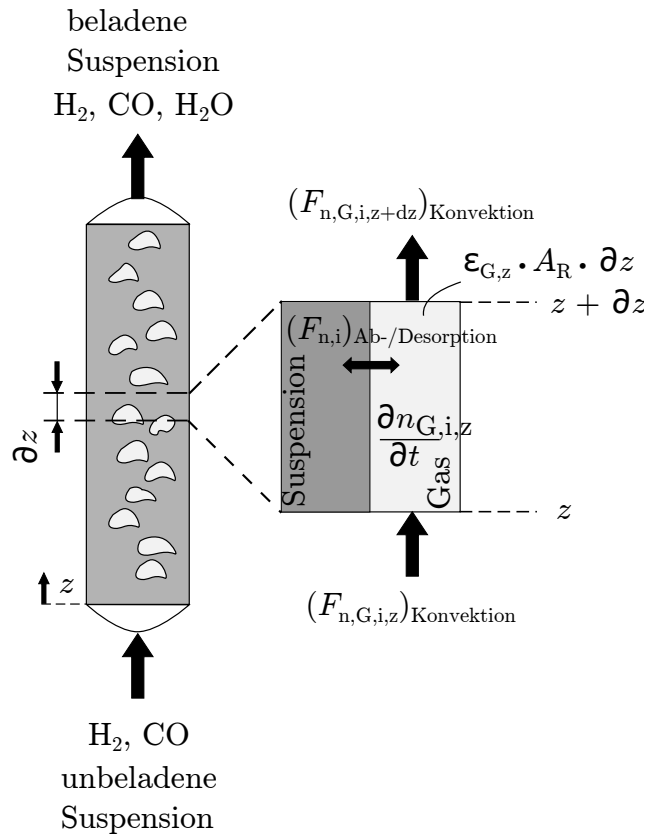


Abb. 5.7: Bilanzierung der Gasphase (große Blasen) innerhalb des mathematischen Modells des technischen Blasensäulenreaktors

über die Reaktorhöhe gemittelt werden. Es ergibt sich die vereinfachte Energiebilanz 5.32.

$$\begin{aligned}
 c_{p,sl} \cdot \rho_{sl} \cdot V_{sl} \cdot \frac{dT}{dt} + A_R \cdot \frac{d}{dt} (\bar{c}_{p,G} \cdot \bar{\rho}_G \cdot h_B \cdot \bar{\epsilon}_G \cdot T) = \\
 A_R \cdot (u_{G,ein} \cdot \rho_{G,ein} \cdot c_{p,G,ein} \cdot T_{G,ein} - u_{G,aus} \cdot \rho_{G,aus} \cdot c_{p,G,aus} \cdot T) - \\
 F_{V,Prod} \cdot c_{p,L} \cdot \rho_L \cdot T - \Delta_R H \cdot m_{Kat} \cdot r_{FT} - \bar{k}_{Kühl} \cdot a_{Kühl} \cdot A_R \cdot h_B \cdot (T_L - T_{Kühl}) \quad (5.32)
 \end{aligned}$$

Im Rahmen der Modellierung des technischen Blasensäulenreaktors werden die Komponenten H_2 , CO und H_2O ($N_S = 3$) in der Gas- und in der Flüssigphase betrachtet. Zudem muss eine Gesamtgasphasen- und eine Energiebilanz gelöst werden. Man erhält demnach $2 \cdot N_S = 6$ partielle und 2 gewöhnliche Differentialgleichungen. Zur numerischen Lösung der partiellen Differentialgleichungen werden diese in ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen nach Schiesser (1991) überführt. Dazu gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten. Zum einen kann die Zeit durch finite Differenzen diskretisiert werden (horizontale Linienmethode), zum anderen kann eine örtliche Diskretisierung vorgenommen werden (vertikale Linienmethode). In Gleichung 5.33 ist die Diskretisierung der Stoffbilanz der Suspension nach der vertikalen Linienmethode dargestellt.

$$\begin{aligned}
 \bar{\epsilon}_{sl} \cdot \frac{dc_{sl,i}}{dt} = \frac{u_{sl}}{h_B} \cdot (c_{sl,i,ein} - c_{sl,i}) - \frac{F_{V,Prod}}{A_R \cdot h_B} \cdot c_{sl,i} \cdot (1 - c_V)^{-1} + \\
 \frac{1}{A_R \cdot h_B} \cdot \nu_i \cdot m_{Kat} \cdot r_{FT} + \frac{\Delta z}{h_B} \cdot \sum_{j=2}^{h_B/\Delta z} (k_L a)_i^j \cdot \left(\frac{c_{G,i}^j}{H_i} - c_{sl,i} \right) - c_{sl,i} \cdot \frac{d\bar{\epsilon}_{sl}}{dt} \quad (5.33)
 \end{aligned}$$

Die Stoffbilanzen der Gasphase sind in den Gleichungen 5.34 und 5.35 dargestellt. Es ergibt sich somit ein System von $2 \cdot N_S \cdot h_B / \Delta z$ gewöhnlicher Differentialgleichungen zuzüglich zweier integraler Bilanzen 5.32 und 5.33.

$$\epsilon_G^j \cdot \frac{dc_{G,i}}{dt} = -\frac{u_G^j \cdot c_{G,i}^j - u_G^{j-1} \cdot c_{G,i}^{j-1}}{\Delta z} - (k_{La})_i^j \cdot \left(\frac{c_{G,i}^j}{H_i} - c_{sl,i} \right) - c_{G,i}^j \cdot \frac{d\epsilon_G^j}{dt} \quad (5.34)$$

$$c_G \cdot \frac{d\epsilon_G^j}{dt} = -c_G \cdot \frac{u_G^j - u_G^{j-1}}{\Delta z} - \sum_{j=1}^{N_S} (k_{La})_i^j \cdot \left(\frac{c_{G,i}^j}{H_i} - c_{sl,i} \right) - \epsilon_G^j \cdot \frac{dc_G}{dt} \quad (5.35)$$

Die für die Lösung der Bilanzgleichungen notwendigen Modellparameter, Stoffdaten, Korrelationen und verwendeten numerischen Lösungsmethoden sind in Kapitel D bzw. in Tabelle D.9 wiedergegeben.

5.5 Experimentelle Vorgehensweise und Methoden

In dieser Arbeit wird zwischen experimentellen Untersuchungen unter stationären, d.h. die Betriebsvariablen sind über die Zeit konstant, und instationären, d.h. es werden eine oder mehrere Betriebsbedingungen variiert, unterschieden. Dabei werden die experimentellen Untersuchungen unter instationären Bedingungen in Versuche mit sprunghafter und periodischer Änderung der Betriebsbedingungen unterteilt. Es kommen demnach drei Arten experimenteller Untersuchungen zur Anwendung: (i) Versuche unter stationären Bedingungen zur Bestimmung kinetischer Parameter und zur Untersuchung der Produktverteilung bei verschiedenen Betriebsbedingungen, (ii) Versuche mit sprunghafter Änderung der Betriebsvariablen ($F_{V,\text{ein,NTP}}$, $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$, T_R), um mit Hilfe des mathematischen Modells der Laborapparatur mögliche Katalysator- und Apparatureffekte identifizieren zu können, (iii) Versuche mit periodischer Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses. Die letzteren haben das Ziel bei „moderater“ und „extremer“ Variation eine mögliche Änderung der Katalysatoraktivität zu quantifizieren und mögliche Limitierungen des flexiblen Betriebs aufzudecken. Die Vorgehensweise für die experimentellen Untersuchungen unter stationären Bedingungen beruht auf den Erfahrungen aus Vorgängerarbeiten (Claeys 1997; Edzang 2015; Iglesias Gonzalez 2015; Pabst 2013; Riedel 2003). Die experimentellen Methoden zur Untersuchung unter instationären Bedingungen (Versuche mit sprunghafter und periodischer Änderung) werden detailliert dargestellt, da diese speziell für diese Arbeit entwickelt wurden.

5.5.1 Durchführung und Auswertung der Versuche unter stationären Bedingungen

Katalysatorvorbereitung und Versuchsablauf

Sowohl für die Versuche im Laborfestbettreaktor als auch im Laborsuspensionsreaktor wurde der Co-Referenzkatalysator zunächst gemahlen und 5 g bzw. 2 g (Versuche im Laborsuspensionsreaktor) bzw. 1 g (Versuche im Laborfestbettreaktor) der Fraktion $56 \mu\text{m} < d_p < 100 \mu\text{m}$ zusammen mit SiC-Partikeln nach der in Abschnitt 5.1 dargestellten Vorgehensweise in den

Festbettreaktor eingebracht und anschließend gemäß den in Tabelle 5.5 dargestellten Bedingungen reduziert und formiert (siehe dazu Abschnitt 3.2.1). Dabei wurde die Temperatur, der Druck, der CO-Umsatz und die CH₄-Selektivität kontrolliert. Für nachfolgende kinetische Un-

Tab. 5.5: Bedingungen bei Reduktion und Formierung des Co-Referenzkatalysators im Laborsuspensionsreaktor (SR) und im Laborfestbettreaktor (FB), Angabe der Volumenströme für 5 g/2 g/1 g Katalysator, siehe Mena Subiranas (2008)

	T / °C	p _{ges} / MPa	F _{V,i,NTP} / cm ³ min ⁻¹			t _{Halt} / h
			CO	H ₂	Ar	
Reduktion, FB	400	0,1	-	75/30/15	25/10/5	16*
Formierung, FB	210	1	25/25/12,5	50/50/25	75/75/37,5	48 (- 300)
Formierung, SR	210	1	50/25/-	100/50/-	-/-/-	- 252

* Die Aufheizung von Raumtemperatur bis auf 400 °C erfolgte mit einer Rate von 2 °C min⁻¹

tersuchungen im Laborfestbettreaktor wurden die Versuchsbedingungen der Formierung nicht geändert. Die Formierungsbedingungen wurden beibehalten bis sich ein stabiler Katalysatorzustand bezüglich des CO-Umsatzes und der CH₄-Selektivität einstellte. Dieses Kriterium wurde bei allen experimentellen Untersuchungen nach maximal 300 Stunden erreicht. Sollte der Katalysator im Laborsuspensionsreaktor untersucht werden, wurde die Schüttung nach Ablauf einer 48-stündigen Formierungsphase aus dem Laborfestbettreaktor entnommen und in den Laborsuspensionsreaktor überführt. Um sicherzustellen, dass die Aktivität des Katalysators nicht durch die Überführung an der Luft in den Laborsuspensionsreaktor beeinträchtigt wird, wurden ebenfalls Untersuchungen des Katalysators nach der Überführung unter Schutzatmosphäre durchgeführt. Dabei wurden vergleichbare Aktivitäten und Selektivitäten gemessen. Es wird davon ausgegangen, dass sich während der Formierungsphase eine Passivierungsschicht aus FT-Produkten um die Katalysatorpartikel gebildet hat, die den Katalysator vor Reoxidation an der Luft schützt. Im Suspensionsreaktor wurden nach der Überführung die gleichen Formierungsbedingungen wie im Festbettreaktor eingestellt. Allerdings kann auf die Zugabe von Argon verzichtet werden, da die Gefahr der Temperaturstaubildung durch die Rückvermischung ausgeschlossen wird.

Nach der Formierung können die Versuchsbedingungen geändert werden. Für die Untersuchung unter stationären Bedingungen wurden mindestens 20 Messungen mit dem online-GC durchgeführt. Nach Abschluss der online-GC-Messungen wurden mindestens 5 Ampullenproben entnommen, von denen mindestens zwei Ampullenproben mit dem offline-GC ausgewertet wurden. Die aus den GC-Messungen erhaltenen Werte wurden anschließend gemittelt.

Definitionen für die Versuchsauswertung

Mit den im online-, offline- und μ -GC ermittelten Signalflächen der Gaskomponenten können durch Bezug auf das zugesetzte Referenzgas (15 cm³ min⁻¹, 99,5 Vol.-% N₂ und 0,5 Vol.-% CPr) die jeweiligen Stoffströme berechnet werden. Dabei wird N₂ im WLD und CPr im FID als Referenzkomponente eingesetzt. Über das ideale Gasgesetz kann der N₂- bzw. CPr-Stoffstrom

berechnet werden (Gleichungen 5.36 und 5.37)

$$F_{n,N_2,NTP} = (1 - y_{CPr}) \cdot F_{V,Ref,NTP} \cdot \frac{p_N}{R \cdot T_N} \quad (5.36)$$

$$F_{n,CPr,NTP} = y_{CPr} \cdot F_{V,Ref,NTP} \cdot \frac{p_N}{R \cdot T_N} \quad (5.37)$$

Der Stoffstrom der Komponente i berechnet sich für die WLD-Messungen nach Gleichung 5.38. Dabei werden die Korrekturfaktoren $f_{i,WLD}$ durch Mehrpunktkalibrierung mit Hilfe von Kalibriergasflaschen bestimmt.

$$F_{n,i,WLD} = f_{i,WLD} \cdot \frac{A_{i,WLD}}{A_{N_2}} \cdot F_{n,N_2,NTP} \quad (5.38)$$

Für die im FID ermittelten Signalflächen werden die Stoffströme der jeweiligen Komponente durch Gleichung 5.39 berechnet. Im FID ist die Signalfläche für KWSt proportional zur Anzahl der C-Atome. Daher ergeben sich Korrekturfaktoren von eins für alle KWSt. Für sauerstoffhaltige Verbindungen sind allerdings andere Korrekturfaktoren anzusetzen. Diese können der Arbeit von van Steen (1993) entnommen werden.

$$F_{n,i,FID} = f_{i,FID} \cdot \frac{A_{i,FID}}{A_{CPr}} \cdot \frac{N_{C,CPr}}{N_{C,i}} \cdot F_{n,CPr,NTP} \quad (5.39)$$

Da die H_2O -Konzentration nicht mit den eingesetzten Gaschromatographen bestimmt werden kann, wird der H_2O -Stoffstrom über eine Sauerstoffbilanz berechnet (siehe Gleichung 5.40). Dabei werden die CO - und CO_2 -Stoffströme aus den Messdaten des online-GC und die Stoffströme der Alkohole aus den Messdaten des offline-GC ermittelt.

$$F_{n,H_2O,aus} = F_{n,CO,ein} - F_{n,CO,aus} - 2 \cdot F_{n,CO_2,aus} - \sum_i F_{n,i,Alkohol,aus} \quad (5.40)$$

Der Zusammenhang zwischen r_{FT} und der CO -Verbrauchsgeschwindigkeit ist zusammen mit dem gewählten kinetischen Ansatz (Yates et al. 1991) in Gleichung 5.41 dargestellt. Über den Arrhenius-Ansatz ist die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{FT} von der Temperatur beschrieben (Gleichung 5.42).

$$r_{FT} = -r_{CO} = k_{FT,Yates} \cdot \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO}}{(1 + a_{FT} \cdot p_{CO})^2} \quad (5.41)$$

$$k_{FT,Yates} = k_{0,FT} \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{R \cdot T}\right) \quad (5.42)$$

$$\ln k_{FT,Yates} = \ln k_{0,FT} + \frac{-E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5.43)$$

Zur Berechnung der Partialdrücke wird das Gesetz von Dalton herangezogen (Gleichung 5.44).

$$p_i = y_i \cdot p_{ges} \quad (5.44)$$

Die Berechnung der Stoffmengenanteile der Komponente i in der Gasphase erfolgt über Gleichung 5.45.

$$y_i = \frac{F_{n,i}}{F_{n,ges}} \quad (5.45)$$

Für den Vergleich der Produktverteilung bei verschiedenen Versuchsbedingungen werden zwei weitere Definitionen für den Stoffmengenanteil herangezogen. In Gleichung 5.46 wird der Stoffmengenstrom der Komponente i auf den Gesamtstoffmengenstrom aller im FID detektierten Spezies, d.h. aller kohlenstoffhaltigen Spezies, die gasförmig im Heißabscheider vorliegen, bezogen. Die Zusammensetzung in den Ampullenproben ist demnach durch das Gas-Flüssig-Gleichgewicht im Reaktor bzw. im Heißabscheider festgelegt. Dieses hängt von den eingestellten Temperaturen (im Reaktor und im Heißabscheider), dem Druck und der Zusammensetzung des Produktgases, d.h. vom Umsatz, ab. Daher können die auf diese Weise ermittelten Stoffmengenanteile bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen nur mit Hilfe eines iterativen Verfahrens bei dem über die Berücksichtigung des Gas-Flüssig-Gleichgewichts von der Zusammensetzung in den Ampullenproben auf die Produktzusammensetzung im Reaktor zurückgerechnet wird, verglichen werden. Die Anwendung dieses Verfahrens ist in der Arbeit von Pabst (2013) dargestellt.

$$y_i^* = \frac{F_{n,i,FID}}{\sum_i F_{n,i,FID}} \quad (5.46)$$

Für die Auswertung der experimentellen Untersuchungen bei periodischer Änderung der Eintrittsbedingungen kann die erläuterte Vorgehensweise nur mit sehr großem Aufwand realisiert werden, da das Gas-Flüssig-Gleichgewicht zeitabhängig berechnet und die Iteration für jeden Zeitschritt durchgeführt werden müsste. Daher wird der Stoffmengenstrom der Komponente i nur auf den Gesamtstoffmengenstrom der Spezies bezogen, die bei den zu vergleichenden Versuchsbedingungen vollständig gasförmig im Heißabscheider vorliegen (Gleichung 5.47). Das Phasengleichgewicht im Heißabscheider wurde für typische Betriebsbedingungen und eine typische Reaktoraustrittszusammensetzung mit dem Programm *AspenPlus* und der Zustandsgleichung nach Redlich-Kwong-Soave für die KWSt-Spezies von C_1 - C_{30} berechnet. Die berechneten Gasphasenanteile der jeweiligen KWSt sind in Abbildung B.5 dargestellt.

$$y_i^{**} = \frac{F_{n,i,FID}}{\sum_{i=1}^{10} F_{n,i,FID}} \quad (5.47)$$

Bestimmung kinetischer Parameter im Laborsuspensionsreaktor

Der Laborsuspensionsreaktor kann als ideal rückvermischt angesehen werden. Daher ist die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit im gesamten Suspensionsvolumen konstant. Sie kann nach Gleichung 5.48 direkt aus den gemessenen, austretenden CO-Stoffströmen berechnet werden.

$$r_{FT,exp} = -r_{CO,exp} = \frac{F_{n,CO,ein} - F_{n,CO,aus}}{m_{Kat}} \quad (5.48)$$

Für die experimentellen Untersuchungen zur Bestimmung der kinetischen Parameter im La-

borsuspensionsreaktor wird die Heißabscheidertemperatur auf dieselbe Temperatur wie im Reaktor eingestellt. Auf diese Weise stellt sich dasselbe Gas-Flüssig-Gleichgewicht im Heißabscheider ein. Die in den Ampullenproben gemessenen Konzentrationen spiegeln daher direkt die Reaktorkonzentrationen wider. Der Gesamtstoffstrom ergibt sich demnach über die Addition der Stoffströme aus den WLD-Messungen (online-GC), den FID-Messungen (offline-GC) und dem aus der O₂-Bilanz berechneten H₂O-Stoffstrom. Dabei wird der aus den FID-Messungen ermittelte CH₄-Stoffstrom herangezogen.

$$F_{n,\text{ges,aus}} = \sum_i F_{n,i,\text{WLD}} + \sum_i F_{n,i,\text{FID}} + F_{n,\text{H}_2\text{O}} \quad (5.49)$$

Mit Kenntnis des Gesamtstoffstroms können nun die H₂- und CO-Partialdrücke berechnet werden (Gleichungen 5.44 und 5.45). Die Ermittlung der kinetischen Parameter erfolgt über die Anpassung des Inhibierungsterms $a_{\text{FT,ber}}$ für alle Temperaturen und der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{FT,ber}}$ separat für jede untersuchte Temperatur, sodass die Fehlerquadrate zwischen den rechnerischen Reaktionsgeschwindigkeiten $r_{\text{FT,ber}}$ und den bei der jeweiligen Temperatur experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten $r_{\text{FT,exp}}$ minimal werden. Das iterative Verfahren ist in Tabelle 5.6 dargestellt.

Tab. 5.6: Iteratives Verfahren zur Bestimmung der Parameter des kinetischen Ansatzes nach Yates et al. (1991) (siehe Gleichung 5.41) im Laborsuspensionsreaktor

Ablauf	Gleichung
iteratives Verfahren Schritte 1. - 3. (<i>lsqnonlin</i> -Löser mit Trust-Region-Verfahren in MATLAB)	
1. Bestimmung der Schätzwerte für $a_{\text{FT,Schätz}} \neq f(T)$ und $k_{\text{FT,Yates,Schätz}} = f(T)$	
2. Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit r_{FT} mit den experimentell bestimmten Partialdrücken	5.41
3. Berechnung der Fehlerquadrate zwischen r_{FT} und $r_{\text{FT,exp}}$ und Minimierung der Fehlerquadratsumme (\rightarrow Schritt 1)	5.43
4. Ermittlung von $E_{\text{A,FT}}$ und $k_{0,\text{FT,Yates}}$ aus den ermittelten $k_{\text{FT,Yates}}$ über Auftragung von $\ln k_{\text{FT,Yates}}$ über $\frac{1}{T}$	

Bestimmung kinetischer Parameter im Laborfestbettreaktor

Die kinetische Auswertung der im Laborfestbettreaktor ermittelten Messdaten erfolgt mit Hilfe des in Abschnitt 5.4.1 vorgestellten mathematischen Modells.

Die Anpassung der kinetischen Parameter $k_{\text{FT,Yates}}$ und a_{FT} an die Messwerte und die anschließende Berechnung des präexponentiellen Faktors $k_{0,\text{FT,Yates}}$ und der Aktivierungsenergie E_{A} ist in Tabelle 5.7 dargestellt.

Tab. 5.7: Iteratives Verfahren zur Bestimmung der Parameter des kinetischen Ansatzes nach Yates et al. (1991) (siehe Gleichung 5.41) im Laborfestbettreaktor

Ablauf	Gleichung
iteratives Verfahren Schritte 1. - 3. (<i>lsqnonlin</i> -Löser mit <i>Trust-Region</i> -Verfahren in MATLAB)	
1. Bestimmung der Schätzwerte für $a_{\text{FT,Schätz}} \neq f(T)$ und $k_{\text{FT,Yates,Schätz}} = f(T)$	
2. Lösung der differentiellen Stoffbilanzen des Festbettreaktors für H_2 , CO und H_2O mit dem ode-Löser <i>ode45</i> in MATLAB® und Berechnung von X_{CO}	5.19
3. Berechnung der Fehlerquadrate zwischen X_{CO} und $X_{\text{CO,exp}}$ und Minimierung der Fehlerquadratsumme (\rightarrow Schritt 1)	5.43
4. Ermittlung von $E_{\text{A,FT}}$ und $k_{0,\text{FT,Yates}}$ aus den ermittelten $k_{\text{FT,Yates}}$ über Auftragung von $\ln k_{\text{FT,Yates}}$ über $\frac{1}{T}$	

5.5.2 Durchführung und Auswertung der Versuche unter instationären Bedingungen

Sprungänderung der Betriebsvariablen

Tabelle 5.8 zeigt eine Übersicht über die durchgeführten experimentellen Untersuchungen mit Sprungänderung der Betriebsvariablen. Dabei wurde die CO -Konzentration $y_{\text{CO,R,ein}}$ bei Abwesenheit des Katalysators variiert, um die Aufteilung der Abscheidervolumina bzw. des Ampullenprobennehmersvolumens auf PF- und PMF-Volumen zu bestimmen. Mit Hilfe von weiteren Versuchen (Sprungänderung: $F_{\text{V,ein,NTP}}$, $T_{\text{R,Soll}}$ und $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R,ein}}$) in Abwesenheit des Katalysators konnte das Verweilzeitmodell der Laborapparatur mit Suspensionsreaktor validiert und katalysatorunabhängige Effekte in Reaktor und Laborapparatur näher untersucht werden.

Weiterhin wurden Versuche mit Sprungänderung der Reaktorsolltemperatur, des Eintrittsvolumenstromes und des $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R,ein}}$ -Verhältnisses in Anwesenheit des Katalysators durchgeführt. Diese erfolgten, um mögliche Katalysator- und Apparatureffekte durch den Vergleich mit den Ergebnissen des mathematischen Modells der Laborapparatur (siehe Abschnitt 5.4.1) unter instationären Bedingungen identifizieren zu können.

Zur Messwertaufnahme kamen der kontinuierlich messende IR-Sensor und der μ -GC mit einer Messdauer von etwa 5 Minuten zum Einsatz. Zunächst wurden die Startversuchsbedingungen eingestellt und mittels CO und CH_4 -Stoffstrombestimmung kontrolliert, ob stationäre Werte erreicht wurden. Zum Zeitpunkt $t = 0$ wurden die jeweiligen Versuchsparameter ($y_{\text{CO,R,ein}}$, $T_{\text{R,Soll}}$, $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R,ein}}$ bzw. $F_{\text{V,ein,NTP}}$) sprunghaft geändert und der Verlauf des CO bzw. CH_4 -Stoffstroms, der CO -Konzentration, des Gesamtvolumenstromes, der Temperaturen und Drücke aufgezeichnet.

Periodische Änderung des $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R,ein}}$ -Verhältnisses

Die Untersuchungen mit Sprungänderung der Betriebsvariablen ermöglichten zunächst die qualitative Beschreibung möglicher Katalysator- bzw. Apparatureffekte unter instationären Bedingungen. Zur quantitativen Beschreibung und unter Einbeziehung der Produktverteilung

Tab. 5.8: Übersicht über die durchgeführten experimentellen Untersuchungen bei sprungartiger Änderung der Betriebsvariablen im Suspensionsreaktor

Betriebsvariable	Reaktion	$F_{V,\text{ein},\text{NTP}}$ / $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	T_{R} / $^{\circ}\text{C}$	p_{R} / MPa	$(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ / -	$y_{\text{CO,R,ein}}$ / -
$y_{\text{CO,R,ein}}$	nein	100	210	1	-	$0^1 \rightarrow 0,05^1$ $0^1 \rightleftharpoons 0,1^1$ $0^1 \rightarrow 0,15^1$
$T_{\text{R,Soll}}$	nein	60; 75	200 \rightarrow 190 210 \rightarrow 190	0,5; 1	2	$0,33^2$
	ja	60; 75	200 \rightarrow 190 210 \rightarrow 190	0,5; 1	2	$0,33^2$
$F_{V,\text{ein},\text{NTP}}$	nein	60 \rightarrow 100	190; 200	0,5; 1	2	$0,33^2$
	ja	60 \rightarrow 100 75 \rightarrow 60	190; 200	0,5; 1	2	$0,33^2$
$(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$	ja	100	210	0,2	1,1 \rightarrow 2 2 \rightarrow 1,1	$0,47^2 \rightarrow 0,33^2$ $0,33^2 \rightarrow 0,47^2$

¹ Rest Ar² Rest H₂

wurden exemplarische Messungen mit periodischer Änderung des $(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ -Verhältnisses durchgeführt. Dabei kamen sowohl der Laborsuspensions- als auch der Laborfestbettreaktor zum Einsatz. Das Ziel dabei war die Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Periodendauern bei gleicher (H_2/CO) -Amplitude auf die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit und die Produktverteilung.

Im Suspensionsreaktor bewirkt die Rückvermischung des Reaktors je nach eingestellter Periodendauer eine Verringerung der am Reaktoreintritt anliegenden (H_2/CO) -Amplitude, sodass das $(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ -Verhältnis an die eingestellte Periodendauer angepasst werden muss, um die gleiche (H_2/CO) -Amplitude im Reaktor zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde das mathematische Modell der Laborapparatur (siehe Abschnitt 5.4.1) verwendet und die benötigten $(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ -Verhältnisse berechnet. Diese Berechnungen wurden mit Hilfe von Versuchen mit periodischer Änderung des $(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ -Verhältnisses in Abwesenheit des Katalysators validiert, sodass alle Versuche mit und ohne Katalysator durchgeführt wurden.

Für den Festbettreaktor war dieses Vorgehen nicht notwendig, da hier durch die Kolbenströmung keine Änderung der (H_2/CO) -Amplitude stattfindet. Diese Annahme wurde in Versuchen ohne Katalysator ebenfalls im Rahmen von experimentellen Untersuchungen mit periodischer Änderung des $(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ -Verhältnisses überprüft.

Es wurden in jedem Reaktortyp „moderate“ Änderungen des $(H_2/CO)_{\text{R}}$ -Verhältnisses ($\text{mod: } 1,1 \leq (H_2/CO)_{\text{R}} \leq 2$) bei sechs unterschiedlichen Periodendauern durchgeführt. Die experimentellen Untersuchungen mit „extremen“ Änderungen des $(H_2/CO)_{\text{R}}$ -Verhältnisses ($\text{ex: } 1,1 \leq (H_2/CO)_{\text{R}} < \infty$) wurden aufgrund der Rückvermischung im Suspensionsreaktor nur im Festbettreaktor für vier verschiedene Periodendauern untersucht. In Tabelle 5.9 ist eine Versuchsübersicht gezeigt.

Für die experimentelle Untersuchung bei periodischer Änderung des $(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ -Verhältnis-

Tab. 5.9: Konzentrationen und Volumenströme für Versuche mit periodischer Änderung der Eintrittsbedingungen berechnet für Versuche im Laborsuspensionsreaktor (SR) mit mathematischem Modell der Laborapparatur bzw. festgelegt für Versuche im Laborfestbettreaktor (FB), moderat (mod.): $1,1 \leq (H_2/CO)_R \leq 2$, extrem (ex.): $1,1 \leq (H_2/CO)_R < \infty$

Periodendauer / s	$y_{CO,R,\text{ein},1}^1 / -$		$y_{CO,R,\text{ein},2}^1 / -$		$F_{V,\text{ein},NTP} / \text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	
	SR	FB	SR	FB	SR	FB
	mod.	mod. / ex.	mod.	mod. / ex.	mod.	mod. / ex.
120	0	0,33 / 0	0,8	0,47 / 0,8	106	100 / 100
240	0,2	0,33 / 0	0,6	0,47 / 0,8	100	100 / 100
480	0,29	0,33 / 0	0,51	0,47 / 0,8	100	100 / 100
960	0,33	0,33 / 0	0,47	0,47 / 0,8	100	100 / 100
1920	0,33	0,33 / 0	0,47	0,47 / 0,8	100	100 / 100

¹ Rest H_2

ses wurden zur quantitativen Beschreibung der Änderung der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit bzw. der Produktverteilung Messungen mit dem online-GC und mit der Ampullentechnik durchgeführt. Aufgrund der langen Messzeit des online-GC wird die Periodizität des austretenden Stoffstroms genutzt, um den Verlauf einer Periodendauer abbilden zu können. Das Vorgehen ist dabei in Abbildung 5.8 dargestellt. Zur Veranschaulichung ist der mit Hilfe des

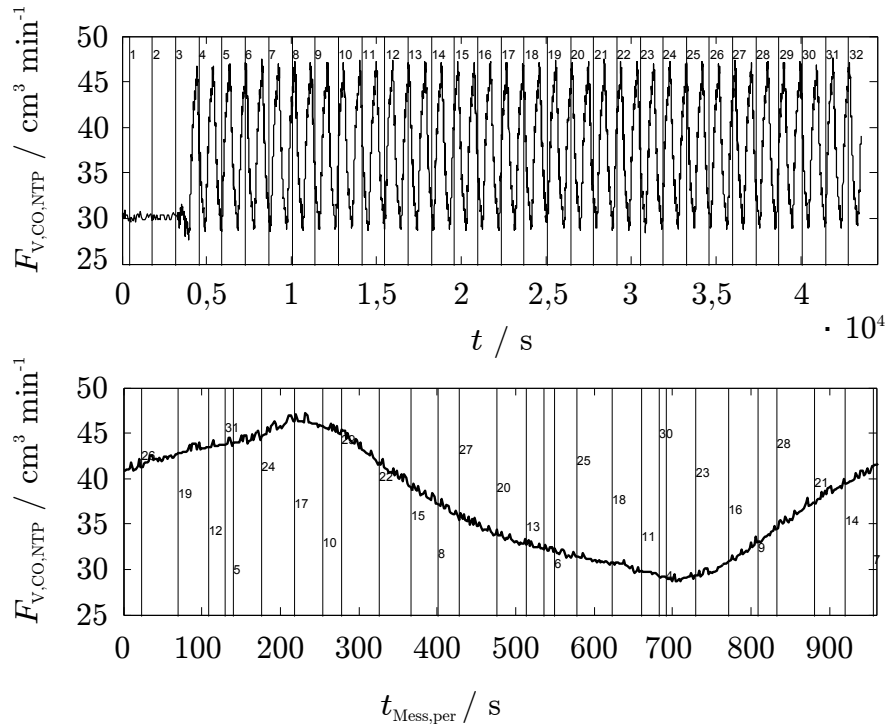


Abb. 5.8: Darstellung der Zeitpunkte der Messwertaufnahme des online-GC über die Versuchszeit (oben) und Projektion auf eine Periodendauer (unten) bei einem Versuch mit periodischer Änderung des $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ -Verhältnisses ($(H_2/CO)_R = 1,1 \leftrightarrow 2$), $t_{\text{Per}} = 960$ s, kontinuierliches Signal des IR-Messgerätes als Orientierung

IR-Sensors und des Seifenblasen-Durchflussmessers bestimmte CO-Volumenstrom für eine periodische Änderung des $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ -Verhältnisses für den gesamten Versuch (oben) und für

eine willkürlich ausgewählte Periode auf die alle online-GC-Messungen projiziert werden (unten) dargestellt. Der Zeitpunkt der online-GC-Messung innerhalb einer Periode $t_{\text{Mess,per}}$ wird dabei über Gleichung 5.50 berechnet, wobei für N_i eine ganze Zahl gewählt wird, sodass die Gleichung 5.51 erfüllt wird.

$$t_{\text{Mess,per}} = t - N_i \cdot t_{\text{per}} \quad (5.50)$$

$$0 \leq t - N_i \cdot t_{\text{per}} < t_{\text{per}} \quad (5.51)$$

Die vertikalen Linien markieren die Probennahme durch den online-GC. Die Ziffer neben der jeweiligen vertikalen Linie gibt die Nummer der Messung an. Durch geschickte Anpassung der Messzeit an die Periodendauer und eine Mindestanzahl an Messungen kann eine Periode durch Sortierung der Einzelmessungen nach der Zeitdifferenz zum jeweiligen Periodenbeginn mit hinreichender Genauigkeit wiedergegeben werden. Die Mittelung dieser Messwerte ergibt dann repräsentative Stoffströme für die untersuchte Periodendauer. Bei der Probennahme wurde gewährleistet, dass die online-GC-Messungen gleichmäßig über die Periodendauer verteilt sind, mindestens 30 Messwerte zur Mittelwertbildung herangezogen werden und sich die Laborapparatur in eingeschwungenem Zustand befindet.

Nachdem eine genügend große Anzahl an online-GC-Messungen vorlag, wurden Ampullenproben an zwölf gleichmäßig über die Periodendauer verteilten Zeitpunkten entnommen, um eine Aussage über die Änderung der Produktverteilung während der periodischen Änderung des $(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ -Verhältnisses treffen zu können. Die Vorgehensweise ist für den Beispielfall einer Periodendauer von $t_{\text{per}} = 960$ s in Tabelle 5.10 dargestellt.

Für diese Periodendauer ergäbe sich eine zeitliche Differenz von 80 s zwischen den Messungen, wenn alle Ampullen in einer Periode entnommen werden sollen. Zur Erleichterung der Probennahme wurde der zeitliche Abstand zwischen zwei Probennahmen für diese Periodendauer auf $\Delta t_{\text{PI}} = 160$ s vergrößert. Demnach erstreckt sich die Gesamtprobennahme für diese Periodendauer über mehrere Perioden. Für alle kürzeren Periodendauern wurden ebenfalls größere zeitliche Abstände zwischen den Probennahmen gewählt als sich über $\Delta t = \frac{t_{\text{per}}}{12}$ ergäbe, sodass sich die Probennahme für alle untersuchten Periodendauern über mehrere Perioden erstreckte. Durch die anschließende Sortierung, gemäß dem Zeitpunkt der Probennahme innerhalb der Periode (in der Tabelle durch Großbuchstaben dargestellt), können die zeitlichen Stoffstromverläufe der C-Spezies über eine repräsentative Periode dargestellt werden. Der dargestellte Probennahmeablauf wurde für jede untersuchte Periodendauer doppelt durchgeführt, sodass für jeden Zeitpunkt innerhalb einer Periode mindestens zwei Ampullenproben zur Verfügung standen.

Tab. 5.10: Darstellung des zeitlichen Ablaufs der Ampullenprobennahme für den offline-GC am Beispiel eines Versuches bei periodischer Änderung des $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ -Verhältnisses ($(H_2/CO)_R = 1,1 \leftrightarrow 2$), $t_{\text{Per}} = 960 \text{ s}$, $t_0 =$ Zeitpunkt der ersten Ampullenprobennahme

Probennummer	Zeitpunkt der Probennahme	zeitl. Einordnung innerhalb einer Periode	Reihenfolge innerhalb der Periode
1	t_0	$0 \cdot t_{\text{Per}}$	A
2	$t_0 + 160 \text{ s}$	$2/12 \cdot t_{\text{Per}}$	C
3	$t_0 + 320 \text{ s}$	$4/12 \cdot t_{\text{Per}}$	E
4	$t_0 + 480 \text{ s}$	$6/12 \cdot t_{\text{Per}}$	G
5	$t_0 + 640 \text{ s}$	$8/12 \cdot t_{\text{Per}}$	I
6	$t_0 + 800 \text{ s}$	$10/12 \cdot t_{\text{Per}}$	K
7	$t_0 + 1040 \text{ s}$	$1/12 \cdot t_{\text{Per}}$	B
8	$t_0 + 1200 \text{ s}$	$3/12 \cdot t_{\text{Per}}$	D
9	$t_0 + 1360 \text{ s}$	$5/12 \cdot t_{\text{Per}}$	F
10	$t_0 + 1520 \text{ s}$	$7/12 \cdot t_{\text{Per}}$	H
11	$t_0 + 1680 \text{ s}$	$9/12 \cdot t_{\text{Per}}$	J
12	$t_0 + 1840 \text{ s}$	$11/12 \cdot t_{\text{Per}}$	L

6 Ergebnisse und Diskussion

Im vorliegenden Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen und rechnerischen Untersuchungen dargestellt und diskutiert. Eine Übersicht über die durchgeführten Untersuchungen bietet Abbildung 6.1. Es wurden Versuche unter stationären Bedingungen durchgeführt, um

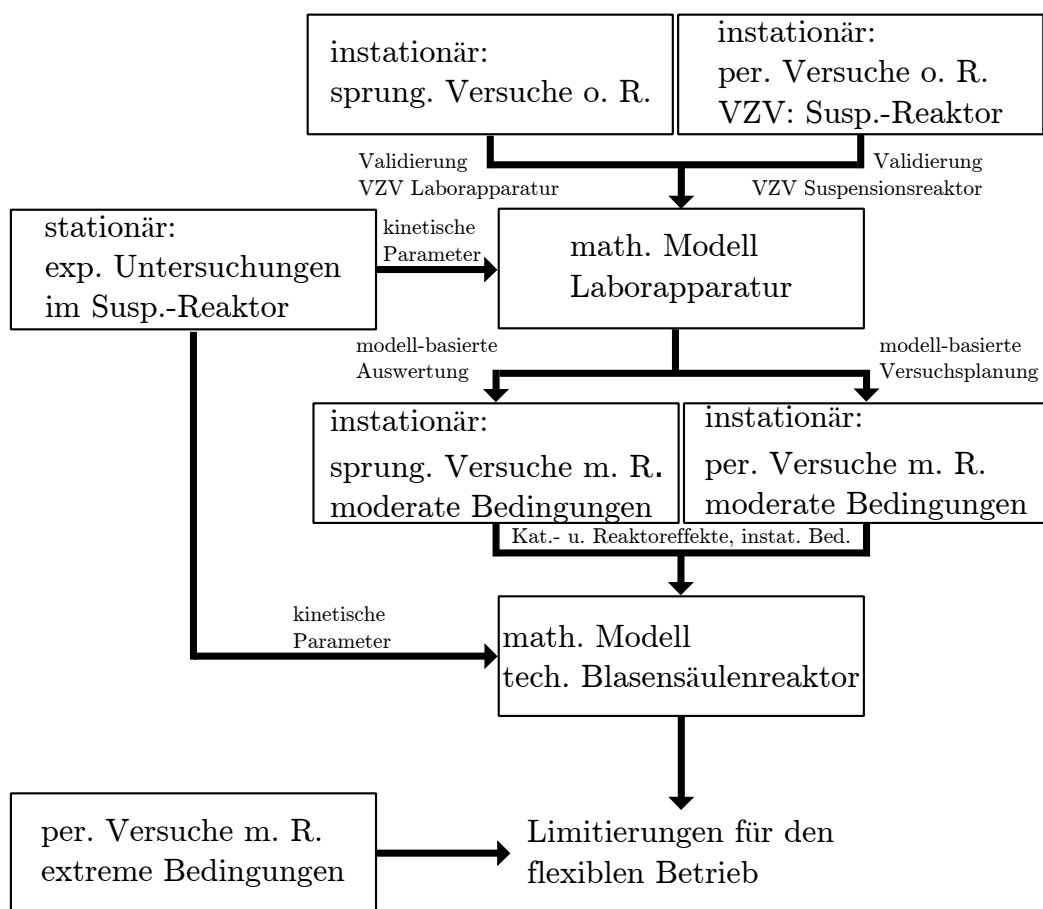


Abb. 6.1: Darstellung der durchgeführten experimentellen und rechnerischen Untersuchungen

die Parameter der kinetischen Ansätze zu bestimmen, die innerhalb der mathematischen Modellierung der Laborapparatur und des technischen Blasensäulenreaktors eingesetzt werden. Die Versuche unter moderaten instationären Bedingungen wurden zum einen zur Validierung des mathematischen Modells der Laborapparatur und zum anderen zur Identifikation eventuell auftretender Effekte am Katalysator (bzgl. CO-Verbrauchsgeschwindigkeit und Produktverteilung) und in der Versuchsanlage (Einspeichereffekte) durchgeführt. Mit den Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen konnten rechnerische Untersuchungen mit dem mathematischen Modell eines technischen Blasensäulenreaktors durchgeführt werden. Das Ziel bestand darin, die in der Vorstudie in Kapitel 4 aufgeführten Flexibilisierungsoptionen auf einen tech-

nischen Reaktor zu übertragen und mögliche Limitierungen des flexiblen Betriebes zu identifizieren. Zudem wurden weitere Versuche unter instationären Bedingungen durchgeführt, bei denen der technisch relevante Betriebsbereich verlassen wurde, um eine mögliche Limitierung des flexiblen Betriebes bei extremen Bedingungen untersuchen zu können.

6.1 Untersuchungen in der Laborapparatur

6.1.1 Vorversuche

Katalysatoreinlaufverhalten

Abbildung 6.2 zeigt den Verlauf des CO-Umsatzes (links) und der CH₄- und CO₂-Selektivitäten (rechts) über die *time on stream* (TOS) für eine typische Versuchskampagne im Suspensionsreaktor. Zu Beginn des Experiments ist ein starker Rückgang des CO-Umsatzes von 64 %

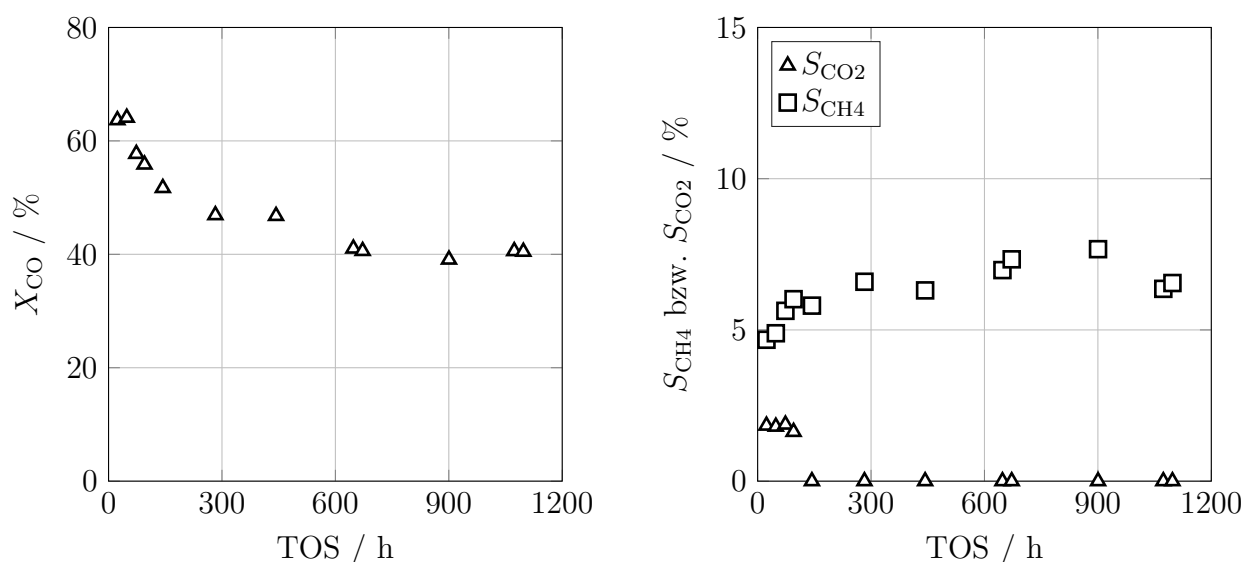


Abb. 6.2: Änderung des Umsatzes und der Selektivitäten über die Versuchszeit (TOS) für einen Beispielversuchskampagne im Suspensionsreaktor, mit online-GC gemessen, links: CO-Umsatz, rechts: CH₄- und CO₂-Selektivität, 210 °C, 1 MPa, $\tau_{mod} = 2000 \text{ kg s m}^{-3}$

auf 47 % zu verzeichnen. Eine Stabilisation (mit leichter, andauernder Katalysatordeaktivierung) findet in diesem Beispiel während der ersten etwa 300 h statt. Diese Einlaufphase wird in der Literatur als Katalysatorformierung bezeichnet und lässt sich durch die Bildung eines sogenannten FT-Regimes erklären. Die Katalysatoroberfläche verändert ihre ursprüngliche Morphologie und bildet eine zerklüftete Struktur aus (Schulz 2014; Schulz et al. 2002). Nach etwa 150 h findet keine CO₂-Bildung mehr statt. Dies korrespondiert zum einen mit dem beobachteten Absinken des CO-Umsatzes als auch mit dem Ansteigen der CH₄-Selektivität in der ersten Phase des Experiments. Die hier dargestellten Verläufe gelten exemplarisch auch für die experimentellen Untersuchungen im Festbettreaktor. Alle in den folgenden Kapiteln gezeigten Messpunkte wurden nach einer Formierungsphase von etwa 300 h aufgenommen.

Katalysatorvorbereitung

Bevor experimentelle Untersuchungen im Laborsuspensionsreaktor durchgeführt werden können, ist eine Reduktion des Katalysators im Festbettreaktor notwendig, da die zur Reduktion notwendige Temperatur von $T_R = 400\text{ °C}$ im Suspensionsreaktor nicht erreicht werden kann (siehe Kapitel 5.5.1). Es bestehen prinzipiell zwei Möglichkeiten zur Überführung des Katalysators vom Festbett- in den Suspensionsreaktor: (i) Reduktion im Festbettreaktor mit anschließender Überführung unter Schutzatmosphäre (Versuchsreihe in Abbildung 6.2) oder (ii) Reduktion und kurze Aktivierung im Festbettreaktor ($t_{TOS,FB} \approx 50 - 100\text{ h}$) bis eine Wachsschicht um die Katalysatorpartikel zur Passivierung gebildet wurde (Versuchsreihe in Abbildung 6.4) mit anschließender Überführung an der Luft. Beide Möglichkeiten zeigten vergleichbare Aktivitäten nach der Formierungsphase des Katalysators von etwa 300 h, weshalb für alle gezeigten Versuche die experimentell weniger aufwendige Methode der Passivierung des Katalysators im Festbettreaktor mit anschließender Überführung an der Luft gewählt wurde (mit Ausnahme der in 6.2 dargestellten Versuchsreihe).

Ausschluss innerer und äußerer Stofftransportlimitierung

In Abbildung 6.3 wird der CO-Umsatz und die CH_4 -Selektivität, als Indikator für die Gesamtproduktverteilung, über der Rührerdrehzahl gezeigt. Eine Variation der Rührerdrehzahl wur-

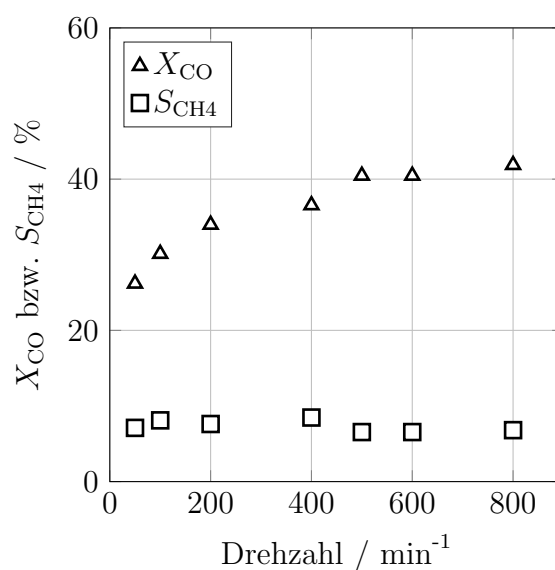


Abb. 6.3: Verlauf des CO-Umsatzes und der CH_4 -Selektivität bei Variation der Rührerdrehzahl im Suspensionsreaktor, mit online-GC gemessen, 210 °C , 1 MPa , $\tau_{mod} = 1600\text{ kg s m}^{-3}$

de durchgeführt, um Stofftransportlimitierung in der flüssigen Phase ausschließen zu können. Dabei wurde die Drehzahl bei der höchsten zu messenden Reaktortemperatur variiert, sodass maximale Reaktionsgeschwindigkeiten erzielt werden. Ab Drehzahlen von 500 min^{-1} ist keine weitere signifikante Änderung des Umsatzes und der Methanselektivität zu erkennen. Die im Folgenden vorgestellten experimentellen Untersuchungen im Suspensionsreaktor wurden bei einer Rührerdrehzahl von 600 min^{-1} durchgeführt. Der Ausschluss innerer Stofftransportlimitierung durch die Berechnung des Weisz-Moduls wird in Kapitel B gezeigt. In der Arbeit von Claeys (1997) finden sich Untersuchungen der FT-Synthese im Suspensionsreaktor mit Fe-

Katalysatoren verschiedener Partikeldurchmesser. Es wird festgestellt, dass bei Verwendung der Feinkornfraktion ($d_p < 100 \mu\text{m}$) im Temperaturbereich von $205 \text{ }^\circ\text{C}$ - $250 \text{ }^\circ\text{C}$ keine innere Stofftransportlimitierung auftritt.

Katalysatordesaktivierung

Abbildung 6.4 zeigt den CO-Umsatz über TOS bei verschiedenen τ_{mod} . Es sind nur die Mess-

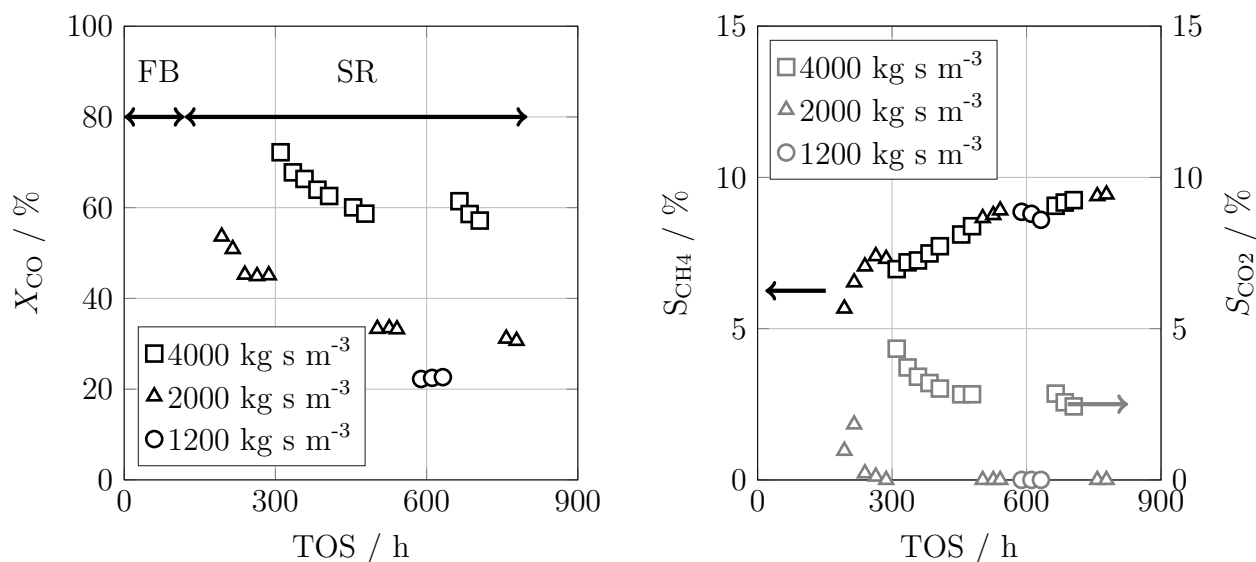


Abb. 6.4: Desaktivierung des Co-Referenzkatalysators in Abhängigkeit der modifizierten Verweilzeit bzw. des erzielten Umsatzes im Suspensionsreaktor mit Aktivierung im Festbettreaktor, mit online-GC gemessen, links: CO-Umsatz, rechts: CH_4 - und CO_2 -Selektivität, $210 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 MPa , $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R,ein}} = 2$

punkte im Laborsuspensionsreaktor dargestellt. Nach etwa 280 h wird eine stabile Katalysatoraktivität erreicht (CO-Umsatz und CH_4 -Selektivität relativ stabil, keine CO_2 -Bildung mehr). Danach findet die Variation der Verweilzeit statt. Für größere τ_{mod} ergeben sich höhere CO-Umsätze. Zu erkennen ist, dass eine Desaktivierung des Katalysators bei hohen Umsätze ($X_{\text{CO}} > 50 \%$) stattfindet. Für $\tau_{\text{mod}} = 4000 \text{ kg s m}^{-3}$ ergibt sich bei TOS $\approx 300 \text{ h}$ ein CO-Umsatz von etwa 70 %. Dieser sinkt auf etwa 60 % bei TOS $\approx 450 \text{ h}$. Gleichzeitig wird CO_2 gebildet und die CH_4 -Selektivität steigt. Nach Verringerung der Verweilzeit stellt sich wieder ein stabiler Betrieb ein. Allerdings wird für $\tau_{\text{mod}} = 2000 \text{ kg s m}^{-3}$ der vorherige CO-Umsatz und die vorherige CH_4 -Selektivität nicht wieder erreicht. Das gleiche Verhalten ist bei nochmaliger Steigerung der Verweilzeit auf $\tau_{\text{mod}} = 4000 \text{ kg s m}^{-3}$ bei TOS $\approx 650 \text{ h}$ zu beobachten. In der Literatur gibt es verschiedene Erklärungsansätze für das Desaktivierungsverhalten von Co-Katalysatoren: (i) Oxidation, (ii) Sinterung, (iii) Ablagerung von Kohlenstoffspezies, (iv) Feststoffreaktionen zwischen Katalysator und Katalysatorträger, (v) Katalysatorvergiftung, (vi) Oberflächenrestrukturierung und (vii) Katalysatorabrieb (Claeys et al. (2015), Dalai et al. (2008), Jacobs et al. (2002), Bartholomew (2001), van Berge et al. (2000)). Im vorliegenden Fall korreliert die Desaktivierung mit dem CO-Umsatz und damit mit den „Oxidationspotentialen“ $\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$, $\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}}}$ bzw. $\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} + p_{\text{CO}}}$ im Reaktor (siehe Tabelle 6.1). Die Sinterung geträgerter Kobaltkatalysatoren wird als einer der Hauptdesaktivierungsmechanismen der FT-Synthese angesehen und tritt bei der Kombination hoher H_2O - und CO -Partialdrücke auf (Claeys et al.

Tab. 6.1: Bedingungen während der Versuchskampagne zur Untersuchung des Desaktivierungsverhalten des Co-Referenzkatalysators (siehe 6.4), Versuche im Suspensionsreaktor, 210 °C, 1 MPa, $(H_2/CO)_{R,ein} = 2$, fett gedruckt: Desaktivierung des Katalysators festgestellt

TOS / h	τ_{mod} / kg s m ⁻³	X_{CO} / -	p_{H_2} / MPa	p_{CO} / MPa	p_{H_2O} / MPa	$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ / -	$\frac{p_{H_2O}}{p_{CO}}$ / -	$\frac{p_{H_2O}}{p_{CO}+p_{H_2}}$ / -
239 - 287	2000	45,1	0,49	0,26	0,22	0,45	0,85	0,29
310 - 478	4000	72,2	0,35	0,17	0,40	1,14	2,35	0,77
502 - 541	2000	33,2	0,51	0,26	0,19	0,37	0,73	0,25
589 - 632	1200	22,6	0,58	0,30	0,11	0,19	0,37	0,13
665 - 705	4000	61,4	0,41	0,20	0,31	0,76	1,55	0,51
758 - 778	2000	30,7	0,54	0,27	0,16	0,30	0,59	0,20

2015). Die Desaktivierung bei hohen H₂O-Partialdrücken kann neben der Sinterung auch auf eine Oxidation des aktiven Kobaltmetalls zurückgeführt werden. Fischer et al. (2014) berichten von einer größenabhängigen Reoxidation der Kobaltkristalle während der FT-Synthese bzw. bei Anwesenheit eines Synthesegases mit entsprechendem „Oxidationspotential“. Die Stabilität von Co-Nanokristallen gegenüber der Oxidation wurde von van Steen et al. (2005) thermodynamisch untersucht. Die Autoren geben an, dass Kobaltkristalle unterhalb 4,4 nm unter realistischen FT-Bedingungen (d.h. entsprechenden CO-Umsätzen und H₂O-Partialdrücken) oxidiert werden können. Li et al. (2002) stellen ab $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 0,59$ eine nicht reversible Desaktivierung des eingesetzten Co-Pt/Al₂O₃-Katalysators fest. Gleichzeitig messen sie während der Desaktivierung erhöhte CO₂-Selektivitäten, welche sie mit der Aktivität des CoO für die CO-Konvertierung erklären. Das in der vorliegenden Arbeit beobachtete Desaktivierungsverhalten deckt sich dahingehend mit den Aussagen in der zitierten Literatur.

In Abbildung C.6 ist die Desaktivierungsneigung geträgerter Kobaltkatalysatoren in Abhängigkeit des H₂O-Partialdrucks und des „Oxidationspotentials“ dargestellt. Die Darstellung beinhaltet sowohl Literaturdaten als auch die eigenen Messungen zur Desaktivierung des eingesetzten Kobaltkatalysators. Die Versuchsergebnisse deuten daraufhin, dass die Oxidation des Co-Metalls zum Aktivitätsverlust bei hohen CO-Umsätzen führt. Eine erhöhte CO₂-Selektivität wurde nur bei hohem Umsatz, d.h. großen $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ -Verhältnissen beobachtet. Nach der Verringerung der Verweilzeit wurde kein CO₂ mehr im Produktgas detektiert. Allerdings wurde der CO-Umsatz und die CH₄-Selektivität bei derselben Verweilzeit vor der Desaktivierung nicht wieder erreicht. Dies deutet auf eine nur teilweise reversible Desaktivierung hin. Der vorherrschende Desaktivierungsmechanismus wurde im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht weiter aufgeklärt. Daher kann keine abschließende Bewertung durchgeführt werden. Aus dem beobachteten Desaktivierungsverhalten ab einem bestimmten $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ -Verhältnis ergibt sich eine Limitierung für den flexiblen Betrieb des FT-Reaktors (siehe 4.3.1). Weiterhin ist es wichtig, eine exzessive Desaktivierung des Katalysators während der kinetischen Untersuchungen zu verhindern, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Daher wurde der CO-Umsatz für die jeweiligen $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisse derart eingestellt, dass $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 0,5$ stets unterschritten wurde.

6.1.2 Experimentelle Untersuchungen unter stationären Bedingungen: Kinetik und Produktverteilung

Nachdem Versuchsbedingungen gefunden wurden, bei denen experimentelle Untersuchungen ohne Stofftransportlimitierung und mit einer nur mäßigen Katalysatordeaktivierung durchgeführt werden können, wurden Untersuchungen zur Bestimmung der Parameter des kinetischen Ansatzes nach Yates et al. (1991) (Gleichung 5.41) und einer Kinetik 1. Ordnung in Wasserstoff durchgeführt (Gleichung 6.1). Die Vorgehensweise zur Bestimmung der kinetischen Parameter ist in Kapitel 5.5.1 beschrieben.

$$r_{\text{FT}} = k_{\text{FT},1\text{Ord}} \cdot p_{\text{H}_2} \quad (6.1)$$

Bestimmung kinetischer Parameter im Laborsuspensionsreaktor

Abbildung 6.5 (links) zeigt ein Paritätsdiagramm zur Beurteilung der Güte der Anpassung der kinetischen Parameter des Ansatzes nach Yates et al. (1991) an die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Reaktionsgeschwindigkeiten wurden in drei Versuchskampagnen im

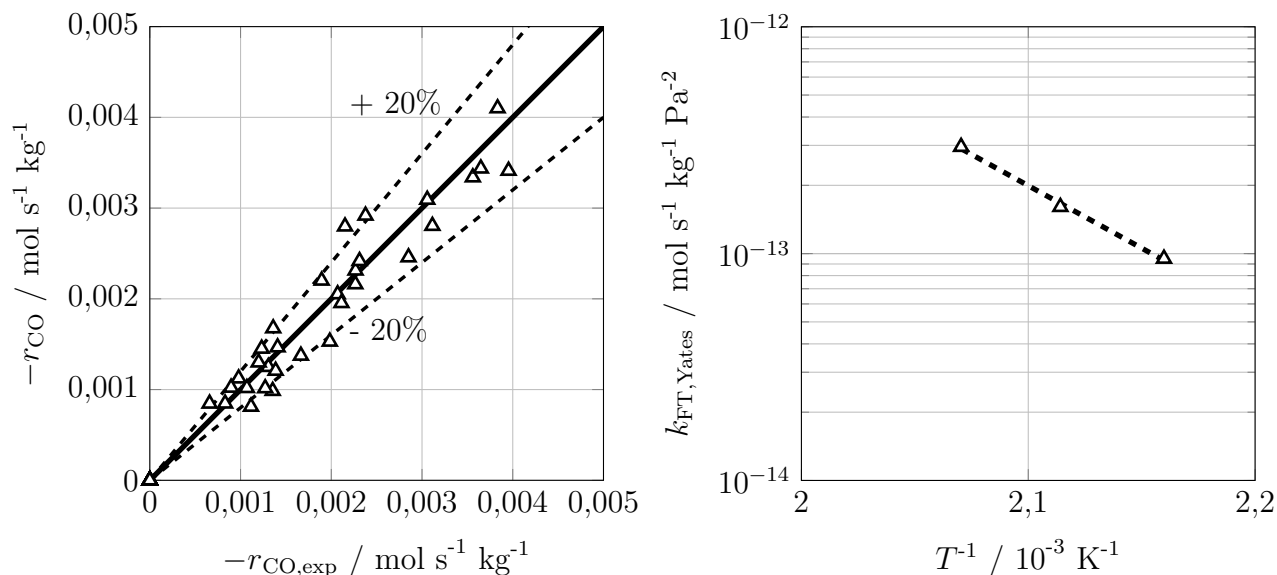


Abb. 6.5: Güte der Parameteranpassung des kinetischen Ansatzes nach Yates et al. (1991) an die experimentell ermittelten CO-Verbrauchsgeschwindigkeiten, Versuche im Suspensionsreaktor, ermittelte kinetische Parameter und Bedingungen siehe Tabelle 6.2, links: Paritätsdiagramm, rechts: Arrhenius-Diagramm

Suspensionsreaktor bestimmt. Die Abweichungen betragen mit wenigen Ausnahmen weniger als 20 %. In der rechten Abbildung sind die Geschwindigkeitskonstanten über den reziproken Temperaturen aufgetragen, um die Aktivierungsenergie und den Frequenzfaktor bestimmen zu können. Die Ergebnisse der Anpassung sind in Tabelle 6.2 zusammen mit dem Gültigkeitsbereich angegeben. Die Kinetik deckt einen großen Druck- und Umsatzbereich ab und ist für $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R,ein}}$ -Verhältnisse von 1 - 2 gültig. Die ermittelte Aktivierungsenergie liegt im Bereich von Literaturwerten (siehe Übersichtsartikel van der Laan et al. (1999)). Zum Vergleich wurde eine Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten des kinetischen Ansatzes erster Ordnung

Tab. 6.2: Ermittelte Parameterwerte des kinetischen Ansatzes nach Yates et al. (1991), Versuche im Suspensionsreaktor, Gültigkeitsbereich: $T = 190 - 210 \text{ }^\circ\text{C}$, $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 1 - 2$, $p = 0,2 - 2 \text{ MPa}$, $X_{CO} = 7 - 50 \text{ } \%$

Größe	Wert	Einheit
$k_{0,\text{Yates}}$	0,126	$\text{mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ Pa}^{-2}$
$E_{A,\text{Yates}}$	103	kJ mol^{-1}
a_{FT}	$2,1 \cdot 10^{-5}$	Pa^{-1}

(Gleichung 6.1) vorgenommen und die Aktivierungsenergie berechnet. Es konnte keine zufriedenstellende Beschreibung der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten (siehe Abbildung C.8) durch den kinetischen Ansatz erster Ordnung erreicht werden. Dies spricht dafür, dass eine Inhibierung durch CO berücksichtigt werden muss, um die CO-Verbrauchsgeschwindigkeiten für einen großen Bereich von CO-Partialdrücken beschreiben zu können.

Bestimmung kinetischer Parameter im Laborfestbettreaktor

Neben den kinetischen Untersuchungen im Suspensionsreaktor wurden entsprechende Untersuchungen im Festbettreaktor durchgeführt. Die Versuche wurden im Hinblick auf die experimentellen Untersuchungen unter instationären Bedingungen über einen großen Bereich von CO-Umsätzen und $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ -Verhältnissen durchgeführt, der Reaktordruck wurde auf 0,2 MPa beschränkt.

In Abbildung 6.6 (links) ist ein Paritätsdiagramm für die Anpassung der kinetischen Parameter des Ansatzes erster Ordnung (Gleichung 6.1) dargestellt. In der Abbildung rechts ist die Anpassung der kinetischen Parameter des Ansatzes nach Yates et al. (1991) an die Versuchsergebnisse gezeigt. Mit steigendem $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ -Verhältnis steigt der Umsatz, da zum ei-

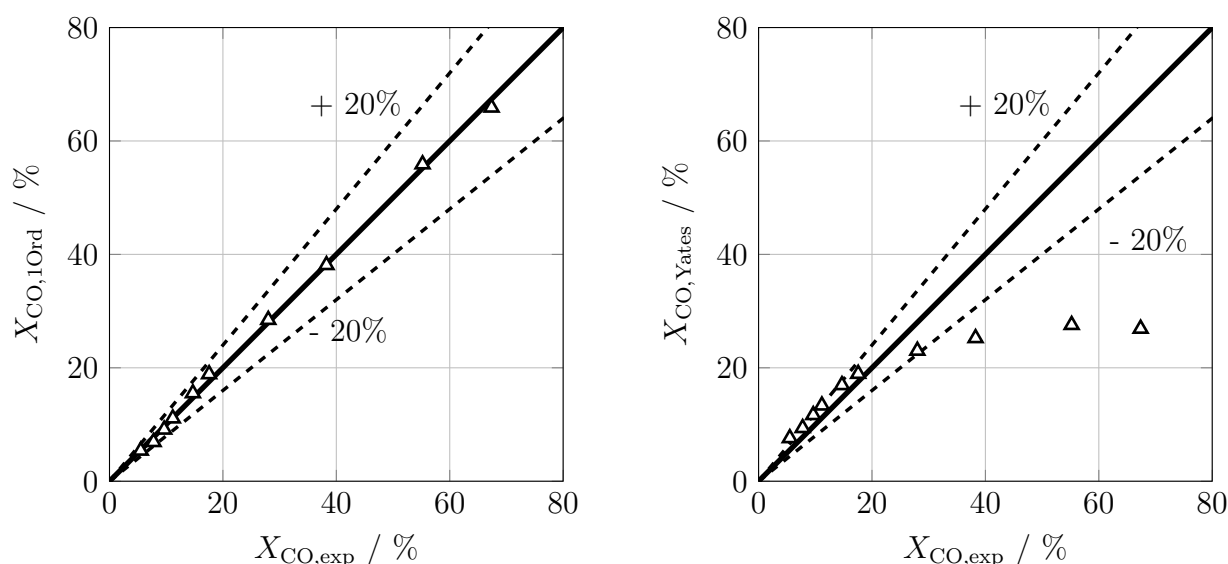


Abb. 6.6: Güte der Anpassung einer Kinetik 1. Ordnung (links) und der kinetischen Parameter nach Yates et al. (1991) (rechts), Versuche im Festbettreaktor, ermittelter Parameterwert für 1. Ordnung und Bedingungen siehe Tabelle 6.3.

nen $F_{n,CO,\text{ein}}$ sinkt und gleichzeitig die über den Reaktor gemittelte Reaktionsgeschwindigkeit

$r_{\text{FT, gem}}$ steigt. Wegen des überstöchiometrischen $(H_2/CO)_{\text{R, ein}}$ -Verhältnisses verschiebt sich das (H_2/CO) -Verhältnis entlang der Katalysatorschüttung je nach Umsatz zu immer höheren (H_2/CO) -Verhältnissen. Bei unterstöchiometrischen (H_2/CO) -Verhältnissen verschiebt sich das (H_2/CO) -Verhältnis dementsprechend zu kleineren Werten. Für ein $(H_2/CO)_{\text{R, ein}} = 15$ und $X_{\text{CO}} = 67\%$ ergibt sich beispielsweise ein (H_2/CO) -Verhältnis von $(H_2/CO) \approx 40$ am Ende der Katalysatorschüttung. Die Kinetik erster Ordnung beschreibt die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten innerhalb dieses großen Bereiches an (H_2/CO) -Verhältnissen mit hoher Genauigkeit. Die Kinetik nach Yates et al. (1991) kann die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten hingegen nur bis zu einem CO-Umsatz von etwa 20 %, d.h. nur für moderate (H_2/CO) -Verhältnisse ($1,14 \leq (H_2/CO) \leq 4$), beschreiben. Danach zeigen sich große Abweichungen. Im nächsten Abschnitt wird darauf eingegangen, inwiefern die Reaktionsbedingungen die Anwesenheit von flüssigem Produkt in den Katalysatorporen bzw. im Reaktor beeinflussen. Es wird gezeigt, dass im Festbettreaktor bei den vorherrschenden Reaktionsbedingungen ab $(H_2/CO) \approx 4$ davon ausgegangen werden kann, dass kein flüssiges Produkt mehr anwesend ist. Die in Abbildung 6.6 gezeigte Unterschätzung der gemessenen CO-Umsätze durch den Ansatz nach Yates et al. (1991) könnte damit u.a. durch die sich ändernde Benetzung bzw. Füllung des Katalysators mit flüssigem Reaktionsprodukt erklärt werden. Die berechneten kinetischen Parameter sind in Tabelle 6.3 dargestellt.

Im Gegensatz zu den Versuchen bei $(H_2/CO)_{\text{R, ein}} = 2$ konnte auch bei hohen Umsätzen, die in diesem Fall mit großen (H_2/CO) -Verhältnissen einhergehen, keine Desaktivierung des Katalysators festgestellt werden. Durch den hohen H_2 -Partialdruck bei großen (H_2/CO) -Verhältnissen ergibt sich auch für hohe CO-Umsätze ein niedriges „Oxidationspotential“ (z.B.: $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 0,05$ für $(H_2/CO)_{\text{R, ein}} = 15$ und $X_{\text{CO}} = 67\%$). Damit bestätigt sich die bei der Definition des „Oxidationspotentials“ angenommene protektive Wirkung des H_2 (vgl. Tabelle 6.1).

Tab. 6.3: Ermittelte Parameterwerte eines kinetischen Ansatzes erster Ordnung bzgl. H_2 , Versuche im Festbettreaktor, Gültigkeitsbereich: $T = 210\text{ °C}$, $(H_2/CO)_{\text{R, ein}} = 1 - 15$, $p = 0,2\text{ MPa}$, $X_{\text{CO}} = 5 - 67\%$

Größe	Wert	Einheit
$k_{\text{FT, 1Ord}}$	$1,72 \cdot 10^{-8}$	$\text{mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$

Vergleich der bestimmten kinetischen Parameter

Abbildung 6.7 zeigt einen Vergleich der im Laborfestbett- (0,2 MPa: \blacktriangle) und im Laborsuspensionsreaktor (—: 1 MPa, \square : 0,2 MPa) bei unterschiedlichen Drücken ermittelten FT-Reaktionsgeschwindigkeiten. Außerdem enthalten sind die experimentellen Ergebnisse bei einem Druck von 1 MPa im Festbettreaktor aus der Arbeit von Edzang (2015) (\blacksquare).

Die kinetischen Parameter, die diesem Vergleich zugrunde liegen, sind für den Laborsuspensionsreaktor in Tabelle 6.2 (0,2 - 1 MPa) bzw. in Tabelle C.5 (0,2 MPa) dargestellt. Für den Festbettreaktor sind die kinetischen Parameter in der Veröffentlichung von Edzang (2015) (1 MPa) und in Tabelle 6.3 (0,2 MPa) gezeigt. Daraus wurden für $(H_2/CO)_{\text{R, ein}} = 2$, $T_{\text{R}} = 210\text{ °C}$, $p_{\text{R}} = 1\text{ MPa}$ und $X_{\text{CO}} = 30\%$ die dargestellten Geraden berechnet.

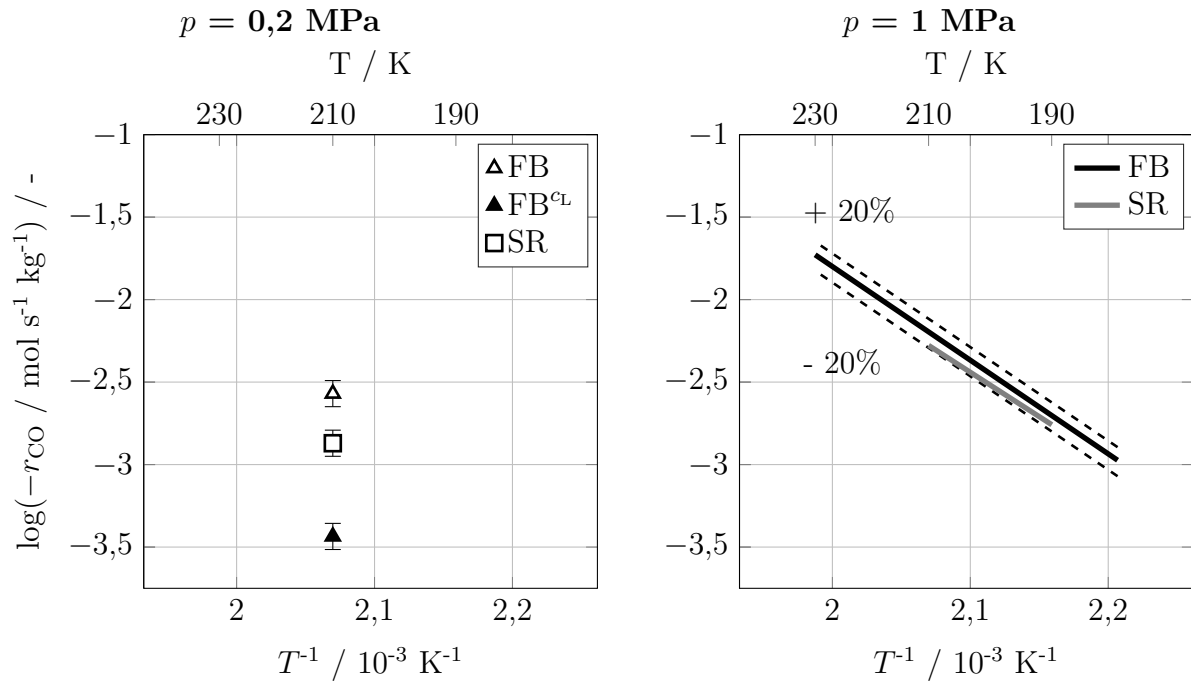


Abb. 6.7: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten im Suspensions- und Festbettreaktor berechnet mit den jeweiligen ermittelten kinetischen Parametern bei unterschiedlichen Gesamtdrücken mit dem Co-Referenzkatalysator für $(H_2/CO)_{\text{R,ein}} = 2$
 links: $p = 0,2 \text{ MPa}$, $X_{\text{CO}} = 10 \%$, \square : Suspensionsreaktor (eigene Messungen, siehe Tabelle 6.2), \triangle : Festbettreaktor (eigene Messungen, siehe Tabelle 6.3), \blacktriangle : Festbettreaktor (berechnet nach Gleichung 6.4)
 rechts: $p = 1 \text{ MPa}$, $X_{\text{CO}} = 30 \%$, $---$: Suspensionsreaktor (eigene Messungen, siehe Tabelle 6.2), $—$: Festbettreaktor (Literaturdaten: siehe Edzang (2015))

Für die Reaktionsgeschwindigkeiten bei 1 MPa lässt sich bei Berücksichtigung eines Messfehler von $\pm 20 \%$ (---) kein Unterschied zwischen dem Laborsuspensions- und dem Laborfestbettreaktor feststellen.

Die CO-Verbrauchsgeschwindigkeiten bei 0,2 MPa und 210 °C wurden für $X_{\text{CO}} = 10 \%$ berechnet. Es zeigen sich, anders als für 1 MPa, trotz der Berücksichtigung eines abgeschätzten Messfehlers von $\pm 20 \%$ signifikante Unterschiede zwischen den CO-Verbrauchsgeschwindigkeiten in beiden Reaktortypen.

Eine mögliche Erklärung ergibt sich aus dem unterschiedlichen Flüssigkeitsanteil im Reaktor bzw. im Katalysator. Der Suspensionsreaktor ist unabhängig vom Reaktordruck mit Squalan gefüllt. Daher ist der Katalysator unabhängig von den Reaktionsbedingungen vollständig benetzt und die Katalysatorporen sind mit Suspensionsflüssigkeit gefüllt. Im Festbettreaktor wird die Benetzung des Katalysators bzw. der Füllgrad der Katalysatorporen durch die Produktzusammensetzung und -ausbeute bestimmt. Damit ist die Katalysatorbenetzung abhängig von den Betriebsbedingungen ($(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ -Verhältnis, CO-Umsatz, Druck und Temperatur).

Um abschätzen zu können, ob der Katalysator im untersuchten Bereich „trocken“ oder mit Produktflüssigkeit benetzt ist, wurde ein von Caldwell et al. (1986) entwickeltes Kriterium herangezogen. Die Autoren definieren eine nur temperaturabhängige Konstante β (Gleichung 6.3) zur Berechnung der Alkan-Dampfdrücke im Gleichgewicht (Gleichung 6.2) und zeigen, dass für

eine Kettenwachstumswahrscheinlichkeit $\alpha < \beta$ die Alkan-Partialdrücke den Taupunkt nicht überschreiten und sich damit keine Flüssigphase in der Katalysatorschüttung ausbildet.

$$p_{i,s} = p_{0,s} \cdot \beta^{n_C-1} \quad \text{mit} \quad p_{0,s} = 17,84 \text{ MPa} \quad (6.2)$$

$$\beta = \exp \left[-427,218 \cdot \left(\frac{1}{T/\text{K}} - 1,030 \cdot 10^{-3} \right) \right] \quad (6.3)$$

Die Zahlenwerte für α wurden für die untersuchten $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ -Verhältnisse im Festbettreaktor durch Anpassung an die gemessenen Stoffmengenanteile der Fraktion $C_3 - C_{10}$ ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.8 zusammen mit β für eine Reaktortemperatur von 210 °C dargestellt.

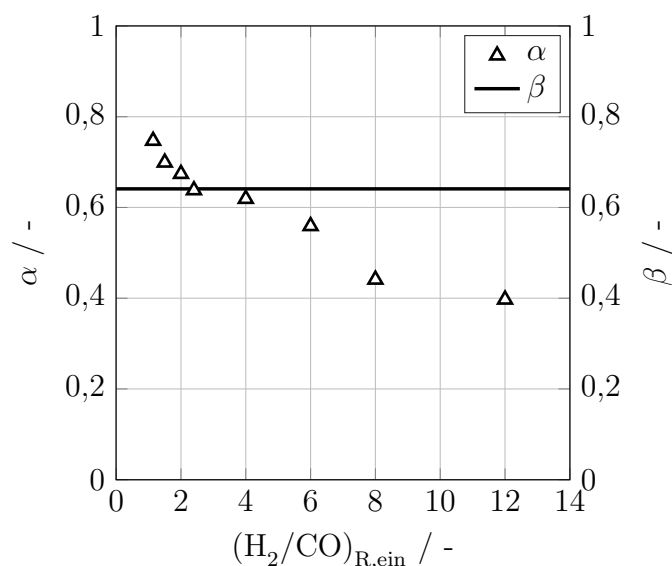


Abb. 6.8: Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α und Konstante zur Berechnung der Dampfdrücke der KWSt β nach Caldwell et al. (1986) (Gleichung 6.3) über dem $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ -Verhältnis im Festbettreaktor, Bedingungen siehe Tabelle 6.3

Mit dem einfachen Kriterium nach Caldwell et al. (1986) lassen sich innerhalb der Versuchsreihe bei 0,2 MPa und 210 °C zwei vom $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ -Verhältnis abhängige Betriebsbereiche abschätzen. Demnach wird der Katalysator für $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} \lesssim 2$ von der Produktflüssigkeit benetzt und die Poren sind gefüllt. Ab $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} \approx 2 - 4$ stellen sich „trockene“ Bedingungen ein.

Während der gezeigten Versuchsreihe, die zur Bestimmung der kinetischen Parameter herangezogen wurde, wurde zwischen Messpunkten bei denen Flüssigkeit in den Poren akkumuliert und Messpunkten bei denen die Produktflüssigkeit aus den Poren entfernt wird, gewechselt. Deshalb ergab sich vermutlich eine zeitlichen Schwankungen unterliegende partielle Katalysatorbenetzung bzw. -porenfüllung (siehe dazu auch Pöhlmann et al. (2016a)). Die von Edzang (2015) im Festbettreaktor ermittelten kinetischen Parameter wurden hingegen bei $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ -Verhältnissen ≤ 2 ermittelt, weshalb der Katalysator vermutlich während der kompletten Versuchsreihe vollständig benetzt vorlag.

Zur Überprüfung dieser Hypothese wird angenommen, dass die Untersuchungen zur Ermittlung der kinetischen Parameter in der vorliegenden Arbeit unter „trockenen“ Bedingungen (2-Phasen-Reaktion) stattfanden. Wenn dies der Fall wäre und es keinen weiteren Einfluss des Suspensionsmittels auf den katalytischen Zyklus gäbe, sollte die mit der 2-Phasen-Kinetik und den Flüssigphasenkonzentrationen berechnete CO-Verbrauchsgeschwindigkeit mit der im Suspensionsreaktor bestimmten CO-Verbrauchsgeschwindigkeit übereinstimmen. Dazu wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_{\text{FT},1\text{Ord}}^c$ so berechnet, dass sie anstatt auf Partialdrücke auf Konzentrationen bezogen ist (Gleichung 6.4).

$$k_{\text{FT},1\text{Ord}}^c = k_{\text{FT},1\text{Ord}} \cdot R \cdot T \quad (6.4)$$

Mit Gleichung D.14 wird der Henry-Koeffizient von H_2 in Squalan berechnet und der für die Abbildung 6.7 angenommene H_2 -Partialdruck auf die Flüssigphasenkonzentration umgerechnet (Gleichungen 6.5 und 6.6).

$$c_{\text{G},\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2}}{R \cdot T} \quad (6.5)$$

$$c_{\text{L},\text{H}_2} = \frac{c_{\text{G},\text{H}_2}}{H_{\text{H}_2}^*} \quad (6.6)$$

Mit Hilfe dieser Flüssigphasenkonzentration kann nun eine hypothetische CO-Verbrauchsgeschwindigkeit berechnet werden (Gleichung 6.7), die mit der im Suspensionsreaktor ermittelten Reaktionsgeschwindigkeit übereinstimmt, wenn der kinetische Parameter $k_{1\text{Ord},\text{FB}}$ unter „trockenen“ Bedingungen ermittelt wurde.

$$-r_{\text{CO}}^{\text{CL}} = k_{\text{FT},1\text{Ord}}^c \cdot c_{\text{L},\text{H}_2} \quad (6.7)$$

Die berechnete CO-Verbrauchsgeschwindigkeit $r_{\text{CO}}^{\text{CL}}$ ist ebenfalls in Abbildung 6.7 dargestellt (\blacktriangle : $\text{FB}_{0,2\text{MPa}}^{\text{CL}}$). Sie liegt allerdings weit unterhalb der im Suspensionsreaktor ermittelten Verbrauchsgeschwindigkeit. Die Vermutung liegt dementsprechend nahe, dass die kinetischen Parameter im Festbettreaktor mit einem nur teilweise benetzten Katalysator bestimmt wurden, d.h., dass die Annahme eines komplett „trockenen“ Katalysators im Festbettreaktor unter den gewählten Betriebsbedingungen vermutlich nicht zutrifft.

Daneben ist weiterhin eine andersartige Beeinflussung der katalytischen Reaktion durch das Suspensionsmittel bzw. das FT-Produkt denkbar (siehe Diskussion in Madon et al. (2000)). Für eine abschließende Klärung dieses Sachverhalts sind neben genauen Löslichkeitsmessungen von H_2 und CO im FT-Produkt bzw. Squalan weitere Syntheseveruche in einer Flüssigkeit mit signifikant unterschiedlichen Löslichkeiten für H_2 und CO erforderlich. Die Klärung dieses Teilaspektes wurde hier nicht weiter verfolgt.

Produktverteilung

Neben der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit stellt die erhaltene Produktverteilung ein wichtiges Kriterium zur Charakterisierung eines FT-Katalysators dar. Der Einfluss des Drucks, der Temperatur und des (H_2/CO)-Verhältnisses sind aus der Literatur für die FT-Synthese mit Kobalt bekannt (siehe Kapitel 3.2.1). Das (H_2/CO)_{R,ein}-Verhältnis stellt dabei eine sehr sen-

sitive Größe für die Produktverteilung dar. Allerdings gibt es nur wenige Untersuchungen bei extremen (H_2/CO) -Verhältnissen. Im Hinblick auf die in Kapitel 4.3.1 vorgestellten Flexibilisierungsoptionen sollen die Limitierungen des flexiblen Betriebs bei Änderung des (H_2/CO) -Verhältnisses bestimmt werden. Daher wurden zunächst Untersuchungen bei Variation des (H_2/CO) -Verhältnisses unter stationären Bedingungen im Festbettreaktor durchgeführt. In Abbildung 6.9 sind die kohlenstoffbezogenen Bildungsgeschwindigkeiten für CH_4 und C_{2+} in Abhängigkeit des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses dargestellt.

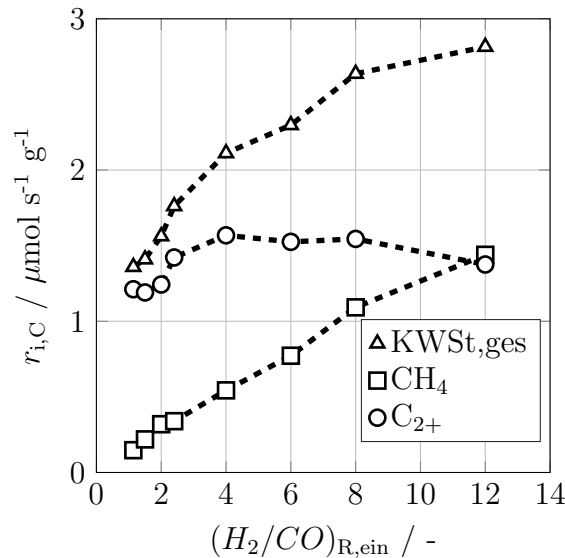


Abb. 6.9: Integrale Bildungsgeschwindigkeit der Kohlenstoffspezies bezogen auf Kohlenstoff in Abhängigkeit des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses, Versuche im Festbettreaktor, mit online-GC gemessen, $r_{KWSt,ges,C}$ und $r_{C_{2+},C}$ aus CO-Umsatz berechnet, Bedingungen siehe Tabelle 6.3

C_{2+} wird dabei aus der Differenz des gebildeten Methans und des umgesetzten CO berechnet. Es zeigt sich, dass eine höhere Bildungsrate an KWSt ab einem bestimmten $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Wert nur noch von einer höheren CH_4 -Bildungsrate getragen wird. Ab $(H_2/CO)_{R,ein} = 4$ fällt die Bildungsrate von C_{2+} leicht ab und gleichzeitig steigt die CH_4 -Bildungsrate stark an. Für hohe $(H_2/CO)_{R,ein}$ nähern sich die Bildungsraten weiter an. Bis bei $(H_2/CO)_{R,ein} = 12$ die CH_4 -Bildungsrate die C_{2+} -Bildungsrate übersteigt. Dieses Verhalten kann durch eine Verarmung an C-Spezies auf der Katalysatoroberfläche erklärt werden, wodurch das Kettenwachstum unterdrückt wird. C_1 als Kettenwachstumsstarter werden dabei vornehmlich zu Methan hydriert.

Mit Hilfe der Ampullenproben wurde die Zusammensetzung der Fraktion C_{2+} genauer analysiert. In Abbildung 6.10 sind beispielhaft die Stoffmengenanteile (links) bzw. die integralen Bildungsgeschwindigkeiten (rechts) der Fraktionen C_3 , C_6 und C_9 dargestellt. Für die Berechnung der Stoffmengenanteile werden die integralen Bildungsrate der Alkane und Alkene der jeweiligen C-Zahl addiert und auf die integralen Bildungsrate der Fraktion C_{1-10} bezogen (siehe Kapitel 5.2). Der Stoffmengenanteil y_{C_3} zeigt ein Maximum für $(H_2/CO)_{R,ein} = 2,4$. Für größere $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisse fällt der Stoffmengenanteil monoton. Die Stoffmengenanteile $y_{C_6}^{**}$ und $y_{C_9}^{**}$ nehmen maximale Werte für das kleinste $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis an. Für steigende $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisse wird die Produktverteilung stärker durch CH_4 do-

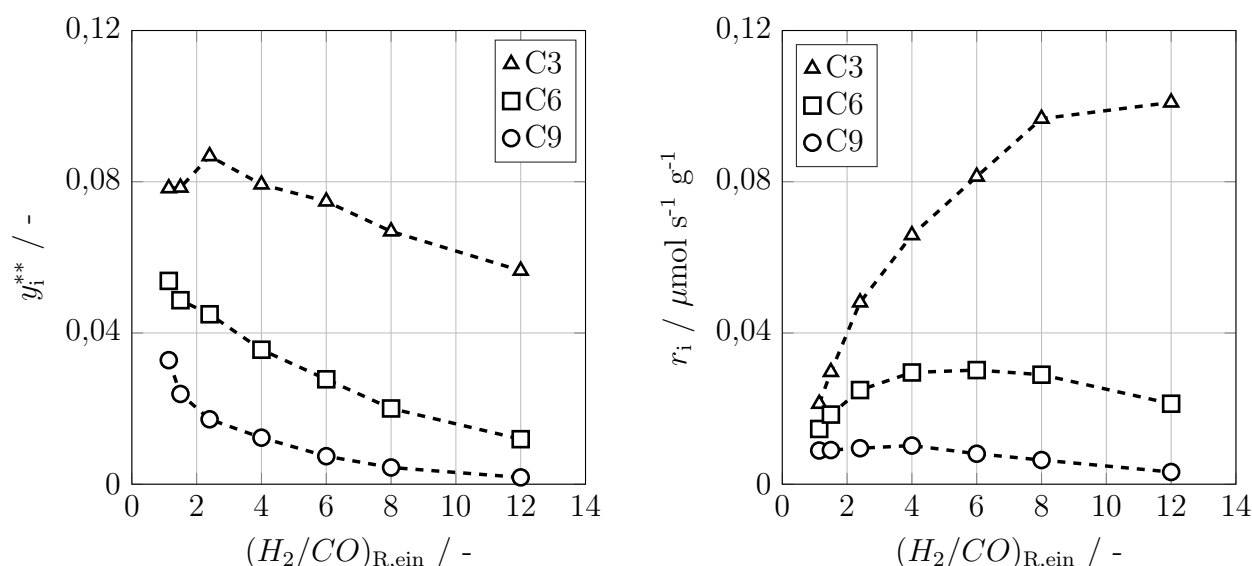


Abb. 6.10: Stoffmengenanteile (links) und integrale Bildungsgeschwindigkeiten (rechts) der Kohlenstoffspezies C3, C6 und C9 in Abhängigkeit des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses, Versuche im Festbettreaktor, mit offline-GC gemessen, Bedingungen siehe Tabelle 6.3

miniert, weshalb die Stoffmengenanteile aller anderen Kohlenstoffspezies sinken. Bei den Bildungsgeschwindigkeiten lässt sich erkennen, dass r_{C3} mit steigendem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis zunimmt. Der Stoffmengenanteil im Produkt sinkt, allerdings wird dies durch die höhere CO-Verbrauchsgeschwindigkeit überkompensiert. Für die Bildungsgeschwindigkeiten der länger-kettigen KWSt r_{C6} und r_{C9} sind Maxima zu erkennen, die sich mit steigender Kettenlänge zu kleineren $(H_2/CO)_{R,ein}$ verschieben, d.h. ab einem bestimmten $(H_2/CO)_{R,ein}$ nimmt nicht nur die Selektivität sondern auch die Ausbeute an längeren KWSt ab. Dabei bildet sich das Maximum für C9 früher aus ($(H_2/CO)_{R,ein} = 4$) als das Maximum für C6 ($(H_2/CO)_{R,ein} = 6$). Grundsätzlich scheint die CO-Affinität des Co-Katalysators so groß zu sein, dass selbst bei sehr großen (H_2/CO) -Verhältnissen relativ hohe CO-Bedeckungsgrade erreicht werden und H_2 die limitierende Komponente darstellt. Dies zeigt sich an der monotone Zunahme der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit bzw. der KWSt-Bildungsgeschwindigkeit für steigende (H_2/CO) -Verhältnisse über einen großen (H_2/CO) -Bereich (siehe Abbildung 6.9). In Abhängigkeit von der Kettenlänge, der an der Katalysatoroberfläche gebundenen C-Spezies, überwiegt ab bestimmten (H_2/CO) -Verhältnissen die Hydrierung durch den überschüssigen Wasserstoff die höhere CO-Verbrauchsgeschwindigkeit, sodass es zur Ausbildung von C-Zahl-abhängigen Maxima der Bildungsgeschwindigkeiten kommt. Die höhere CO-Verbrauchsgeschwindigkeit mit steigendem $(H_2/CO)_{R,ein}$ wird damit sowohl durch die steigende Methanbildung als auch durch die Bildung kürzerer KWSt (hier durch C₃ repräsentiert) getragen.

In Abbildung 6.11 sind die Stoffmengenanteile der n-Alkane (links) und 1-Alkene (rechts) der Fraktionen C₃, C₆ und C₉ dargestellt. Für kleine $(H_2/CO)_{R,ein}$ ist $y_{C9,n-Alkan}^{**}$ am größten und durchläuft ein Maximum bei $(H_2/CO)_{R,ein} = 1,5$. $y_{C6,n-Alkan}^{**}$ bildet ein Maximum für $(H_2/CO)_{R,ein} = 4$ aus. Für $y_{C3,n-Alkan}^{**}$ zeigt sich das Maximum bei $(H_2/CO)_{R,ein} = 12$. Die Maxima der Stoffmengenanteile der n-Alkane verschieben sich demnach mit kleinerer Kettenlänge zu größeren $(H_2/CO)_{R,ein}$. Bemerkenswert ist, dass nur $y_{C3,n-Alkan}^{**}$ mit steigen-

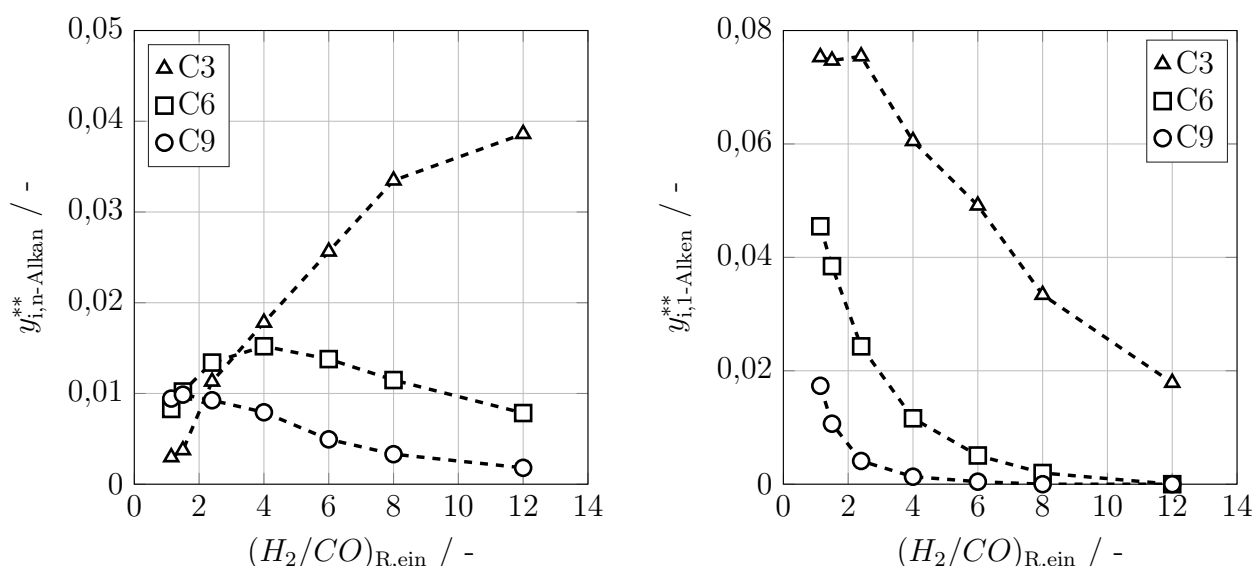


Abb. 6.11: Stoffmengenanteile der Alkane (links) und Alkene (rechts) von C₃, C₆ und C₉ in Abhängigkeit des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses, Versuche im Festbettreaktor, mit offline-GC gemessen, Bedingungen siehe Tabelle 6.3

dem $(H_2/CO)_{R,ein}$ weiter steigt. Die Stoffmengenanteile der 1-Alkene sinken mit steigendem $(H_2/CO)_{R,ein}$ (mit der Ausnahme eines Plateaus für $y_{C_3,i-Alken}^{**}$ bei kleinen $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Werten). Wie zu erwarten, wird mit steigendem $(H_2/CO)_{R,ein}$ die Hydrierung der C-Spezies auf der Katalysatoroberfläche begünstigt. Dabei werden langkettige Alkene bevorzugt hydriert, sodass ab $(H_2/CO)_{R,ein} = 8$ bereits kein 1-C₉H₁₈ mehr gefunden wird. 1-C₆H₁₂ ist für $(H_2/CO)_{R,ein} = 12$ nicht mehr im Produkt enthalten. Die bevorzugte Hydrierung der langkettigen KWSt zeigt sich bereits für $(H_2/CO)_{R,ein} = 1,1$. Die Produktverteilung der n-Alkane für dieses $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis, stellt sich umgekehrt zur Produktverteilung dar, die aufgrund der ASF-Verteilung bzw. einer Polymerisationsreaktion erwartet wird. Durch die Verschiebung der Produktverteilung zu kurzerkettigen KWSt mit steigenden $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnissen findet eine Steigerung der n-Alkan-Stoffmengenanteile der langkettigen KWSt auf Kosten des 1-Alkenanteils nur bis zu gewissen $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnissen statt. Durch die Zunahme der Hydrierung der kurzketten KWSt, wird ab $(H_2/CO)_{R,ein} \approx 4$ die erwartete Reihung der n-Alkanstoffmengenanteile $y_{C_3,n-Alkan}^{**} > y_{C_6,n-Alkan}^{**} > y_{C_9,n-Alkan}^{**}$ erreicht. Der Verlauf der 1-Alken-zu-n-Alken-Stoffmengenverhältnisse ist in Abbildung C.9 dargestellt.

6.1.3 Verweilzeitmessungen: Entwicklung und Validierung des mathematischen Modells der Laborapparatur

Zur Entwicklung des mathematischen Modells der Laborapparatur mit Suspensionsreaktor, welches in Kapitel 5.4.1 vorgestellt wurde, wurden Verweilzeitmessungen durchgeführt. Die Zielsetzung der Verweilzeitversuche bei Abwesenheit des Co-Katalysators waren die Bestimmung des Rückvermischungsverhaltens in den Abscheidern bzw. im Ampullenprobennehmer. Dazu wurde die Volumenaufteilung zwischen ideal rückvermischt und ideal in Kolbenströmung durchströmten Volumen an die Versuchsergebnisse angepasst.

Sprungänderung der CO-Konzentration

In Abbildung 6.12 sind zwei Verweilzeitversuche exemplarisch dargestellt. Die weiteren Ver-

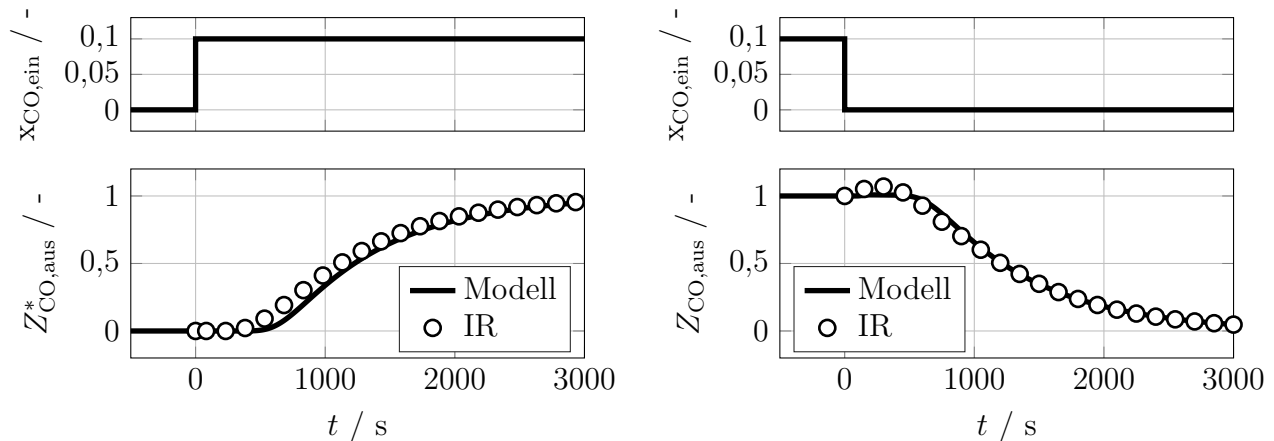


Abb. 6.12: Validierung des mathematischen Modells der Laborapparatur, Versuche mit sprunghafter Variation der CO-Konzentration im Anlageneintritt zum Zeitpunkt $t = 0$ s, Berechnung mit mathematischem Modell der Laborapparatur, Versuche im Suspensionsreaktor ohne Katalysator, $F_{V,\text{ein},\text{NTP}} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $210 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 MPa , siehe Tabelle 5.8, $Z_{\text{CO},\text{aus}}$ bzw. $Z_{\text{CO},\text{aus}}^*$: Antwortgröße basierend auf Stoffstrom $F_{\text{CO},\text{aus}}$

suchsergebnisse finden sich in Kapitel C. Für die Verweilzeitversuche wurden Sprungänderungen der CO-Eintrittskonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ auf die Laborapparatur aufgegeben. Die Messung der CO-Konzentration erfolgte am Anlagenausritt mittels IR-Sensor. Um die CO-Stoffströme ermitteln zu können, wurde zudem der Volumenstrom mittels Seifenblasenströmungsmesser am Anlagenausritt gemessen. Die Anpassung des mathematischen Modells führt zu einer hinreichend genauen Beschreibung der Stoffstromänderung in der Laborapparatur.

Periodische Änderung des $(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ -Verhältnisses im Laborsuspensionsreaktor

Für die Versuche mit periodischer Änderung bei Anwesenheit des Katalysators sollte eine konstante Amplitude des (H_2/CO) -Verhältnisses ($(H_2/CO) = 1,1 \leftrightarrow 2$) für alle Periodendauern im Suspensionsreaktor eingestellt werden. Durch die Rückvermischung ändern sich die Amplituden im Reaktor bei festgelegter Eintrittsamplitude in Abhängigkeit von der Periodendauer. Daher müssen je nach Periodendauer unterschiedliche Eintrittskonzentrationen bzw. Eintrittsvolumenströme gewählt werden (siehe Kapitel 5.5.2). Die Versuchsplanung für diese Versuchsreihe wurde mit Hilfe des mathematischen Modells vorgenommen. Um die berechneten Eintrittsbedingungen zu validieren, wurden Versuche mit periodischer Änderung der Eintrittskonzentrationen bei Abwesenheit des Katalysators in der Laborapparatur durchgeführt. Am Anlagenausritt sind die Konzentrationen durch die Rückvermischung in den peripheren Anlagenteilen verändert, daher wird zu diesem Zweck das IR-Spektrometer direkt an den Reaktor angeschlossen. Dies ist allerdings nur ohne Reaktion (d.h. ohne Katalysator) möglich, da die FT-Produkte teilweise im IR-Sensor auskondensieren würden.

Abbildung 6.13 zeigt beispielhaft zwei der durchgeführten Versuche mit einer Periodendauer von $t_{\text{per}} = 480$ s (links) und 960 s (rechts). Nach dem Einschwingen (bei den experimentel-

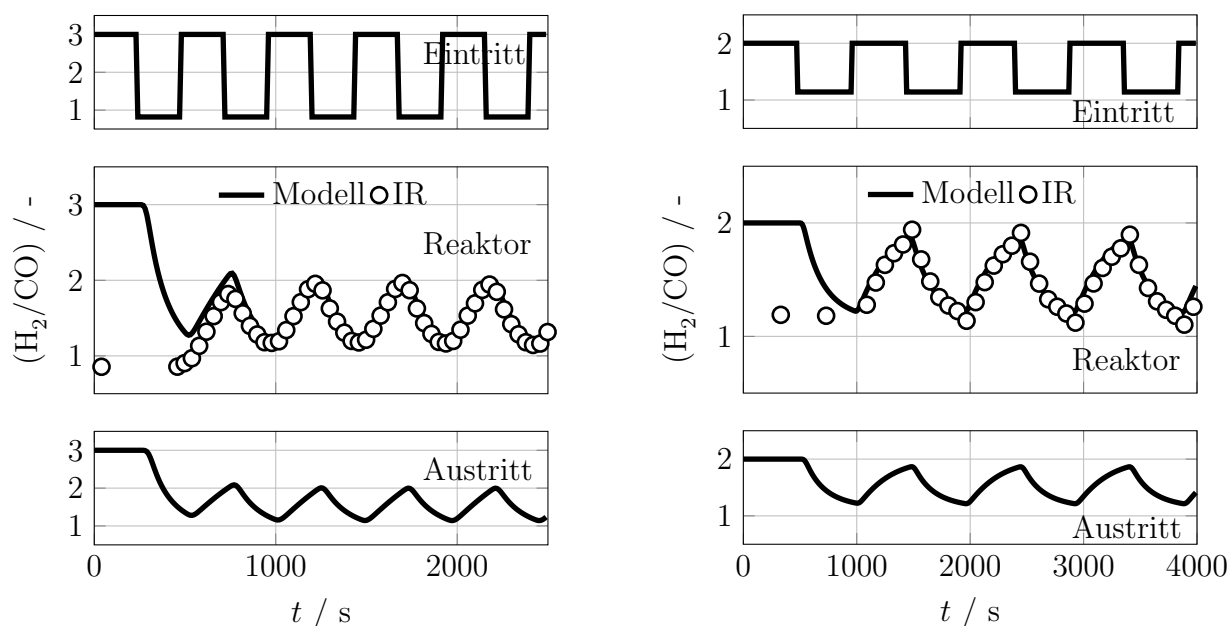


Abb. 6.13: Validierung des Verweilzeitmodells des Suspensionsreaktors, Versuche mit periodischer Variation des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses und unterschiedlicher Periodendauer, $t_{per} = 480$ s (links), $t_{per} = 960$ s (rechts), Berechnung mit mathematischem Modell der Laborapparatur, $F_{V,ein,NTP} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,2 \text{ MPa}$, Versuche im Suspensionsreaktor ohne Katalysator, $(H_2/CO)_{R,ein}$ siehe Tabelle 5.9

len Untersuchungen wurde als Startkonzentration vor der ersten Änderung der Eintrittskonzentration ein (H_2/CO) -Verhältnis von 1,1 gewählt) zeigen Modell und Messwerte eine sehr gute Übereinstimmung. Die berechneten $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisse führen demnach bei den entsprechenden Periodendauern zur gewünschten Amplitude von $(H_2/CO) = 1,1 \leftrightarrow 2$. Für die weiteren untersuchten Periodendauern konnten mit den jeweils berechneten $(H_2/CO)_{R,ein}$ und $F_{V,ein,NTP}$ ebenfalls die gewünschte (H_2/CO) -Amplitude im Suspensionsreaktor erreicht werden (siehe Abbildung C.15). Durch die experimentellen Ergebnisse wird die Annahme einer idealen Rückvermischung im Reaktor indirekt bestätigt, da das mathematische Modell auf ebendieser Annahme beruht. Die Ergebnisse der Berechnung mit den entsprechenden Versuchsbedingungen sind in Tabelle 5.9 aufgeführt. Die Form der Kurven ändert sich entsprechend der Periodendauer gemäß dem Rückvermischungsverhalten des Suspensionsreaktors. Bei längeren Periodendauern (rechts) ähneln die am Reaktorausgang gemessenen (H_2/CO) -Verläufe einem Sägezahnprofil, da sich der Reaktor nach der halben Periodendauer jeweils nahe dem stationären Zustand befindet. Für kürzere Periodendauern (links) zeigt sich eine fast sinusförmige Schwingung. Das (H_2/CO) -Verhältnis ändert sich lange bevor der Reaktor in einen stationären Zustand einlaufen kann. Damit kann zwar die Amplitude für alle untersuchten Periodendauern konstant gehalten werden, allerdings kann dies naturgemäß im Suspensionsreaktor nicht für die Form der (H_2/CO) -Zeit-Kurve im Reaktor gelingen.

Periodische Änderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses im Laborfestbettreaktor

Im Festbettreaktor kann die Form der (H_2/CO) -Zeit-Kurve hingegen konstant gehalten werden, da diese durch die Kolbenströmung nicht in Abhängigkeit von der Periodendauer

verändert wird. Für eine Periodendauer von $t_{\text{per}} = 480$ s ist ein Versuch mit periodischer Änderung des $(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ -Verhältnisses in der Laborapparatur mit Festbettreaktor entsprechend den Verweilzeitversuchen im Suspensionsreaktor in Abbildung 6.14 dargestellt. Das

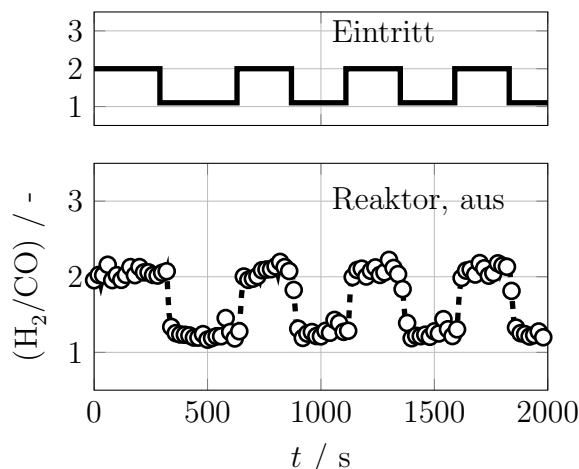


Abb. 6.14: Überprüfung der Annahme idealer Propfenströmung im Festbettreaktor, Versuche mit periodischer Variation des $(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ -Verhältnisses, $t_{\text{per}} = 480$ s, ($F_{\text{V,ein,NTP}} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $20 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,2 \text{ MPa}$), Versuche im Festbettreaktor ohne Katalysator

(H_2/CO) -Verhältnis am Austritt wurde dabei um die Totzeit des Festbettreaktors korrigiert. Es zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen dem Antwortsignal des Suspensionsreaktors in Abbildung 6.13 und dem hier gezeigten Antwortsignal des Laborfestbettreaktors. Das aufgegebene rechteckförmige $(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ -Signal wird am Ende des Festbettreaktors rechteckförmig wiedergegeben. Die Annahme einer idealen Kolbenströmung im Festbettreaktor ist dementsprechend gerechtfertigt (siehe dazu auch die Berechnung der Bodenstein-Zahl in Kapitel C). Daher ist kein mathematisches Modell notwendig, um die Konzentrationen am Reaktorausstritt zu berechnen. Das mit Hilfe der experimentellen Untersuchungen entwickelte und validierte mathematische Modell der Laboranlage wird dementsprechend nur für die modellbasierte Auswertung bzw. die Versuchsplanung der im Folgenden vorgestellten experimentellen Untersuchungen unter instationären Bedingungen im Suspensionsreaktor eingesetzt.

6.1.4 Sprungänderung und periodische Änderung der Betriebsvariablen: Effekte in Reaktor und Versuchsapparatur

Um Reaktor- und Katalysatoreffekte unter instationären Bedingungen untersuchen zu können, wurden Sprungänderungen verschiedener, an die Ergebnisse der Vorstudie (Kapitel 4.3.1) angelehnter, Betriebsvariablen durchgeführt. Neben einer Sprungänderung der Temperatur und der Verweilzeit wurde das $(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ -Verhältnis sprunghaft innerhalb des Gültigkeitsbereichs der ermittelten Parameterwerte des kinetischen Ansatzes nach Yates et al. (1991) (vgl. Tabelle 6.2) variiert.

Um zwischen Reaktor- und Katalysatoreffekten differenzieren zu können, kam das mathematische Modell der Laborapparatur für die Versuchsauswertung zum Einsatz (siehe Kapitel 5.4.1). Durch den Vergleich der berechneten Sprungantworten mit den experimentell er-

mittelten Sprungantworten kann zwischen einer unter instationären Bedingungen veränderten Aktivität des Co-Katalysators und einem Einspeichereffekt in der Laborapparatur unterschieden werden (modell-basierte Auswertung). Dabei wird davon ausgegangen, dass die unter stationären Bedingungen ermittelten kinetischen Parameter des formalkinetischen Ansatzes gelten.

Sprungänderung der Temperatur

Abbildung 6.15 zeigt zwei Ergebnisse experimenteller Untersuchungen mit Sprungänderung der Solltemperaturen im Suspensionsreaktor und im Heißabscheider zum Zeitpunkt $t = 0$. Aufgrund unterschiedlicher Wärmekapazitäten und Isolierungen ist die Abkühlzeit beider An-

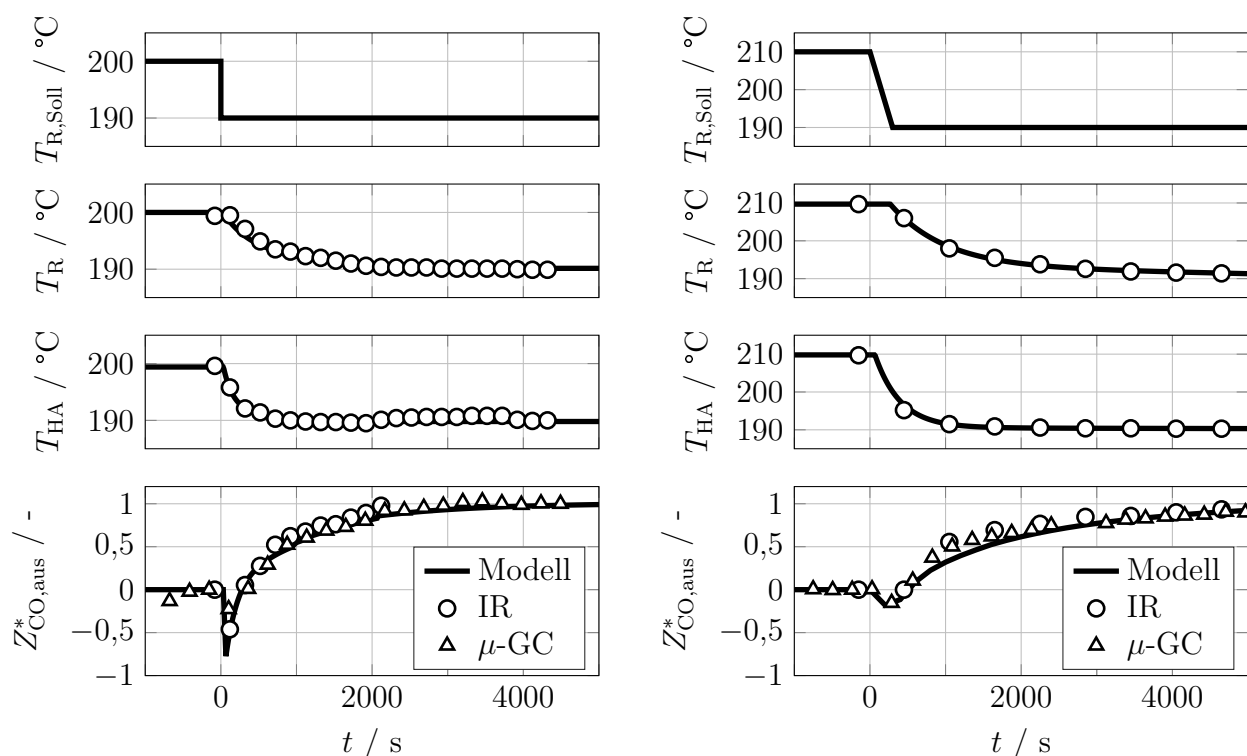


Abb. 6.15: Sprungänderung des Temperatursollwerts in Reaktor und Heißabscheider zum Zeitpunkt $t = 0$ s, Versuche im Suspensionsreaktor mit 2 g des Co-Referenzkatalysators, links: $F_{V,aus,NTP} = 180 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F_{V,ein,NTP} = 60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 0,5 MPa, rechts: $F_{V,aus,NTP} = 500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F_{V,ein,NTP} = 75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 1 MPa

lagenkomponenten verschieden. Für beide Versuche wird das kurzfristige Absinken des normierten CO-Stoffstromes direkt nach der Sprungänderung der Solltemperatur vom mathematischen Modell wiedergegeben. Im Reaktor und im Heißabscheider findet eine Einspeicherung statt, da der Druck bei abnehmender Temperatur konstant bleibt. Dies geschieht experimentell über den Argon-Druckhaltemechanismus. Argon strömt druckgesteuert hinter dem Heißabscheider in die Apparatur und verdünnt das Produktgas, sodass der austretende Volumenstrom konstant bleibt, daher nimmt der CO-Stoffstrom stark ab. Im Laufe der Zeit nimmt der Stoffstrom wieder zu, da (i) kein zusätzlicher Argonstrom mehr nötig ist, um den Druck zu halten und (ii) die CO-Verbrauchsrate durch die niedrigere Temperatur abnimmt und damit der

CO-Austrittsstrom steigt. Im rechts dargestellten Versuch wurde für die Abkühlung des Reaktors eine Temperaturrampe gewählt. Daher tritt die Abkühlung verzögert auf und verläuft langsamer. Das Absinken des normierten CO-Stoffstromes zu Beginn ist daher nicht so stark ausgeprägt. Außerdem ergibt sich eine längere Anpassungszeit durch den höheren Reaktor- bzw. Heißabscheiderdruck. Prinzipiell müsste die Anpassungszeit wegen des doppelt so hohen Drucks im Vergleich zu dem links dargestellten Versuch doppelt so lang sein, allerdings wird diese durch einen höheren Eintrittsvolumenstrom teilweise kompensiert.

Das mathematische Reaktormodell kann beide gezeigten Temperaturänderung hinreichend genau beschreiben. Es zeigen sich keine erheblichen Abweichungen des gemessenen vom berechneten CO-Stoffstrom. Die experimentell gefundenen Effekte unter instationären Bedingungen sind auf versuchsspezifische Einspeichervorgänge zurückzuführen, die mit dem Verweilzeitmodell innerhalb des mathematischen Modells der Laborapparatur beschrieben werden können. Die Übereinstimmung von Messung und Modellrechnung bestätigt zudem, dass der Übergang mit der unter stationären Bedingungen gemessenen Reaktionskinetik abgebildet werden kann. Weitere Versuche mit Sprungänderung der Temperatur finden sich in Kapitel C.

Sprungänderung des Volumenstromes

In Abbildung 6.16 werden zwei Versuche mit Sprungänderung des Eintrittsvolumenstromes zum Zeitpunkt $t = 0$ s gezeigt. Die Versuche wurden bei unterschiedlichem Druck und unter-

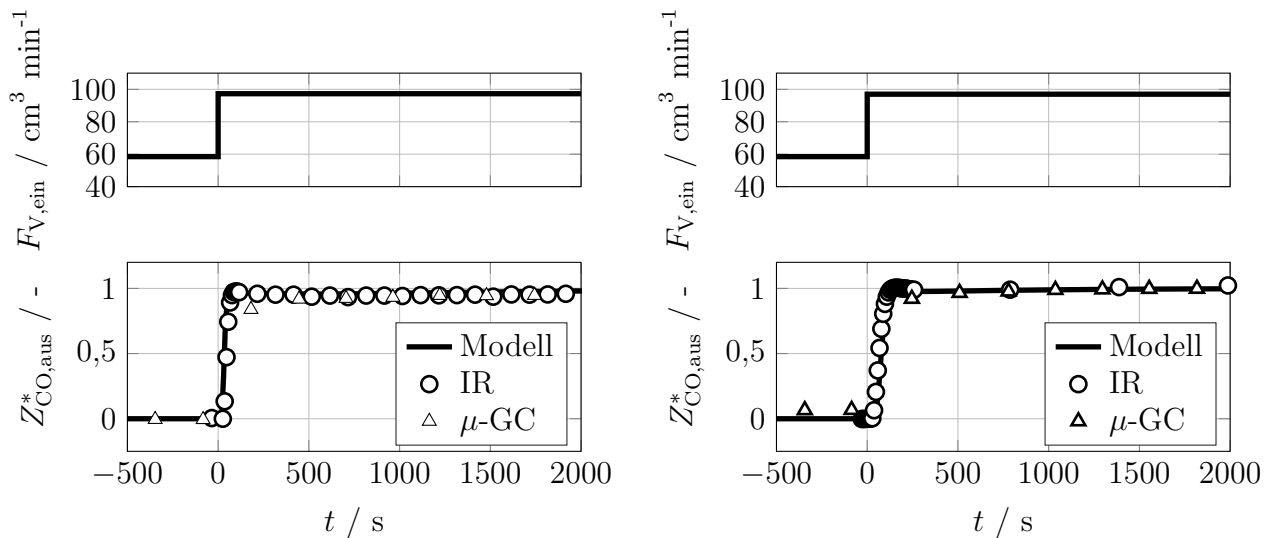


Abb. 6.16: Sprungänderung des Eintrittsvolumenstroms zum Zeitpunkt $t = 0$ s, Versuche im Suspensionsreaktor mit 2 g des Co-Referenzkatalysators, links: $F_{V,\text{aus,NTP}} = 500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 MPa , rechts: $F_{V,\text{aus,NTP}} = 180 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $190 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,5 \text{ MPa}$

schiedlichen Gasaustrittsvolumenströmen (durch unterschiedliche Argonverdünnung) durchgeführt. Auf der rechten Seite der Abbildung ist ein (steiler) s-förmiger Verlauf des normierten CO-Stoffstromes zu erkennen. Dieses Verhalten wird durch die Verdünnung des Produktgases mit Argon hervorgerufen. Wenn der Eintrittsvolumenstrom sprunghaft erhöht wird, vermindert sich der Argonstrom um den gleichen Wert, da zur Aufrechterhaltung des Gesamtdruckes der Gesamtaustrittsstrom konstant bleiben muss. Daher ergibt sich am Argon-Zumischpunkt ein Konzentrationssprung, der sich durch die restlichen Anlagenteile ausbreitet und am IR-

Sensor aufgezeichnet wird. Da Argon erst hinter dem Reaktor zugegeben wird, spiegelt sich das Rückvermischungsverhalten des Reaktors nicht im aufgezeichneten Verlauf des normierten CO-Stoffstroms wieder. Auf der linken Seite der Abbildung stimmen die Messwerte und die Berechnungen mit dem mathematischen Modell ebenfalls überein. Das Austrittssignal ist fast identisch mit dem rechteckigen Eintrittssignal. In diesem Fall kann das Rückvermischungsverhalten der Apparatur hinter der Argon-Zugabe durch das IR-Sensor nicht aufgelöst werden, da der Gesamtvolumenstrom sehr hoch ist und sich der Konzentrationsprung dementsprechend sehr schnell fortpflanzt.

Für die experimentellen Untersuchungen mit Sprungänderung der Verweilzeit bei verschiedenen Reaktionsbedingungen ist das mathematische Modell in der Lage die gemessenen CO-Stoffstromverläufe wiederzugeben, dabei genügt die in Kapitel 6.1.2 ermittelte Kinetik zusammen mit dem Verweilzeitmodell aus, um die Versuche hinreichend genau zu beschreiben. Die unterschiedlichen Verläufe direkt nach der Sprungänderung sind auf den verwendeten Druckhaltemechanismus zurückzuführen. Weitere Versuche mit Sprungänderung der Verweilzeit sind in Kapitel C wiedergegeben.

Sprungänderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses

Abbildung 6.17 zeigt zwei Sprungänderungen des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses zum Zeitpunkt $t = 0$ s in der Laborapparatur mit Suspensionsreaktor. In der linken Abbildung steigt der nor-

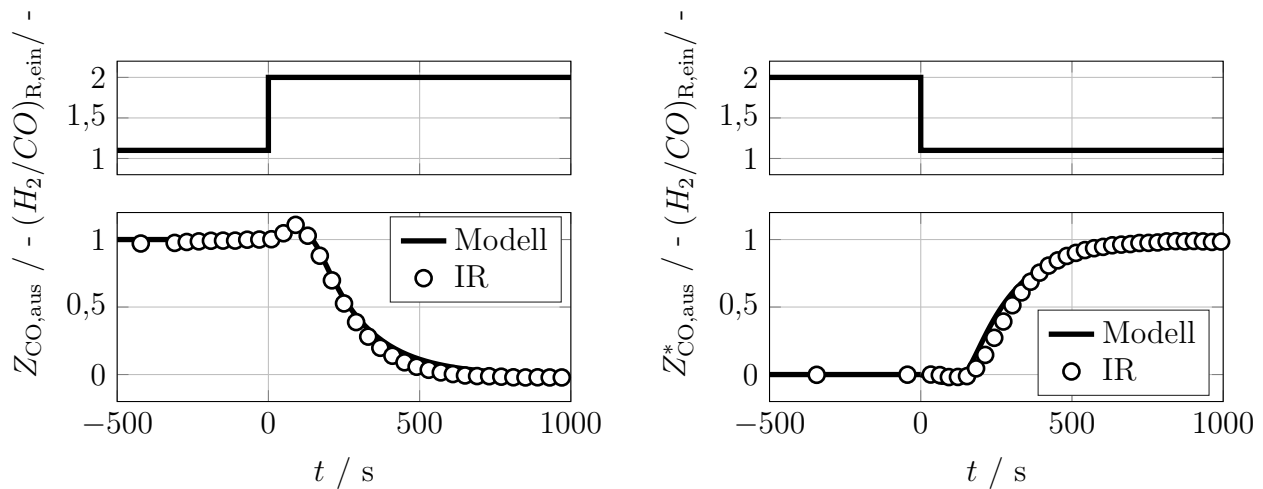


Abb. 6.17: Sprungartige Änderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses zum Zeitpunkt $t = 0$ s, Versuche im Suspensionsreaktor mit 2 g des Co-Referenzkatalysators, $F_{V,aus,NTP} = 400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F_{V,ein,NTP} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 210°C , $0,2 \text{ MPa}$

mierte CO-Stoffstrom nach kurzer Totzeit an, bevor er abfällt. Die rechte Abbildung zeigt ein umgekehrtes Verhalten. Die gemessenen Stoffströme konnten erst mit dem Modell wiedergegeben werden, nachdem die exakten, gemessenen Eintrittsvolumenströme implementiert wurden. Experimentell bedingt weichen die Eintrittsvolumenströme vor und nach dem Sprung um etwa 2% voneinander ab ($(H_2/CO)_{R,ein} = 1,1$: $F_{V,ein,NTP} = 101,4 \text{ ml min}^{-1}$ bzw. $(H_2/CO)_{R,ein} = 2$: $F_{V,ein,NTP} = 103,5 \text{ ml min}^{-1}$). Dadurch wird ein Konzentrationsprung direkt am Argon-Zumischpunkt induziert (siehe Versuche mit sprungartiger Änderung der Verweilzeit), der den Anlagenausstritt aufgrund der kurzen Totzeit in der Apparatur nach dem Argon-Zumischpunkt

schnell erreicht. Danach zeigt sich für beide Versuche die Sprungantwort auf die am Reaktoreintritt induzierte sprungartige Änderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses. Die relativ lange Einlaufzeit ist dabei auf die Rückvermischung im Reaktor zurückzuführen.

Das mathematische Modell ist in der Lage die experimentellen Daten hinreichend genau zu beschreiben. Wiederum treten Effekte in der Laborapparatur auf, die auf Einspeichereffekte bzw. Effekte durch den Druckhaltemechanismus zurückzuführen sind und mit Hilfe der modellbasierten Auswertung identifiziert werden können.

Periodische Änderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses

Weiterhin wurden Versuche mit periodischer Änderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses durchgeführt, um die Versuche mit sprungartiger Änderung der Eintrittsbedingungen zu ergänzen. Zum einen kann bei periodischer Änderung die Wirkung auf die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit unter instationären Bedingungen ohne die Nutzung eines mathematischen Modells quantifiziert werden und zum anderen sind Untersuchungen der Produktverteilung unter instationären Bedingungen mittels Ampullenprobennahme und -analyse einfacher möglich. In Abbildung 6.18 sind zum Vergleich Versuche mit moderater periodischer Änderung des (H_2/CO) -Verhältnisses im Suspensionsreaktor (links) und im Festbettreaktor (rechts) gezeigt ($(H_2/CO)_R = 1,1 \leftrightarrow 2$). Die CO-, H₂- und CH₄-Stoffströme wurden über viele Perioden gemessen und sind hier zusammengefasst über eine Periode aufgetragen. Die unter stationären Bedingungen gemessenen Stoffströme sind als horizontale Linien eingezeichnet: $(H_2/CO)_{R,ein} = 1,1$ (—), $(H_2/CO)_{R,ein} = 1,5$ (---) und $(H_2/CO)_{R,ein} = 2$ (—). Die Stoffströme in der Laborapparatur mit Suspensionsreaktor erreichen die stationären Werte nicht. Dies bedeutet, dass sich die Versuchsapparatur zu jeder Zeit in einem Übergangszustand befindet. Durch die Rückvermischung im Suspensionsreaktor wird die Form des Eintrittssignals verändert, sodass am Reaktoraustritt ein sinusförmiges Austrittssignal erhalten wird. Durch die Rückvermischung in den weiteren Anlagenkomponenten wird dieses Signal weiter verändert. Am Austritt der Versuchsapparatur mit Festbettreaktor werden die stationären Werte hingegen erreicht. Im Festbettreaktor bleibt das rechteckförmige Eintrittssignal auch im Reaktoraustritt erhalten (siehe dazu Abbildung 6.14). Die Rückvermischung in den weiteren Anlagenteilen reicht nicht aus, die Amplitude des Reaktoraustrittssignals zu ändern und führt nur dazu, dass sich die Signalform ändert. Die Daten aus den offline-GC-Messungen sind in Abbildung C.17 dargestellt und bestätigen die Ergebnisse aus den online-GC-Messungen.

In Abbildung 6.19 ist eine Gegenüberstellung von Suspensionsreaktor (links) und Festbettreaktor (rechts) für eine Periodendauer von $t_{per} = 1920$ s analog zu Abbildung 6.18 gezeigt. Jedoch sind hier die CH₄-, C₃- und C₆-Stoffströme dargestellt. Diese stammen aus Ampullenanalysen mit dem offline-GC. Das Eintrittssignal dient zur Orientierung und ist schematisch bezüglich der Zeit dargestellt. Die stationäre Werte werden für CH₄ sowohl im Suspensionsreaktor als auch im Festbettreaktor erreicht. Die Darstellung der online-GC-Daten für diesen Versuch findet sich in Abbildung C.18. Die Amplitude der Stoffströme nimmt für eine steigende C-Zahl im Suspensionsreaktor ab, im Festbettreaktor werden auch für C₆ noch stationäre Werte erreicht. Aufgrund der höheren CO-Verbrauchsgeschwindigkeiten sind die gemessenen Bildungsraten bei $(H_2/CO)_{R,ein} = 2$ größer als für $(H_2/CO)_{R,ein} = 1,1$. Allerdings nähern sich die Bildungsraten für wachsende Kettenlänge (hier von C₃ zu C₆) aneinander an, da sich die Produktverteilung mit sinkendem $(H_2/CO)_{R,ein}$ zu längererkettigen C-Spezies verschiebt (siehe

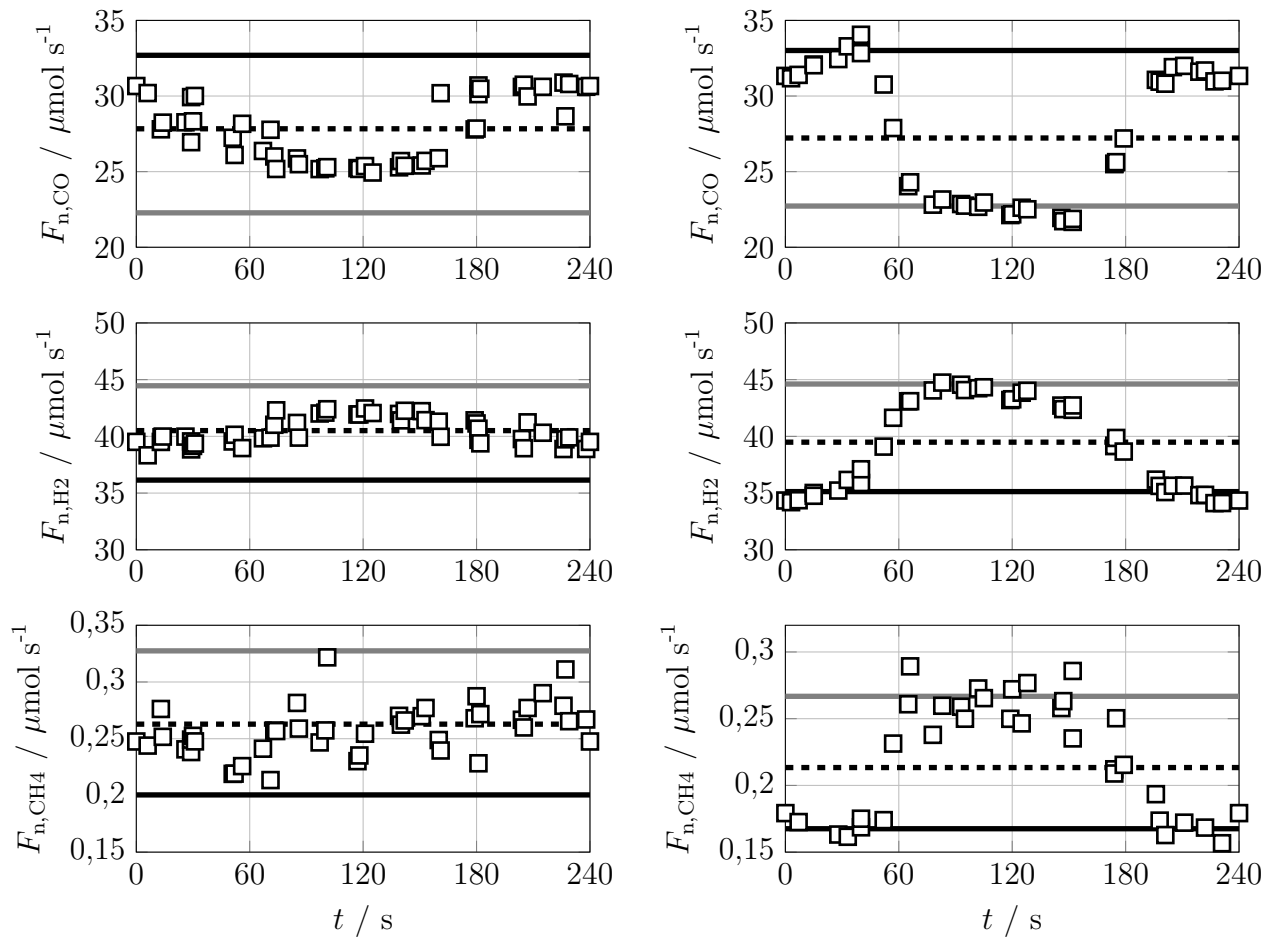


Abb. 6.18: Moderate periodische Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses ($(H_2/CO)_R = 1,1 \leftrightarrow 2$) dargestellt über eine Periodendauer im eingeschwungenen Zustand, Versuche im Suspensionsreaktor (links) mit 2 g bzw. im Festbettreaktor (rechts) mit 1 g des Co-Referenzkatalysators, mit online-GC gemessen, **—**: unter stationären Bedingungen gemessene Stoffströme für $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 1,1$, **- - -**: unter stationären Bedingungen gemessene Stoffströme für $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 1,5$, **—**: unter stationären Bedingungen gemessene Stoffströme für $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 2$, $F_{V,\text{aus},\text{NTP}} = 400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F_{V,\text{ein},\text{NTP}} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 210°C , $0,2 \text{ MPa}$, $t_{\text{per}} = 240 \text{ s}$

Abbildung 6.10). Die Abhängigkeit der Amplitude von der C-Zahl kann hier nicht mit der Rückvermischung erklärt werden, da diese für alle Spezies gleich ist. Vielmehr ergeben sich unterschiedliche Verweilzeiten aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten im Suspensionsmittel. Die Löslichkeit nimmt mit der Kettenlänge zu (siehe Chappelow et al. (1974)), daher nimmt die Amplitude im Suspensionsreaktor mit steigender Kettenlänge ab. Das Flüssigkeitsvolumen im Suspensionsreaktor ist signifikant größer ($V_{L,\text{SR}} \approx 350 \text{ cm}^3$) als im Festbettreaktor ($V_{L,\text{FB}} \leq 4 \text{ cm}^3$). Aufgrund der viel geringeren Kapazität sind die Auswirkung der unterschiedlichen Löslichkeiten auf die Stoffstromamplitude im Festbettreaktor nicht erkennbar.

Der Einfluss des Suspensionsmittels auf den Verlauf der gemessenen Bildungsgeschwindigkeiten wurde mit Hilfe des mathematischen Modells der Laborapparatur mit Suspensionsreaktor überprüft. Zu diesem Zweck wurden die Löslichkeiten der KWSt $C_1 - C_4$ (Chappelow et al. 1974) und ein Modell zur Berechnung der Produktverteilung in das bestehende mathematische Modell implementiert, dessen Parameter an experimentelle ermittelte Produktverteilung

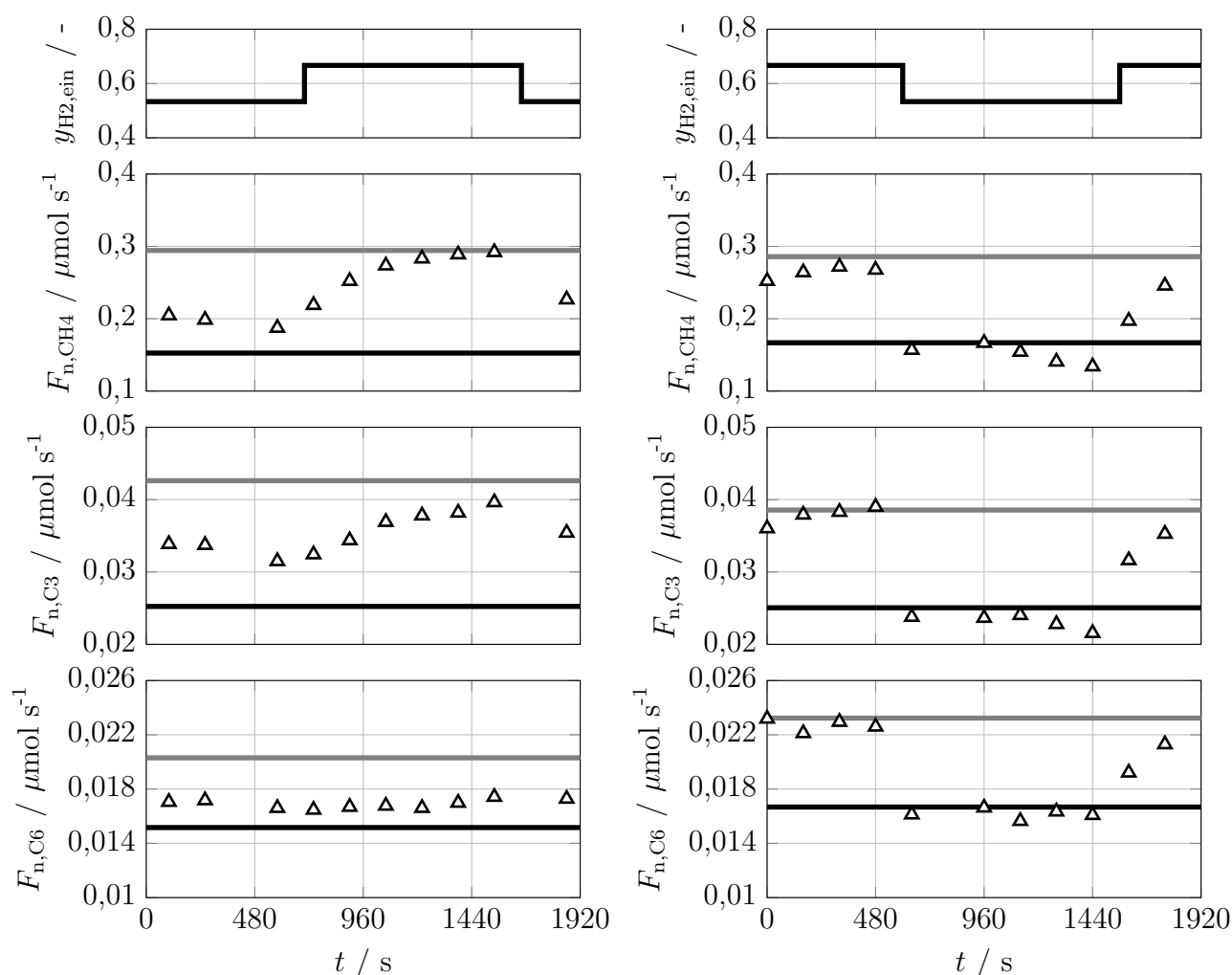


Abb. 6.19: Moderate periodische Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses ($(H_2/CO)_R = 1,1 \leftrightarrow 2$) dargestellt über eine Periodendauer im eingeschwungenen Zustand, Versuche im Suspensionsreaktor (links) mit 2 g bzw. im Festbettreaktor (rechts) mit 1 g des Co-Referenzkatalysators, mit offline-GC gemessen, **—**: unter stationären Bedingungen gemessene Stoffströme für $(H_2/CO)_{R,ein} = 1,1$, **—**: unter stationären Bedingungen gemessene Stoffströme für $(H_2/CO)_{R,ein} = 2$, $F_{V,aus,NTP} = 400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F_{V,ein,NTP} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 210°C , $0,2 \text{ MPa}$, $t_{per} = 1920 \text{ s}$

gen (210°C , $0,2 \text{ MPa}$, $(H_2/CO)_{R,ein} = 1, 1,5, 2$) angepasst wurden (Vervloet et al. 2012). In Abbildung 6.20 sind die berechneten Stoffströme am Reaktorausritt über die Zeit aufgetragen. Durch die Berücksichtigung der Produktverteilung über die ASF-Verteilung wird die CH_4 -Bildungsrate unterschätzt. Trotzdem zeigt sich ein erheblicher Unterschied zwischen dem CH_4 - und dem C_4 -Stoffstrom am Reaktorausritt. Die Amplitude nimmt mit steigender C-Zahl durch die steigende Löslichkeit ab. Zum Vergleich wurde dieselbe Rechnung für gleiche Löslichkeiten von CH_4 und C_4 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung C.26 in Kapitel C dargestellt. Bei gleicher Löslichkeit ist kein Unterschied zwischen dem CH_4 - und C_4 -Stoffstrom zu erkennen. Der gemessene Effekt ist demnach auf einen Einspeichervorgang in das Suspensionsmittel zurückzuführen.

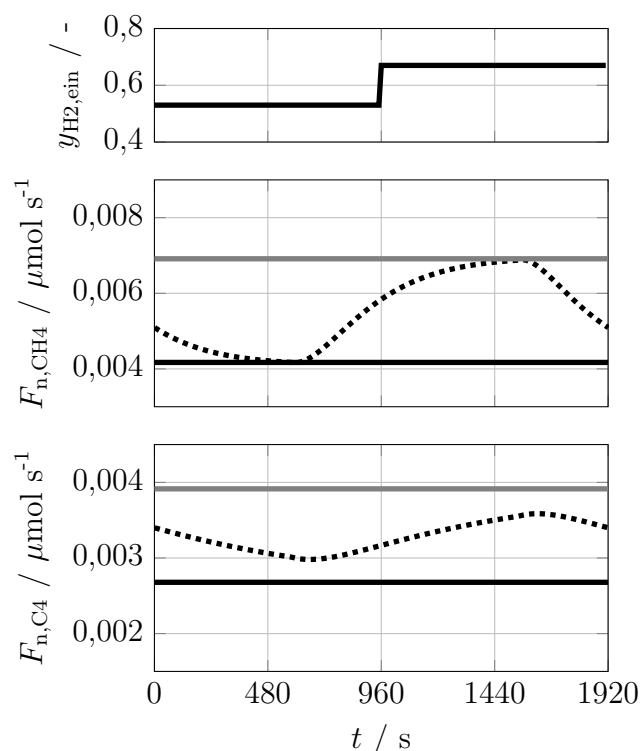


Abb. 6.20: Stoffströme berechnet für CH_4 und C_4 am Suspensionsreaktoraustritt, Modellrechnung für eine moderate periodische Änderung des $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R}}$ -Verhältnisses, $t_{\text{per}} = 1920 \text{ s}$, $F_{\text{V,ein,NTP}} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $210 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,2 \text{ MPa}$, 2 g Co -Referenzkatalysator, \cdots : $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R}} = 1,1 \leftrightarrow 2$, --- : $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R,ein}} = 2$, — : $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R,ein}} = 1,1$

6.1.5 Periodische Änderung des $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R,ein}}$ -Verhältnisses: Katalysatoreffekte

Neben den in Kapitel 6.1.4 vorgestellten experimentellen Untersuchungen mit moderater periodischer Änderung des $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R}}$ -Verhältnisses wurden extreme Änderungen des $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R}}$ -Verhältnisses ($(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R}} = 1,1 \leftrightarrow \infty$) durchgeführt, um die Grenzen des flexiblen Betriebs im Hinblick auf ein variables $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R,ein}}$ -Verhältnis aufzuzeigen. Die Versuche konnten nur im Festbett durchgeführt werden, da die angestrebte Amplitude aufgrund der Rückvermischung im Suspensionsreaktor nur bei sehr hohen Volumenströmen erreicht werden kann.

CO, H_2 und CH_4 - Messungen mit dem online-GC

In Abbildung 6.21 sind zwei Versuche mit extremer periodischer Änderung des $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R}}$ -Verhältnisses mit unterschiedlicher Periodendauer gezeigt. Es sind die mit dem online-GC gemessenen Stoffströme für CO, H_2 und CH_4 dargestellt. Für $t_{\text{per}} = 240$ wird der angestrebte maximale H_2 -Stoffstrom nicht ganz erreicht. Für den CO-Stoffstrom zeigt sich ein Überschwingen, der durch leicht unterschiedliche Drücke in den Eintrittsrohrleitungen, bei $t = 60 \text{ s}$ hervorgerufen wird. Allerdings werden die angestrebten (H_2/CO) -Verhältnisse im Reaktor erreicht und das mittlere (H_2/CO) -Verhältnis entspricht dem erwarteten Wert ($\overline{(\text{H}_2/\text{CO})} = 3,2$). Der CH_4 -Stoffstrom steigt nach dem Umschalten von CO-reichem Synthesegas auf reinen Wasserstoff stark an. Dieses Verhalten zeigt sich bei allen durchgeführten Versuchen bei extremer

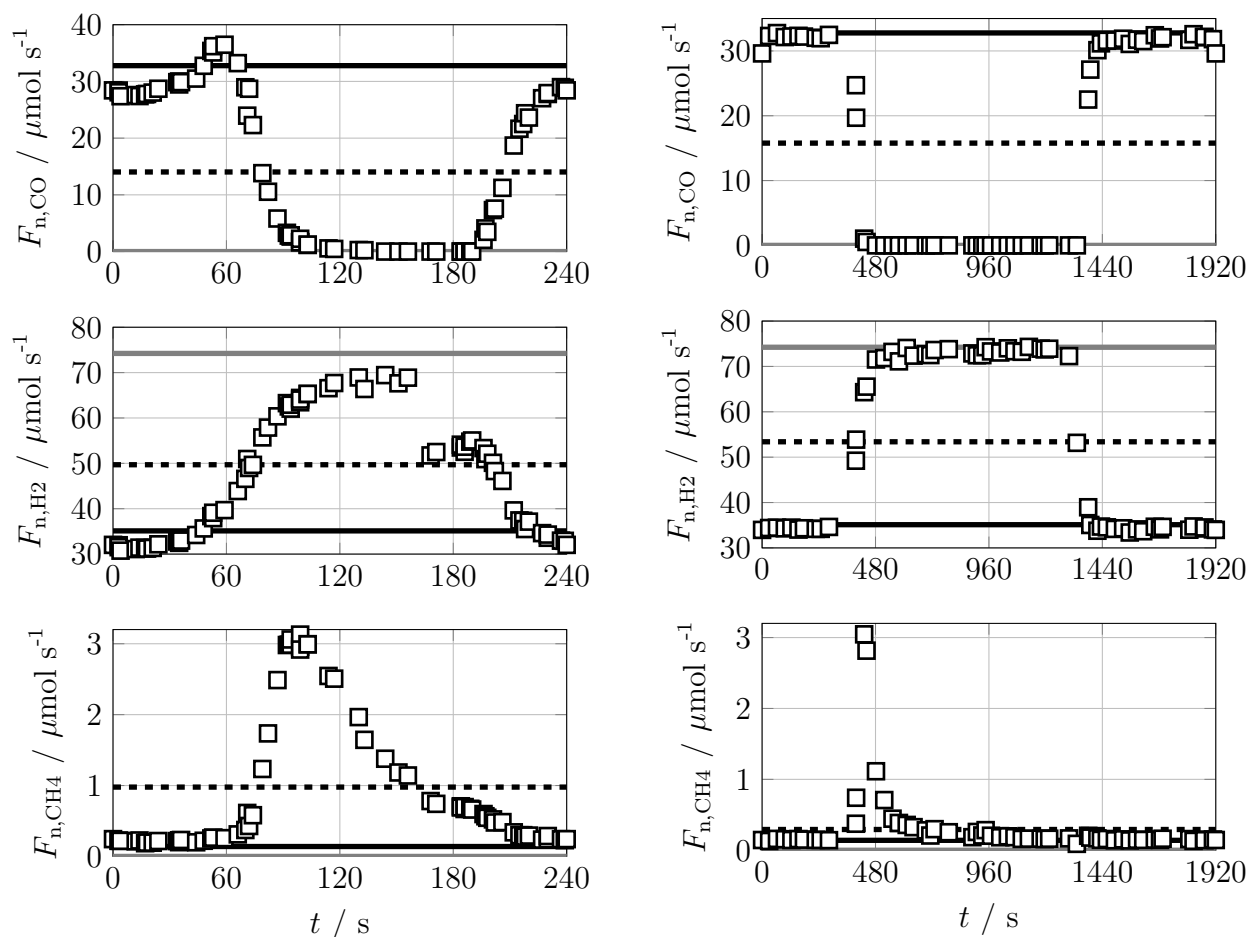


Abb. 6.21: Edukt- und CH₄-Stoffströme bei extremer periodischer Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses ($(H_2/CO)_R = 1,1 \leftrightarrow \infty$) dargestellt über eine Periodendauer im eingeschwungenen Zustand, Versuche im Festbettreaktor mit 1 g des Co-Referenzkatalysators, $F_{V,\text{aus},\text{NTP}} = 300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, mit online-GC gemessen, —: unter stationären Bedingungen gemessene Stoffströme für $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 1,1$, - - -: unter stationären Bedingungen gemessene Stoffströme für $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 3,3$, —: unter stationären Bedingungen gemessene Stoffströme für $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} \rightarrow \infty$ $F_{V,\text{ein},\text{NTP}} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 210 °C, 0,2 MPa, $t_{\text{per}} = 240 \text{ s}$ (links) bzw. 1920 s (rechts)

periodischer Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses. Nach dem Umschalten auf CO-reiches Synthesegas nimmt der CH_4 -Stoffstrom wieder die unter stationären Bedingungen ermittelten Werte an. Dies deutet daraufhin, dass der Katalysator eine gewisse Speicherfähigkeit bezüglich CO bzw. C-Spezies aufweist. Besonders für die längste untersuchte Periodendauer $t_{per} = 1920$ s zeigt sich nach dem starken Anstieg zunächst ein schnelles Abfallen und danach ein langsames Auslaufen der CH_4 -Bildungsgeschwindigkeit. Dies lässt darauf schließen, dass verschiedene aktive C-Spezies auf der Katalysatoroberfläche vorhanden sind, die nach verschiedenen charakteristischen Zeiten abreagieren. Offensichtlich ergibt sich eine größere Steigerung der integralen CH_4 -Bildung bei kürzeren Periodendauern, da die CH_4 -Bildung relativ über einen längeren Zeitraum erhöht ist.

Aus den online-GC-Messungen wurden jeweils für alle Versuche mit periodischer Änderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses die CO-Verbrauchs- und CH_4 -Bildungsgeschwindigkeiten gemittelt und mit den Verbrauchs- bzw. Bildungsgeschwindigkeiten unter stationären Bedingungen bei mittleren (H_2/CO) -Verhältnissen (moderate periodische Änderung: $\overline{(H_2/CO)} = 1,5$, extreme periodische Änderung: $\overline{(H_2/CO)} = 3,2$) normiert. In Abbildung 6.22 sind außerdem die unter stationären Bedingungen bei minimalem (H_2/CO) -Verhältnis (—) und bei maximalem (H_2/CO) -Verhältnis (—) ermittelten Verbrauchs- bzw. Bildungsgeschwindigkeiten dargestellt.

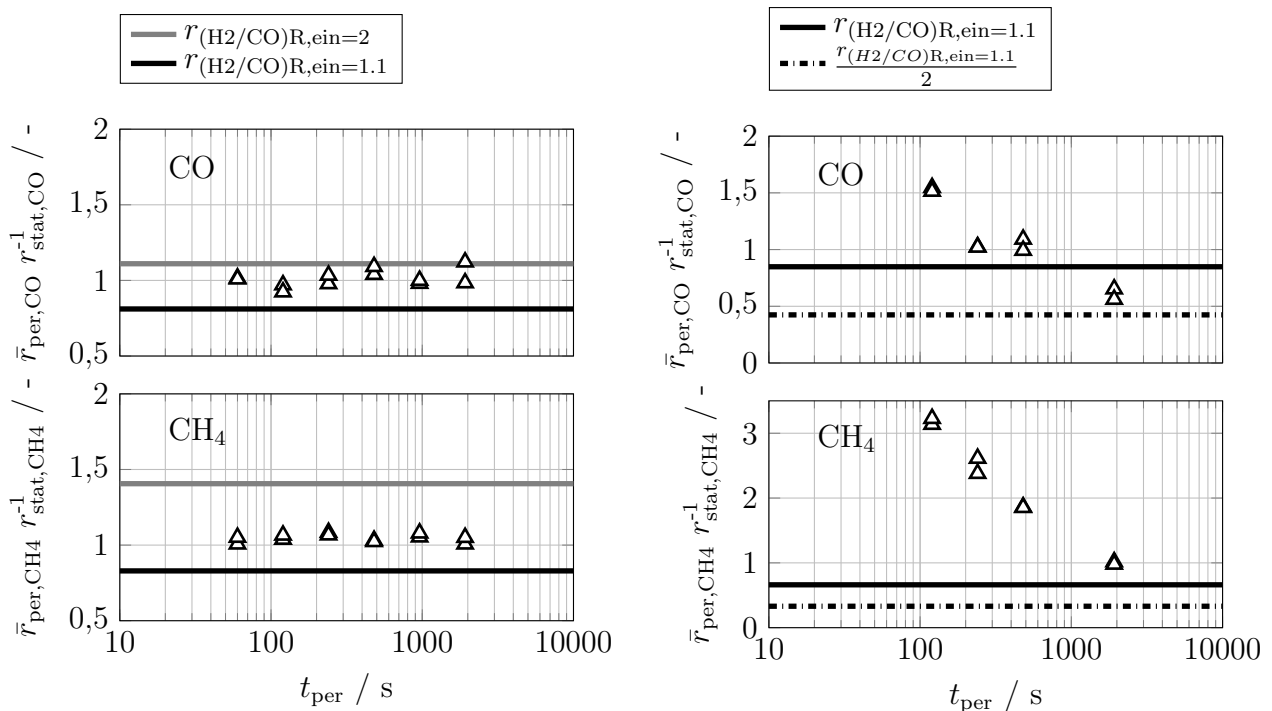


Abb. 6.22: Bezogene integrale CO-Verbrauchs- bzw. CH_4 -Bildungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Periodendauer bei moderater ($(H_2/CO)_R = 1,1 \leftrightarrow 2$) (links) und extremer ($(H_2/CO)_R = 1,1 \leftrightarrow \infty$) (rechts) periodischer Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses, Versuch im Festbettreaktor mit 1 g des Co-Referenzkatalysators, mit online-GC gemessen, $F_{V,ein,NTP} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 210°C , $0,2 \text{ MPa}$

Für moderate Änderungen (links) zeigt sich kein Einfluss der Periodendauer auf die Verbrauchs- bzw. Bildungsgeschwindigkeiten. Für extreme Änderungen des $(H_2/CO)_R$ -

Verhältnisses ist eine eindeutige Steigerung, sowohl der CO-Verbrauchs- als auch der CH₄-Bildungsgeschwindigkeit mit abnehmender Periodendauer zu erkennen, wobei die Steigerung der normierten CH₄-Bildungsgeschwindigkeit weitaus stärker ausfällt. Die Verbrauchs- bzw. Bildungsgeschwindigkeit an einem FT-Katalysator ohne Speicherfähigkeit und mit quasi-stationärem Verhalten würden sich auf den gestrichelten Horizontalen bewegen. Diese entsprechen der Verbrauchs- bzw. Bildungsgeschwindigkeit, die sich ergeben würde, wenn die Reaktion nur während der CO-reichen Phase ($(H_2/CO)_{R,ein} = 1,1$), d.h. in Anwesenheit von CO, mit der unter stationären Bedingungen ermittelten Geschwindigkeit abläuft. Es wird also angenommen, dass sich unter reinem H₂ keine KWSt bilden bzw. kein CO verbraucht wird. Die tatsächlich ermittelten Verbrauchs- bzw. Bildungsgeschwindigkeiten nähern sich dieser Horizontalen für steigende Periodendauern, d.h. mit zunehmender Erschöpfung des Katalysatorspeichers am Ende der H₂-reichen Phase, an. Für CH₄ zeigt sich allerdings noch eine mehr als doppelt so große Bildungsgeschwindigkeit für die längste untersuchte Periodendauer $t_{per} = 1920$ s, d.h. selbst für relativ lange Periodendauern, scheint der Anteil der auf der Katalysatoroberfläche gespeicherten reaktiven C-Spezies im Vergleich zu dem während der CO-reichen Phase gebildeten Methan so groß zu sein, dass die Bildungsrate signifikant erhöht wird. Außerdem könnte auch eine Erhöhung der Katalysatoraktivität während der CO-reichen Phase durch die periodische H₂-Spülung erfolgen und zu den höheren Bildungs- bzw. Verbrauchsgeschwindigkeiten beitragen bzw. diese erklären. Auf die Aktivitätsänderung durch die periodische H₂-Spülung wird im nächsten Abschnitt ausführlich eingegangen.

Kohlenwasserstoffe - Messungen mit dem offline-GC

Neben den Messungen mit dem online-GC können die Ampullenproben herangezogen werden, um Informationen über die Produktverteilung bei periodischer Änderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses zu erhalten. Abbildung 6.23 zeigt zwei Versuche für $t_{per} = 480$ s (links) und 1920 s (rechts). Direkt nachdem von CO-reichem Synthesegas auf reinen Wasserstoff umgeschaltet wird, steigen die CH₄-Stoffströme.

Die Ergebnisse sind mit den Ergebnissen aus dem online-GC vergleichbar. Für $t_{per} = 1920$ s zeigt sich hingegen kein ausgeprägtes Maximum. Das mit dem online-GC aufgenommene Maximum wird durch die relativ niedrige zeitliche Auflösung der Ampullenmessung ($\Delta t_{PI} = 160$ s) nicht erfasst. Die Stoffströme für $t_{per} = 480$ s werden mit vierfacher zeitlicher Auflösung aufgenommen ($\Delta t_{PI} = 40$ s). Das Maximum für den CH₄-Stoffstrom kann hier dementsprechend abgebildet werden. Es ist ein leichter Überschwinger für C₃ zu erkennen, allerdings tritt dieser nicht mehr für längererkettige KWSt (hier stellvertretend als C₆) auf. Mit steigender Kettenlänge der C-Spezies zeigt sich ein schnelleres Abklingen des gemessenen Stoffstromes. Es sind leicht erhöhte Bildungsraten im CO-reichen Intervall festzustellen. Diese können durch eine milde Katalysatorreduktion bzw. -„reinigung“ (d.h. Befreiung von längererkettigen KWSt) durch die Wasserstoffatmosphäre während des wasserstoffreichen Intervalls hervorgerufen werden. Die CH₄-Stoffströme sinken bis auf den unter stationären Bedingungen gemessenen CH₄-Stoffstrom für $(H_2/CO)_{R,ein} = 1,1$ ab. Die längererkettige C-Spezies streben gegen Null während des H₂-reichen Intervalls. Dies deutet auf ein C-Reservoir hin (vgl. (Dautzenberg et al. 1977)), dessen C-Spezies vornehmlich zu CH₄ umgesetzt werden.

In Abbildung 6.24 sind die Stoffmengenanteile der Fraktionen CH₄, C₃, C₆ und C₉ für den gleichen Versuch dargestellt. Es zeigt sich ein sehr ähnlicher Verlauf für beide Periodendauern. Es

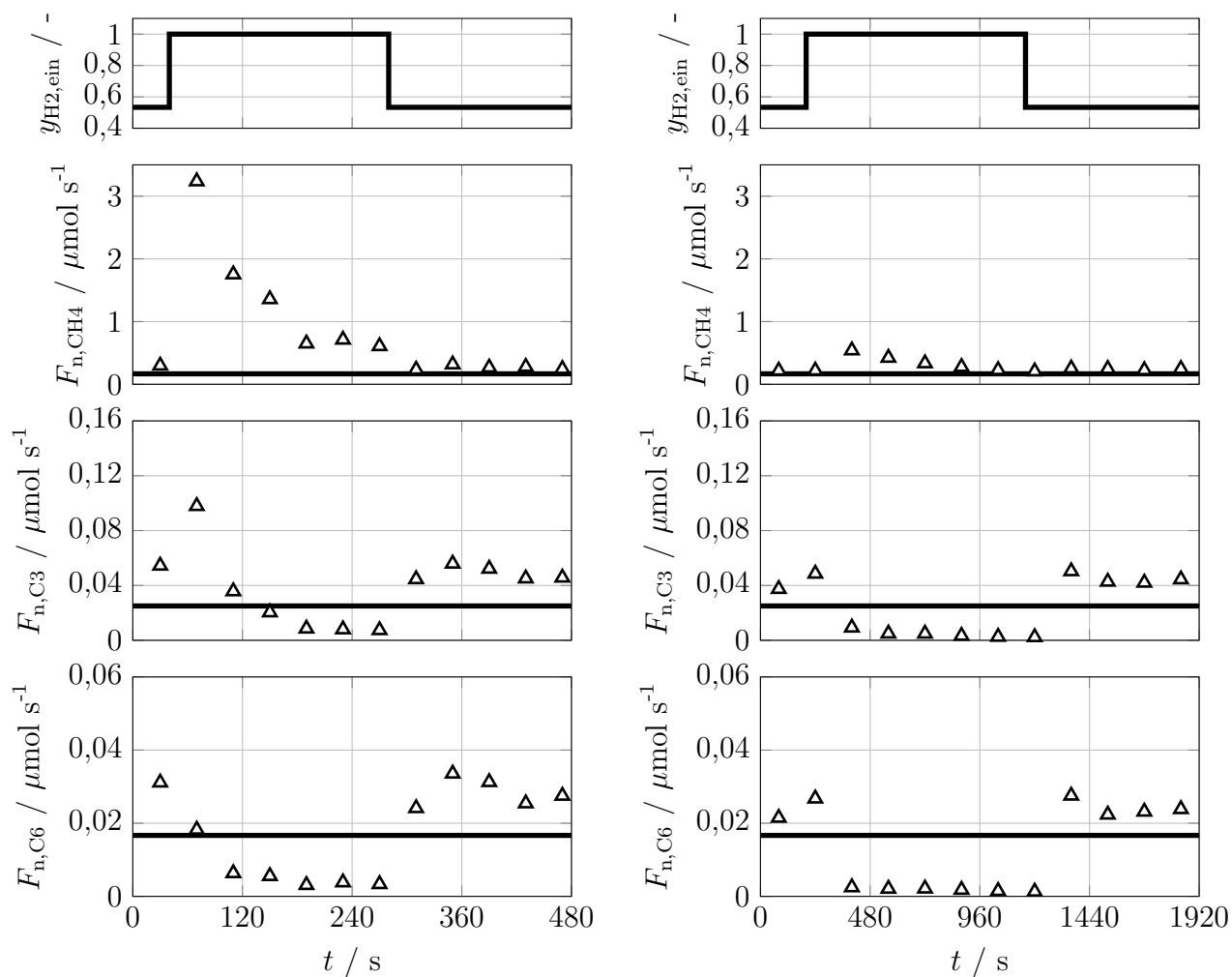


Abb. 6.23: CH_4 -, C_3 - und C_6 - Stoffströme bei extremer periodischer Änderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses ($(H_2/CO)_R = 1,1 \leftrightarrow \infty$) dargestellt über eine Periodendauer im eingeschwungenen Zustand, Versuche im Laborfestbettreaktor mit 1 g des Co-Referenzkatalysators, Änderung im Anlageneintritt nur schematisch bezüglich Zeit dargestellt, mit offline-GC gemessen, $F_{V,ein,NTP} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 210°C , $0,2 \text{ MPa}$, $t_{per} = 480 \text{ s}$ (links) bzw. 1920 s (rechts)

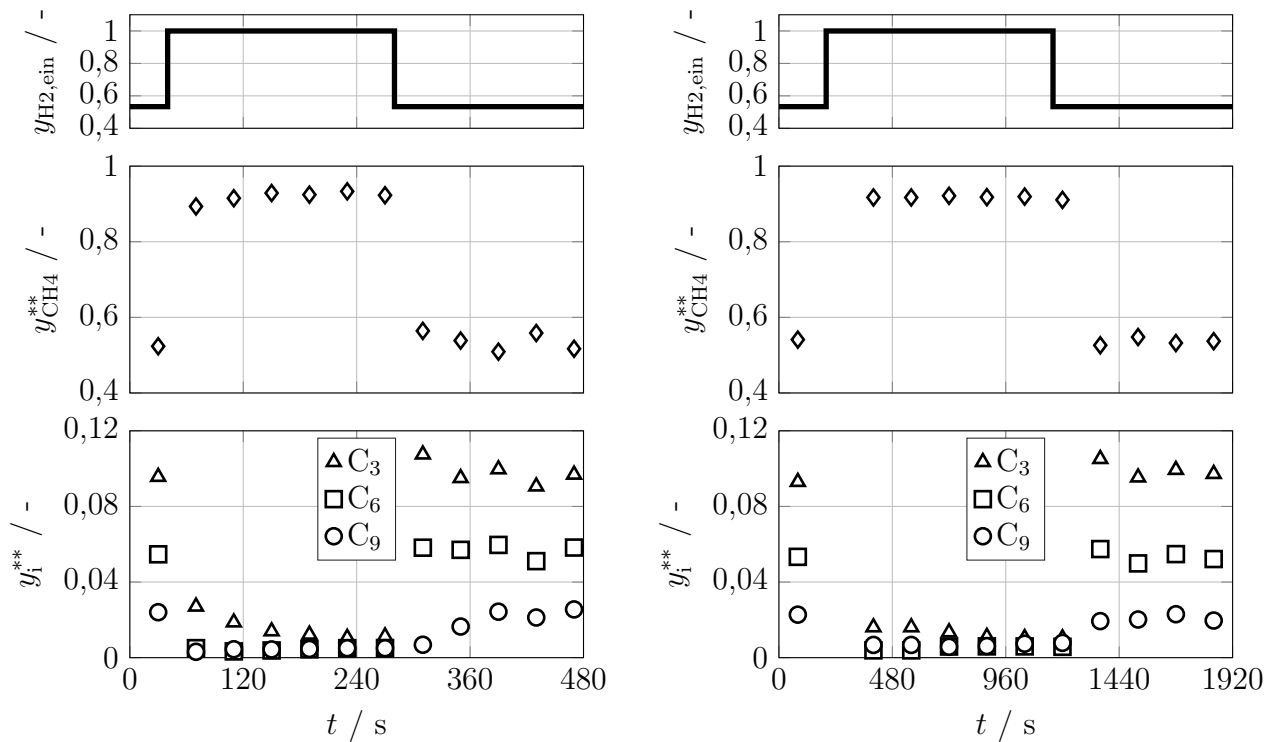


Abb. 6.24: CH_4 -, C_3 - und C_6 -Stoffmengenanteile bei extremer periodischer Änderung des $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R}}$ -Verhältnisses ($(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R}} = 1,1 \leftrightarrow \infty$) dargestellt über eine Periodendauer im eingeschwungenen Zustand, Versuche im Festbettreaktor mit 1 g des Co-Referenzkatalysators, Änderung im Anlageneintritt nur schematisch bezüglich Zeit dargestellt, mit offline-GC gemessen, $F_{V,\text{ein},\text{NTP}} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $210 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,2 \text{ MPa}$, $t_{\text{per}} = 240 \text{ s}$ (links) bzw. 1920 s (rechts)

ist ein leichtes Einlaufen im wasserstoffreichen Intervall für $t_{\text{per}} = 480$ zu erkennen. Für $t_{\text{per}} = 1920$ zeigt sich kein Einlaufverhalten. Während des H_2 -reichen Intervalls besteht das Produktgas hauptsächlich aus CH_4 , allerdings werden auch für die längere Periodendauer am Ende des H_2 -reichen Intervalls noch längererkettige KWSt gebildet, sodass der CH_4 -Stoffmengenanteil relativ stabil bei $y_{\text{CH}_4} \approx 0,9$ liegt.

In Abbildung 6.25 sind die über die gesamte Periode gemittelten CH_4 -, C_3 -, C_6 - und C_9 -Bildungsgeschwindigkeiten für alle Versuche bei periodischer Änderung des $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R,ein}}$ -Verhältnisses dargestellt. Die Bildungsgeschwindigkeiten sind jeweils auf die Bildungsgeschwindigkeiten bei mittlerem (H_2/CO) -Verhältnis unter stationären Bedingungen normiert. Für moderate Änderungen (links) zeigt sich kein Einfluss der Periodendauer auf die Bildungsgeschwindigkeiten. Die ermittelten Werte bewegen sich zwischen den unter stationären Bedingungen ermittelten Bildungsgeschwindigkeiten für $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R,ein}} = 2$ (—) und $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R,ein}} = 1,1$ (—). Als Vergleich sind die normierten Bildungsgeschwindigkeiten für die gleichen C-Spezies bei extremen Änderungen des $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R}}$ -Verhältnisses in der Abbildung rechts dargestellt. Es zeigt sich ein starker Einfluss der Periodendauer auf die Bildungsgeschwindigkeiten für die kurzkettigen C-Spezies bei kurzen Periodendauern. Mit zunehmender Periodendauer und Kettenlänge streben die Bildungsgeschwindigkeiten gegen die strichpunktierte Horizontale (· · · ·), die die Bildungsgeschwindigkeit für einen Katalysator mit quasi-stationärem Verhalten und ohne Speicherfähigkeit wiedergibt. Die Ergebnisse spiegeln die für CO und CH_4 aus den online-

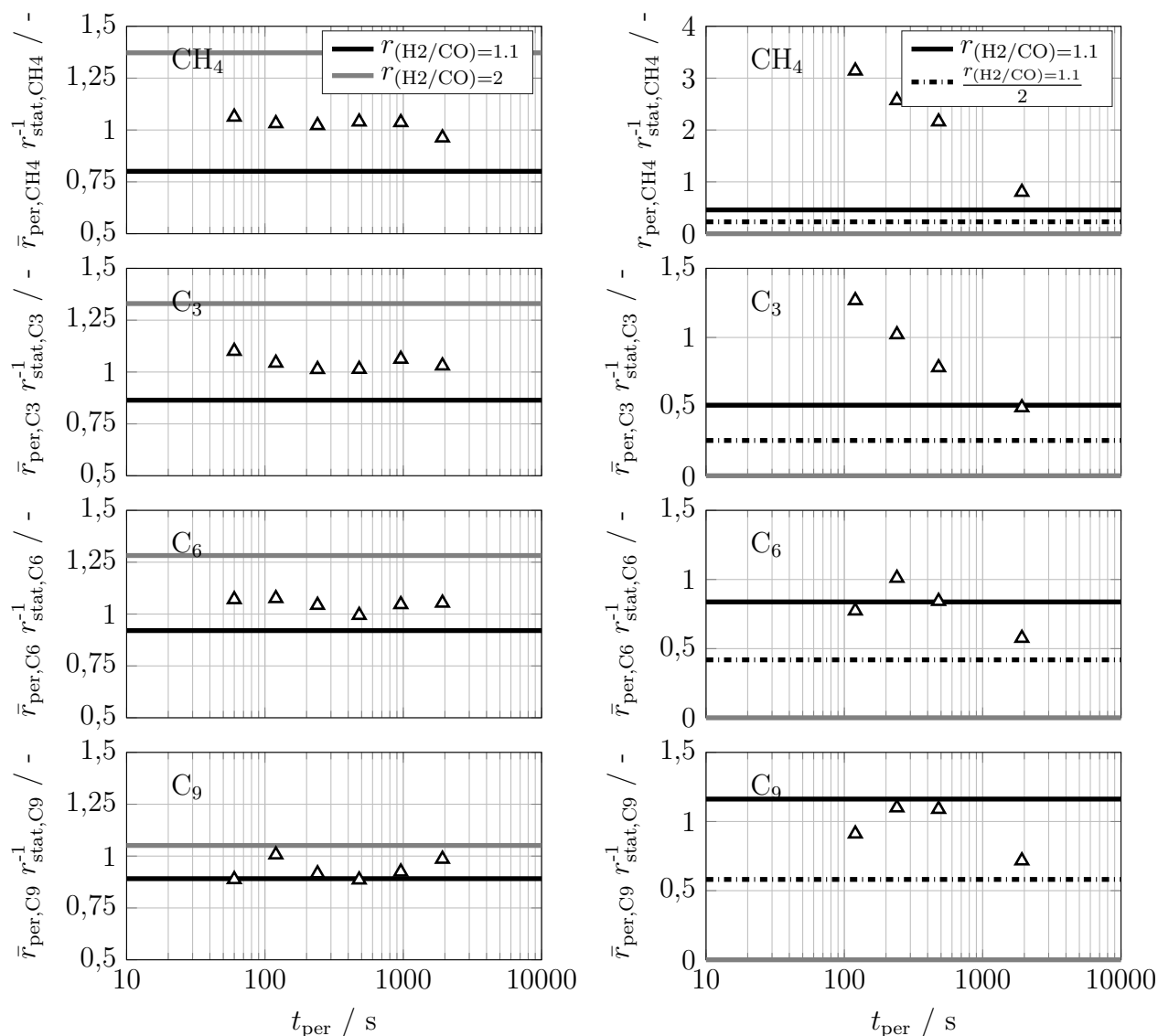


Abb. 6.25: Bezogene integrale CH_4 -, C_3 -, C_6 - und C_9 -Bildungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Periodendauer bei moderater ($(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R}} = 1,1 \leftrightarrow 2$) (links) und extremer ($(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R}} = 1,1 \leftrightarrow \infty$) (rechts) periodischer Änderung des $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R,ein}}$ -Verhältnisses, Versuch im Festbetreaktor mit 1 g des Co-Referenzkatalysators, mit offline-GC gemessen, $F_{\text{V,ein,NTP}} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 210°C , $0,2 \text{ MPa}$

GC-Messungen erhalten Werte wider. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass auch eine Änderung der Aktivität während des CO-reichen Intervalls durch die periodische Reduktion stattfinden kann. Daher können die Verbrauchs- bzw. Bildungsgeschwindigkeiten während des CO-reichen Intervalls ($(H_2/CO)_{R,ein} = 1,1$) durch Vergleich mit den Geschwindigkeiten unter stationären Bedingungen bei $(H_2/CO)_{R,ein} = 1,1$ unter- bzw. überschätzt werden.

Um Aufschluss über das Ausmaß der Aktivitätserhöhung durch die periodische H_2 -Spülung zu erhalten, können die Bildungsgeschwindigkeiten während des H_2 -reichen Intervalls von denen während des CO-reichen Intervalls separiert werden. Die Zuordnung der Ampullen zu H_2 -reichem bzw. CO-reichem Intervall wird für alle Versuche mit extremer periodischer Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses nach dem 1-Alken-Stoffmengenanteil vollzogen. In Abbildung 6.26 ist ein Beispiel für $t_{per} = 480$ s gezeigt. Für diesen Fall werden die Ampullen 1-6

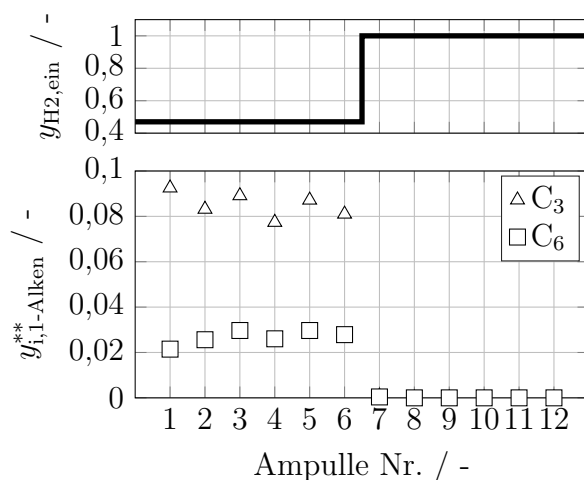


Abb. 6.26: 1-Alken-Anteil in zwölf über die Periodendauer gleichmäßig verteilten Ampullenmessungen für eine extreme periodische Änderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses ($(H_2/CO)_R = 1,1 \leftrightarrow \infty$), Versuche im Laborfestbettreaktor mit 1 g des Co-Referenzkatalysators, mit offline-GC gemessen, $F_{V,ein,NTP} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $210 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,2 \text{ MPa}$, $t_{per} = 480 \text{ s}$

dem CO-reichen Intervall und die Ampullen 7-12 dem H_2 -reichen Intervall zugeordnet. Für alle anderen Versuche bei extremer periodischer Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses wird entsprechend vorgegangen.

Abbildung 6.27 zeigt die normierten integralen Bildungsgeschwindigkeiten aller gemessenen C-Spezies für die gesamte Periode (Δ) und separat für das CO-reiche Intervall (\blacktriangle). Außerdem sind die Bildungsgeschwindigkeiten unter stationären Bedingungen angegeben. Generell dominiert für die kurz-kettigen KWSt-Spezies die Bildungsgeschwindigkeit während des H_2 -reichen Intervalls. Dies wird umso deutlicher, je kürzer die Periodendauer ist. Mit steigender C-Zahl wird die Bildungsgeschwindigkeit während des CO-reichen Intervalls bedeutender und erreicht ein Maximum bei C_6 bzw. C_7 . Für diese C-Spezies wird die Bildungsgeschwindigkeit fast vollständig durch das CO-reiche Intervall bestimmt. Für länger-kettige KWSt ist die Differenz zwischen den Bildungsgeschwindigkeiten während des CO- und H_2 -reichen Intervalls wieder zunehmend. Durch die periodische, milde Reduktion sind die Bildungsgeschwindigkeiten während des CO-reichen Intervalls im Vergleich zum stationären Verhalten für $(H_2/CO) = 1,1$ erhöht. Die Ausnahme stellen die Bildungsgeschwindigkeiten für C_{10} und bei kurzer

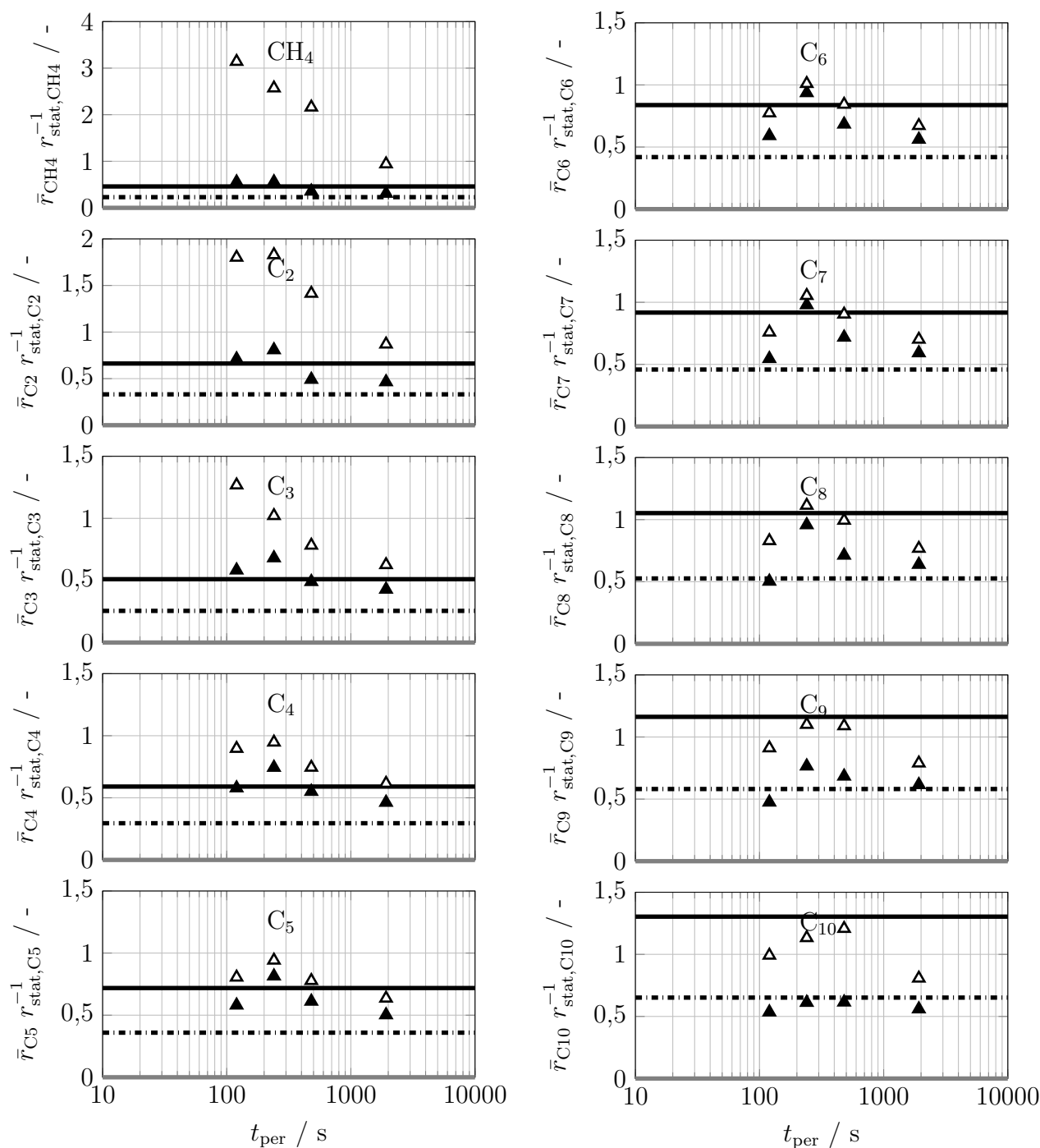


Abb. 6.27: Bezogene integrale gemittelte Bildungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Periodendauer bei extremer periodischer Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses ($(H_2/CO)_R = 1,1 \leftrightarrow \infty$), \triangle : Bildungsgeschwindigkeiten über gesamte Periodendauer gemittelt, \blacktriangle : Bildungsgeschwindigkeiten während CO-reicher Phase auf gesamte Periodendauer bezogen, Versuch im Festbettreaktor mit 1 g des Co-Referenzkatalysators, mit offline-GC gemessen, $F_{V,\text{ein},\text{NTP}} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 210°C , $0,2 \text{ MPa}$.

Periodendauer für C_9 und C_8 dar. Außerdem scheint die Aktivitätserhöhung während des CO-reichen Intervalls von der Periodendauer abhängig zu sein. Besonders ausgeprägt tritt diese für eine Periodendauer von $t_{\text{per}} = 240$ s auf.

Die Erhöhung der CO-Verbrauchs- bzw. Bildungsgeschwindigkeiten, die auch schon bei der Darstellung der Ergebnisse der online-GC-Messungen im vorangehenden Abschnitt gezeigt wurde, scheint dementsprechend auf zwei Mechanismen zu basieren: (i) während der CO-reichen Phase werden C-Spezies eingespeichert, die in der H_2 -reichen Phase vornehmlich zu kurzkettigen KWSt, hauptsächlich CH_4 , umgesetzt werden und (ii) während der H_2 -reichen Phase findet eine milde Katalysatorreduktion bzw. -„spülung“ statt, sodass die Aktivität des Katalysators während der CO-reichen Phase ($(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 1,1$) im Vergleich zur Aktivität unter stationären Bedingungen und $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 1$ erhöht ist.

Das 1-Alken/n-Alkan-Verhältnis der C-Spezies für eine moderate periodische Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses (links) und eine extreme Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses (rechts) ist in Abbildung 6.28 dargestellt. Generell ergibt sich unter stationären Bedin-

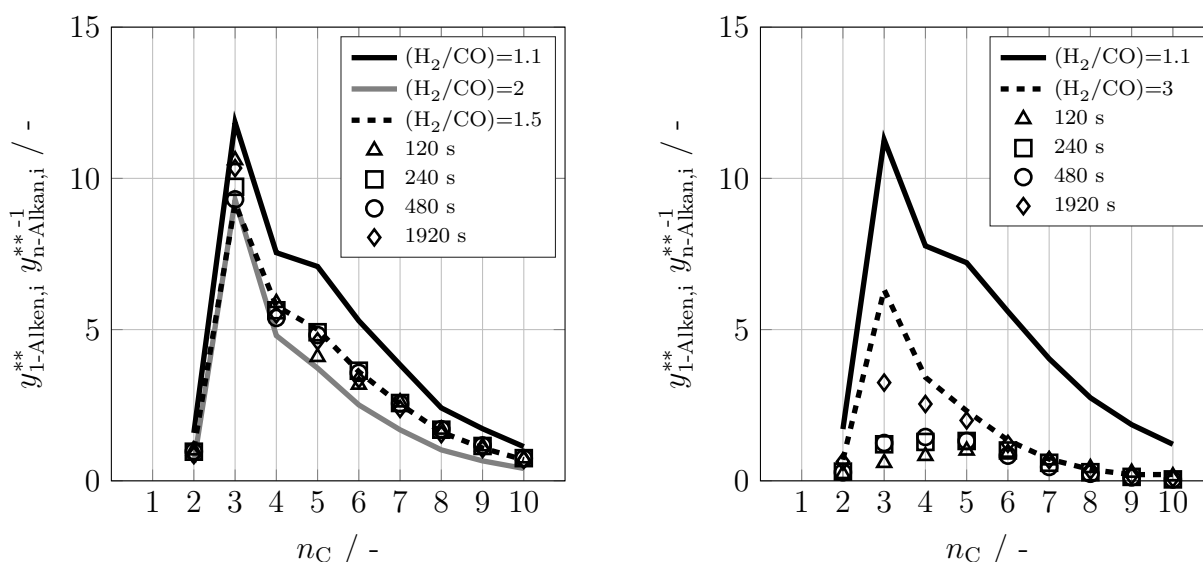


Abb. 6.28: 1-Alken/n-Alkan-Verhältnis in Abhängigkeit von der C-Zahl für moderate ($(H_2/CO)_{\text{ein}} = 1,1 \leftrightarrow 2$) (links) und extreme ($(H_2/CO)_{\text{ein}} = 1,1 \leftrightarrow \infty$) (rechts) periodische Änderung des $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ -Verhältnisses und für stationäre Referenzfälle, Versuche im Festbettreaktor, $F_{V,\text{ein},\text{NTP}} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 210°C , $0,2 \text{ MPa}$

gungen ein niedrigerer 1-Alken-Anteil mit steigendem $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$. Außerdem sinkt das 1-Alken/n-Alkan-Verhältnis mit steigender Kettenlänge (mit Ausnahme des Ethen/Ethan-Verhältnisses). Das Maximum des 1-Alken/n-Alkan-Verhältnisses wird dementsprechend für C_3 erhalten.

Für moderate periodische Änderungen bewegen sich die 1-Alken/n-Alkan-Verhältnisse zwischen denen bei stationären Bedingungen für $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 2$ (—) und $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 1,1$ (—) nahe den Werten, die für ein $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ -Verhältnis von 1,5 (-.-) unter stationären Bedingungen erhalten werden. Ein Einfluss der Periodendauer auf das 1-Alken/n-Alkan-Verhältnis ist nicht erkennbar. Für extreme periodische Änderungen des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses ist

der 1-Alkenanteil sehr gering, da die 1-Alkene während des H_2 -reichen Intervalls größtenteils hydriert werden. Dazu verschiebt sich des Maximum von C_3 bei $t_{\text{per}} = 1920$ s, über C_4 bei $t_{\text{per}} = 480$ s zu C_5 für die kürzere Periodendauern.

6.1.6 Fazit der Untersuchungen in der Laborapparatur

In Abbildung 6.29 werden die erhaltenen Ergebnisse bezüglich des Einflusses des (H_2/CO) -Verhältnisses auf die Produktverteilung mit Hilfe des ASF-Ansatzes zusammengefasst. Die

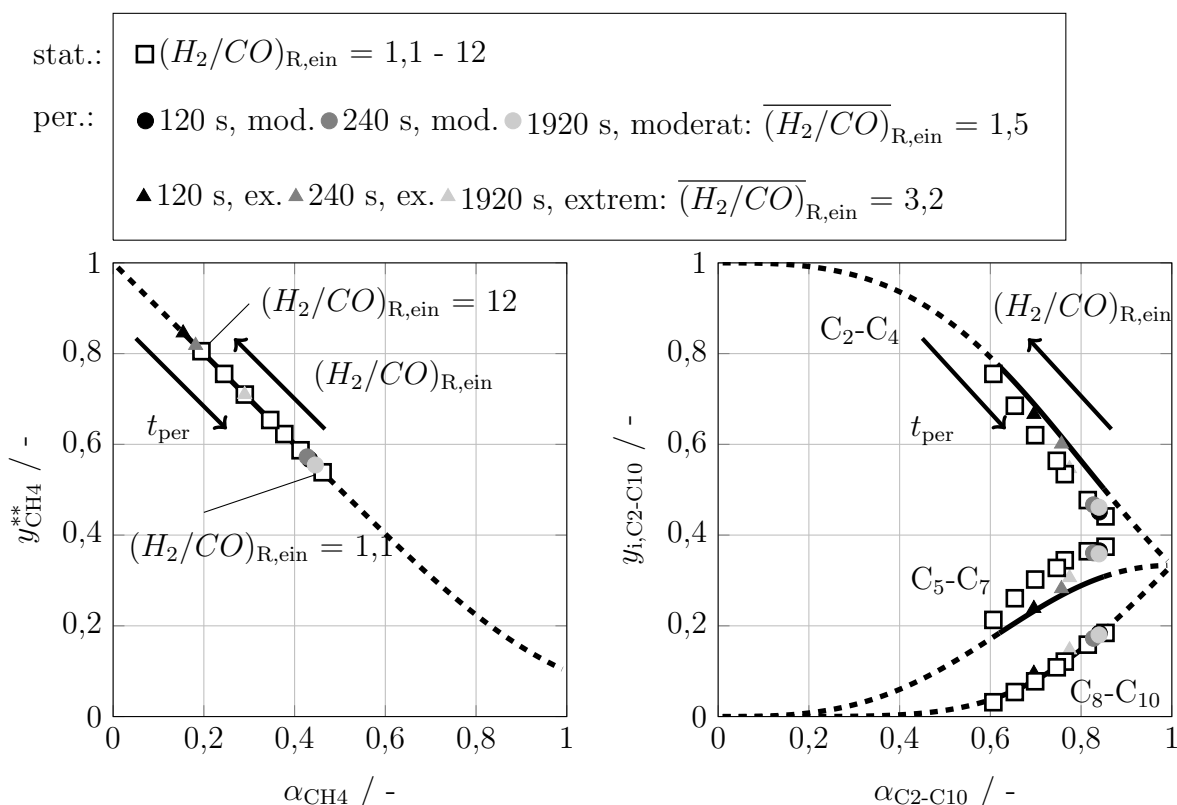


Abb. 6.29: Stoffmengenanteil von CH_4 bezogen auf die Fraktion C_1-C_{10} (links) bzw. Stoffmengenanteile der Fraktionen C_2-C_4 , C_5-C_7 und C_8-C_{10} bezogen auf die Fraktion C_2-C_{10} (rechts) in Abhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α_{CH_4} bzw. $\alpha_{C_2-C_{10}}$ für Versuche unter stationären Bedingungen und bei moderater und extremer Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses, Versuche im Festbettreaktor, $F_{V,\text{ein},NTP} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $210 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,2 \text{ MPa}$

Produktspezies wurden in CH_4 und C_{2-10} aufgeteilt, da die CH_4 -Bildungsrate besonders für $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} > 2$ stark erhöht ist. Für CH_4 wird ein separater α -Wert über die Anpassung von α_{CH_4} an den experimentell bestimmten Stoffmengenteil y_{CH_4} berechnet. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit $\alpha_{C_2-C_{10}}$ wird durch Anpassung an die Stoffmengenanteile der übrigen, auf die Fraktion C_{2-10} bezogenen, C-Spezies berechnet. Die α_{CH_4} -Werte für eine moderate periodische Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses liegen zwischen denen bei stationären Bedingungen ($(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 1,1 - 2$). Dasselbe gilt für die $\alpha_{C_2-C_{10}}$ -Werte bei moderater periodischer Änderung. Für extreme periodische Änderungen ist eine Reihung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten nach der Periodendauer erkennbar. Je kürzer die Periodendauer ist, desto

größer ist α_{CH_4} und desto kleiner ist $\alpha_{\text{C}_{2-10}}$. Selbst für die relativ lange Periodendauer von $t_{\text{per}} = 1920$ s ergeben sich α_{CH_4} -Werte vergleichbar mit den bei stationären Bedingungen und $(H_2/CO)_{\text{R,ein}} = 6$ erhaltenen Werten. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit der Fraktion C_{2-10} ($\alpha_{\text{C}_{2-10}}$) entspricht hierbei derjenigen für $(H_2/CO)_{\text{R,ein}} = 3,2$ unter stationäre Bedingungen.

Aus den Versuchen unter stationären und instationären Bedingungen insgesamt können für die rechnerischen Untersuchungen des technischen Blasensäulenreaktors folgende Kernpunkte festgehalten werden:

- Der CO-Umsatz muss je nach $(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ -Verhältnis begrenzt werden, da es ab einem bestimmten H_2O -Partialdruck bzw. ab einem kritischen „Oxidationspotential“ zu einer irreversiblen Desaktivierung des Katalysators kommt.
- Die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit (und die Produktverteilung) kann bei moderaten Änderungen des Eintrittsvolumenstromes, der Temperatur und des $(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ -Verhältnisses auch im transienten Übergang durch, in diesem Betriebsbereich gültige, kinetische Parameter beschrieben werden.
- Die Reaktionsrate der FT-Synthese kann für moderate $(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ -Verhältnisse ($1,14 \leq (H_2/CO)_{\text{R,ein}} < 4$) sowohl im Laborfestbett- als auch im Laborsuspensionsreaktor durch den formalkinetischen Ansatz nach Yates et al. (1991) beschrieben werden. Bei der Anpassung der kinetischen Parameter des Ansatzes nach Yates et al. (1991) zeigt sich ab hohen $(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ -Verhältnissen ($(H_2/CO)_{\text{R,ein}} \geq 4$) eine signifikante Abweichung zwischen gemessenen und berechneten CO-Umsätzen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der Katalysator nicht mehr vollständig benetzt bzw. dessen Poren nicht mehr vollständig gefüllt sind.
- Der Katalysator weist ein Speichervermögen für C-Spezies auf und die Katalysatoraktivität wird vermutlich durch eine (periodische) Änderung des $(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ -Verhältnisses beeinflusst (milde Reduktion). Dieser Effekt tritt allerdings nur bei extremen Änderungen des $(H_2/CO)_{\text{R}}$ -Verhältnisses auf, weshalb er für den technischen Anwendungsfall nur bei der Beschreibung von „Störfällen“ berücksichtigt werden muss.
- Im Reaktor auftretende Effekte (bspw. Einspeichereffekte) und die Rückvermischung im Reaktor beeinflussen das Reaktorverhalten bei sich ändernden Eintrittsbedingungen maßgeblich, daher sollte auf die Beschreibung der Verweilzeitverteilung bzw. der Hydrodynamik im technischen Blasensäulenreaktor besonderes Augenmerk gelegt werden.

6.2 Mathematische Modellierung des technischen Blasensäulenreaktors

6.2.1 Einführung und Übersicht der Fallstudien

In Anlehnung an die in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Flexibilisierungsmöglichkeiten wurden Fallstudien für die rechnerische Untersuchung eines technischen Blasensäulenreaktors definiert. Die Fallstudien mit den jeweiligen Betriebsbedingungen sind in Tabelle 6.4 dargestellt. Dabei sind die Fallstudien derart definiert, dass der Einfluss des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses

Tab. 6.4: Synthesegaszusammensetzungen und Volumenströme mit entsprechender Leerrohrgeschwindigkeit am Reaktoreintritt für die Modellierung des technischen Blasensäulenreaktors, Fall 1: Lastwechsel, Fall 2: Lastwechsel mit geänderter Synthesegaszusammensetzung (* und Temperatur)

Fall	$(H_2/CO)_{R,ein}$ / -	$y_{CO,R,ein}$ / -	$y_{H_2,R,ein}$ / -	$y_{H_2O,R,ein}$ / -	$F_{V,ein,NTP}$ / $m^3 h^{-1}$	$u_{G,ein}$ / $m s^{-1}$	T_R / $^{\circ}C$	p_R / MPa
1a	2	1/3	2/3	0	9000	0,3	235	2
1b	2	1/3	2/3	0	6000	0,2	235	2
2a	1	1/2	1/2	0	9000	0,3	235	2
2b	1	1/2	1/2	0	6000	0,2	235	2
2b*	1	1/2	1/2	0	6000	0,2	227	2

und der Verweilzeit (entsprechend einer Laständerung des Blasensäulenreaktors) sowohl unter stationären als auch instationären Bedingungen (Sprungänderungen und periodische Änderungen) separat und kombiniert untersucht werden können. Die angenommenen Synthesegaszusammensetzungen und Volumenströme orientieren sich dabei am BtL-Verfahren mit und ohne H_2 -Einbindung. Für den Fall, dass kein H_2 eingebunden wird, wird von einem Synthesegas mit $(H_2/CO)_{R,ein} = 1$ ausgegangen. Für die maximale H_2 -Einbindung gilt dementsprechend $(H_2/CO)_{R,ein} = 2$ und ein Volumenstrom, der das 1,5-fache des Volumenstromes bei $(H_2/CO)_{R,ein} = 1$ beträgt. Für die rechnerischen Untersuchungen wurde angenommen, dass die Reaktorkühlung derart geregelt werden kann, dass die Reaktortemperatur konstant bleibt. Um zu zeigen, wie sich der Reaktor ohne Anpassung der Reaktorkühlung verhält, wurde eine weitere Berechnung mit konstanter Kühltemperatur durchgeführt. Aus dieser Berechnung resultiert der als 2b* aufgeführte Fall.

Zunächst soll gezeigt werden, wie sich der erzielbare CO-Umsatz mit Änderung der Betriebsbedingungen (Eintrittsvolumenstrom und $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis) innerhalb der in Tabelle 6.4 festgesetzten Betriebsbedingungen ändert. Abbildung 6.30 zeigt den berechneten CO-Umsatz in Abhängigkeit des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses bei konstantem Eintrittsvolumenstrom unter stationären Bedingungen. Eine Erhöhung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses führt, wegen der niedrigeren Gasdichte ($\rho_G = 5,1 \text{ kg m}^{-3}$ für $(H_2/CO) = 2$, $\rho_G = 7,1 \text{ kg m}^{-3}$ für $(H_2/CO) = 1$), zu einem abnehmenden Gasgehalt (Gleichung D.18 und D.23). Der daraus folgende niedrigere volumenspezifische Stofftransportkoeffizient führt allerdings nicht dazu, dass der CO-Umsatz abnimmt. Vielmehr ergeben sich niedrigere CO-Konzentrationen bzw. höhere H_2 -Konzentrationen in der Suspension, was gemäß des kinetischen Ansatzes 5.28 zu einer höheren

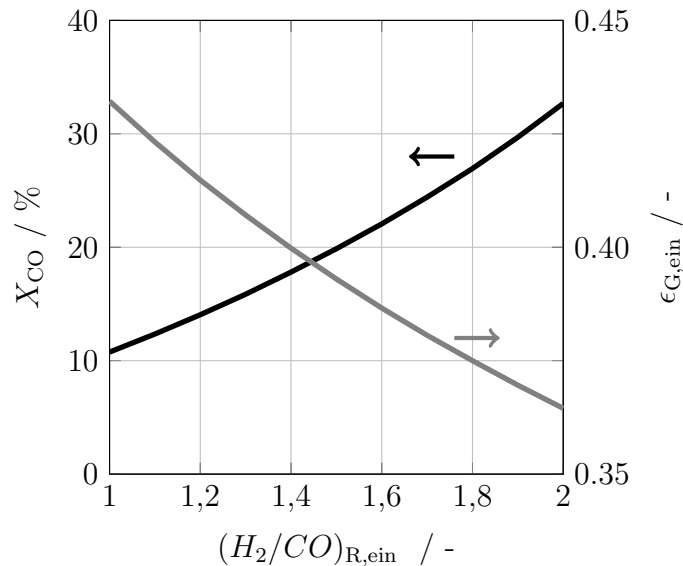


Abb. 6.30: Berechneter CO-Umsatz und Gasgehalt am Reaktoreintritt über dem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis im Blasensäulenreaktor, 235 °C, 2 MPa, $u_{G,ein} = 0,3 \text{ m s}^{-1}$

FT-Reaktionsgeschwindigkeit führt. Dies deutet daraufhin, dass der Umsatz im Blasensäulenreaktor bei den eingestellten Bedingungen stärker durch die Reaktion limitiert ist als durch den Stofftransport. Abbildung 6.31 zeigt den berechneten CO-Umsatz bei separater Variation der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion k_{FT} bzw. des volumetrischen Stoffübergangskoeffizienten $(k_L a)_i$ gemäß den Gleichungen 6.8 und 6.9.

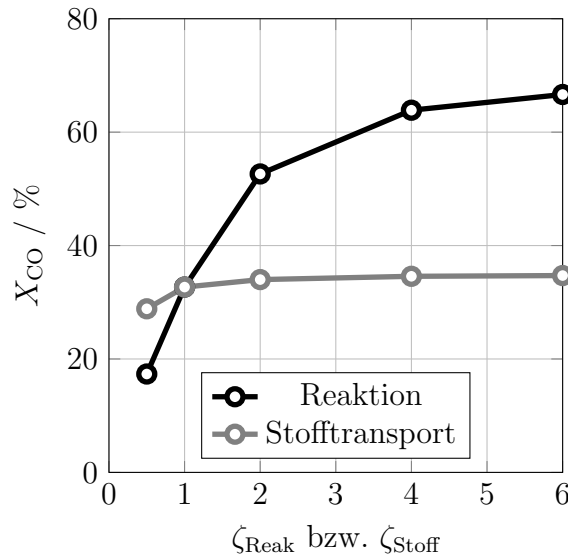


Abb. 6.31: Sensitivitätsanalyse bezüglich Reaktion und Stofftransport im Blasensäulenreaktor, 235 °C, 2 MPa, $(H_2/CO)_{R,ein} = 2$, $u_{G,ein} = 0,3 \text{ m s}^{-1}$

$$\zeta_{Reak} = \frac{k_{FT}}{k_{FT,0}} \tag{6.8}$$

$$\zeta_{Stoff} = \frac{(k_L a)_i}{(k_L a)_{i,0}} \tag{6.9}$$

Eine Erhöhung des Stofftransportkoeffizienten hat ausgehend von $\zeta_{\text{Stoff}} = 1$ keine signifikante Auswirkung auf den zu erzielenden CO-Umsatz. Demgegenüber steht die hohe Sensitivität des berechneten CO-Umsatzes bezüglich einer globalen Änderung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{FT} . Durch eine Verdoppelung lässt sich der CO-Umsatz beispielsweise von 33 % auf 53 % steigern, wohingegen eine Halbierung zu einem CO-Umsatz von nur noch 17 % führt. Der Umsatz im Blasensäulenreaktor wird dementsprechend durch die Aktivität des Katalysators limitiert. Dieser Sachverhalt erklärt auch den Verlauf des CO-Umsatzes für verschiedene Gasleerrohrgeschwindigkeiten am Reaktoreintritt (Abbildung 6.32). Durch die

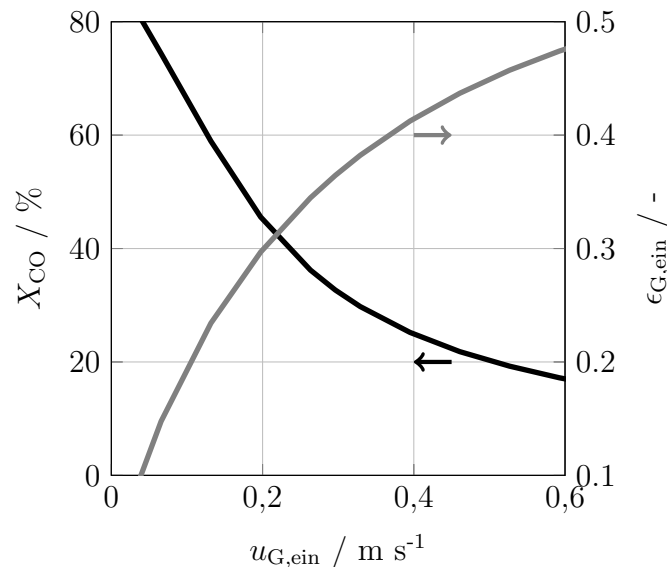


Abb. 6.32: Berechneter CO-Umsatz und Gasgehalt am Reaktoreintritt über der Gaseintrittsgeschwindigkeit im Blasensäulenreaktor, 235 °C, 2 MPa, $(H_2/CO)_{\text{R,ein}} = 2$

Reaktionslimitierung fällt der Umsatz bei höheren Gasgeschwindigkeiten stark ab. Durch den höheren Gasgehalt und der damit verbundenen Erhöhung des Stofftransportkoeffizienten kann die niedrigere Verweilzeit nicht kompensiert werden.

6.2.2 Fallstudien: Stationäre Bedingungen

Zunächst sollen die auftretenden Effekte für die in Tabelle 6.4 definierten Betriebsbedingungen unter stationären Bedingungen gezeigt werden. In Abbildung 6.33 ist die Gasleerrohrgeschwindigkeit, der Gasgehalt und die Konzentration der betrachteten Spezies H_2 , CO und H_2O (Mitte) und deren Stoffströme (unten) über die normierte Reaktorhöhe für den Fall 1a dargestellt. Die Gasleerrohrgeschwindigkeit und der Gasgehalt (oben) steigen am Anfang des Reaktors an und sinken nach $z h_B^{-1} \approx 0,1 - 0,2$ monoton bis zum Reaktoraustritt ab. Dieses Verhalten kann durch die Rückvermischung der Suspension und die Kolbenströmung der Gasphase erklärt werden. Die Konzentrationen in der Suspension sind an jeder Stelle des Reaktors gleich. Daher ergibt sich am Eintritt des Reaktors ein H_2O -Konzentrationsgefälle zwischen Suspension und H_2O -freier Gasphase. Gleichzeitig bildet sich ein geringeres Konzentrationsgefälle der Edukte zwischen Gasphase und Suspension aus. Der sich ergebende Stofftransportstrom von H_2O aus der Suspension in die Gasblasen überkompensiert den Stofftransport der Edukte in die Suspension, weshalb es zu einer Erhöhung der Gasgeschwindigkeit und des Gasgehalts kommt.

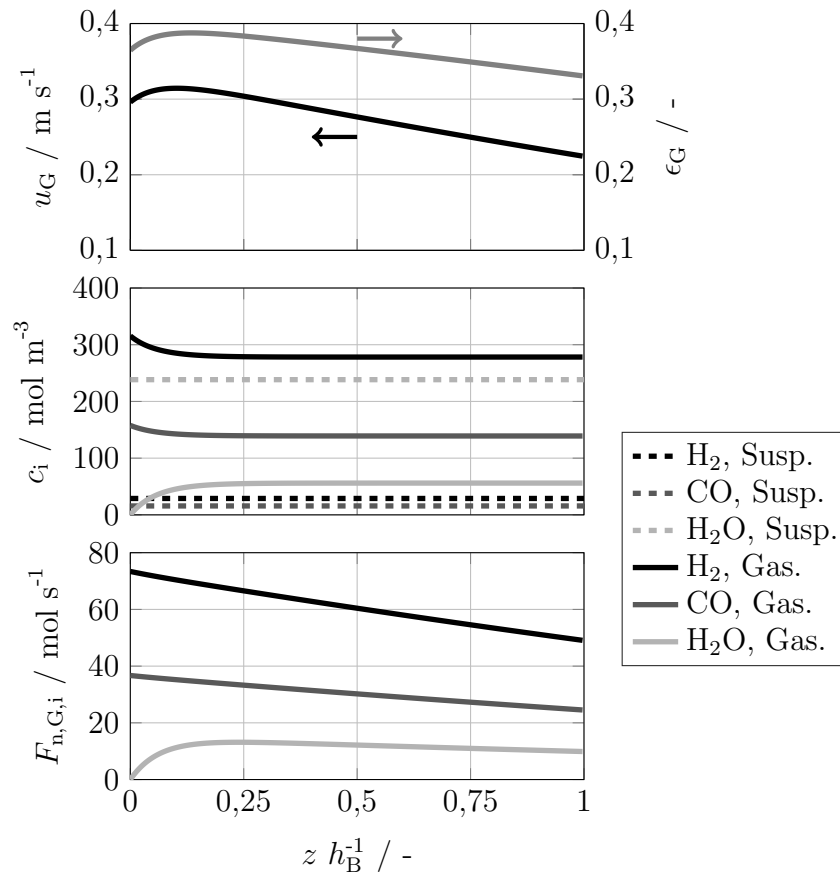


Abb. 6.33: Verlauf der Leerrohrgasgeschwindigkeit, des Gasanteils, der H_2 -, CO - und CH_4 -Konzentrationen in den Blasen und in der Suspension über die normierte Reaktorlänge, für den Fall 1a (siehe Tabelle 6.4)

Der gleiche Effekt ergibt sich auch für den Fall 2a (Abbildung 6.34). Hier fällt die anfängliche Erhöhung der Gasgeschwindigkeit und des Gasgehalts allerdings geringer aus, da die H_2O -Konzentration in der Suspension aufgrund des niedrigeren CO -Umsatzes bei $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R,ein}} = 1$ kleiner ist. Konzentrationsänderungen treten nur am Anfang des Reaktors auf. Danach ergibt sich ein konstantes Konzentrationsgefälle zwischen Suspension und Gasphase. Die H_2 - und CO -Stoffströme in der Gasphase sinken kontinuierlich. Der H_2O -Stoffstrom in der Gasphase steigt zunächst und fällt dann. Es findet demnach eine Umkehrung des H_2O -Stofftransports bei $z h_B^{-1} \approx 0,25$ statt (siehe auch Abbildung 6.35). Dementsprechend verringert sich der H_2O -Stoffstrom in der Gasphase ab der entsprechenden Reaktorhöhe.

Für den in Abbildung 6.34 dargestellten Fall 2a wird kein stöchiometrisches (H_2/CO) -Verhältnis im Reaktoreintritt eingestellt. Durch das niedrigere (H_2/CO) -Verhältnis ergibt sich eine höhere Gasdichte und damit eine langsamere Blasenauftiegs geschwindigkeit im Vergleich zum Fall 1a mit $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R,ein}} = 2$ (siehe Gleichungen D.23 und D.18), was zu einem größeren Gasgehalt führt. Durch die unterstöchiometrische H_2 -Zugabe ändert sich das (H_2/CO) -Verhältnis entlang der Reaktorhöhe. Die H_2 -Konzentration in der Gasphase nimmt mit der Reaktorhöhe ab, während die H_2O -Konzentration nach dem anfänglichen Anstieg konstant bleibt. Folglich steigt die CO -Konzentration entlang der Reaktorhöhe. Es wird aufgrund des angenommenen kinetischen Ansatzes nach Yates et al. (1991) ein kleinerer CO -Umsatz erreicht. Daher ergibt sich im Vergleich zu Fall 1a ein kleinerer H_2O -Austrittsstoffstrom bzw. ein größerer

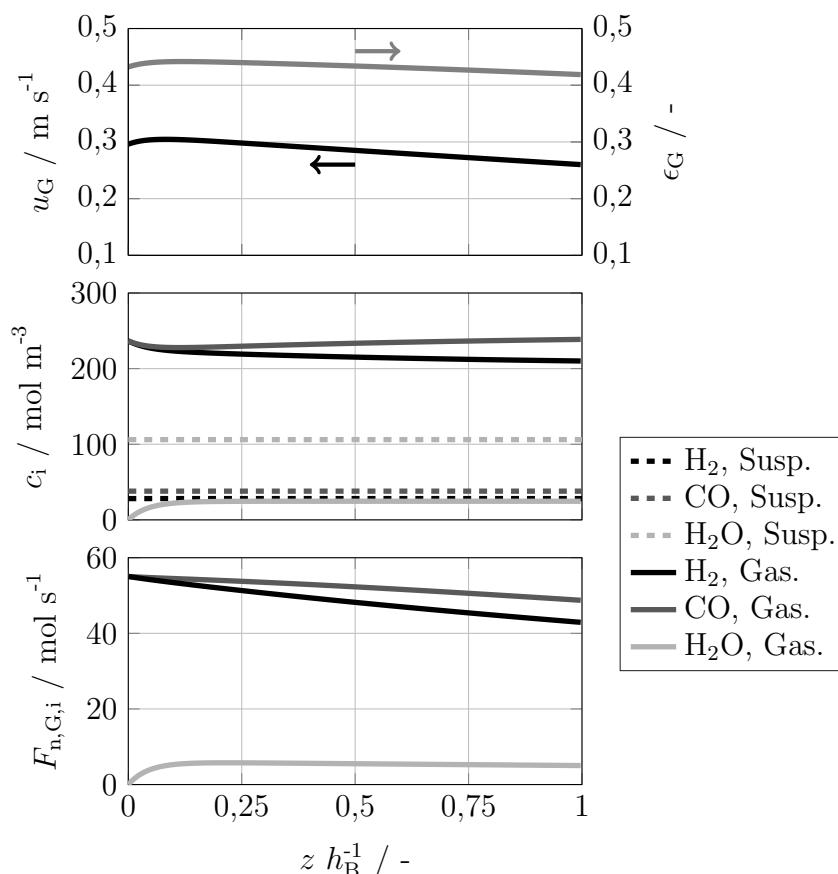


Abb. 6.34: Verlauf der Leerrohrgasgeschwindigkeit, des Gasanteils, der H₂-, CO- und CH₄-Konzentrationen in den Blasen und in der Suspension über die normierte Reaktorlänge, für den Fall 2a (siehe Tabelle 6.4)

CO-Austrittsstoffstrom. Die für den Fall 1a gemachten Aussagen für die H₂O-Konzentration bzw. den H₂O-Stoffstrom entlang der Reaktorhöhe können ebenso auf den dargestellten Fall 2a angewendet werden.

In Abbildung 6.35 sind die spezifischen Absorptionsströme für beide Fälle (1a und 2a) dargestellt. Über die gesamte Reaktorhöhe findet eine CO- und H₂-Absorption statt. H₂O wird hingegen am Eintritt ($0 \leq z h_B^{-1} \leq 0,25$) durch das Konzentrationsgefälle zwischen Suspension und Gasphase aufgrund der Rückvermischung der Suspension desorbiert. Durch den H₂O-Stofftransport von der Suspension in die Gasphase wird die H₂O-Gleichgewichtskonzentration erreicht. Die Konzentrationen der Edukte in der Gasphase nehmen aufgrund des Stofftransports von H₂ und CO in die Suspension, wo sie verbraucht werden, weiter ab. Durch die konstante Gesamtgaskonzentration (konstante Temperatur und konstanter Druck) überschreitet H₂O die Gleichgewichtskonzentration in der Gasphase und es kommt folglich für $z h_B^{-1} > 0,25$ zu einem Transport von H₂O aus der Gasphase in die Suspension, d.h. der H₂O-Stoffstrom wird ab dieser Reaktorhöhe umgekehrt.

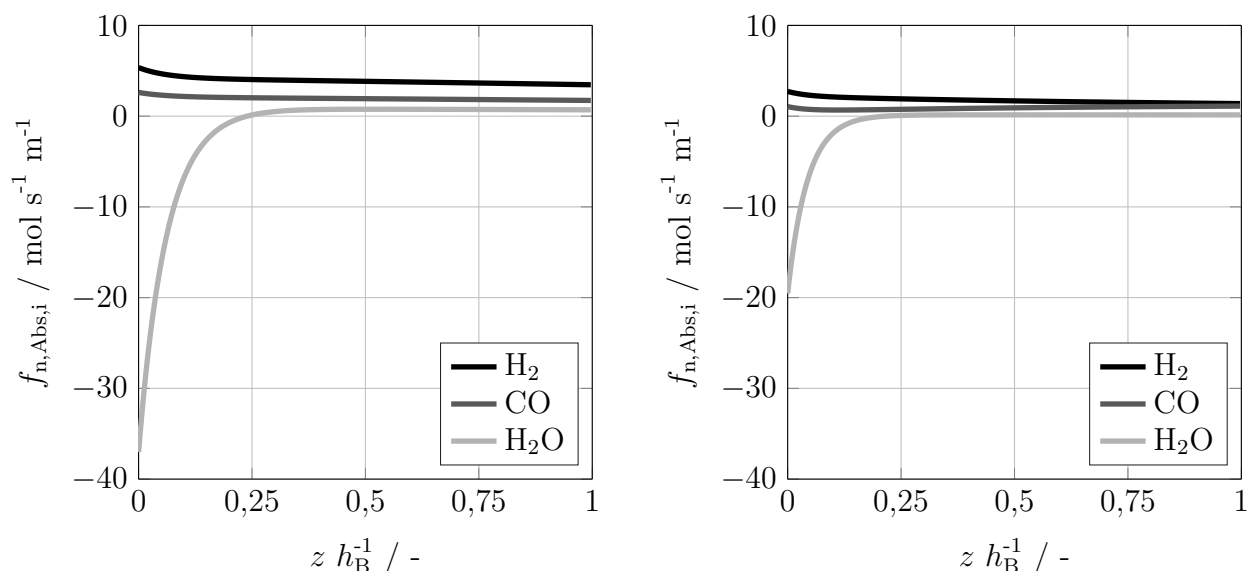


Abb. 6.35: Spezifischer Absorptionsstrom der Komponenten H_2 , CO und H_2O aus den Blasen in die Suspension für die Fälle 1a (links) und 2a (rechts) (siehe Tabelle 6.4)

6.2.3 Fallstudien: Sprungänderung und periodische Änderung der Betriebsvariablen bei konstanter Reaktortemperatur

Abbildung 6.36 zeigt die Wirkung einer Sprungänderung des Eintrittsvolumenstromes (1a \rightarrow 1b) bei $t = 0$ s für ein konstantes $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis von 2. Es zeigt sich eine schnelle Anpassung der CO - und H_2 -Stoffströme (Mitte) bzw. -Konzentrationen (unten) an den veränderten Eintrittsvolumenstrom bzw. die veränderte Gasleerrohrgeschwindigkeit am Reaktoreintritt (oben). Nach dem starken Abfall aller Stoffströme, der durch die niedrigere Gasgeschwindigkeit am Reaktoreintritt hervorgerufen wird, finden nur noch leichte Änderungen der Stoffströme in der Gasphase statt. Diese ergeben sich in Folge der sich relativ langsam ändernden H_2O -Konzentration in der Suspension, die über die Ab- bzw. Desorptionsvorgänge mit der H_2O -Gasphasenkonzentration verknüpft ist und damit die Edukt-Gasphasenkonzentrationen beeinflusst. Die H_2O -Konzentration in der Suspension erhöht sich, da der CO -Umsatz aufgrund der niedrigeren Katalysatorbelastung steigt. Durch die im Vergleich zur H_2 - und CO -relativ große H_2O -Löslichkeit in der Suspension dauert diese Anpassung länger und ist erst nach etwa 200 s abgeschlossen. Da die Konzentrationen in der Gasphase durch Absorptions- bzw. Desorptionsvorgänge mit den Konzentrationen in der Suspension verknüpft sind und sich dadurch eine Rückkopplung über die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt, beeinflusst die Anpassungszeit von H_2O die Anpassung der Konzentrationen bzw. Stoffströme aller im Reaktor betrachteten Spezies.

Abbildung 6.37 zeigt einen Sprungversuch, bei dem das $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis bei konstantem Eintrittsvolumenstrom von $(H_2/CO)_{R,ein} = 2 \rightarrow 1$ variiert wird. Nach dem Sprung zeigt sich zunächst ein Absinken der H_2 - und CO -Stoffströme, danach steigen die Stoffströme wieder und es ist ein leichtes Überschwingen erkennbar, bevor sich die Stoffströme gemäß des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses einstellen. Der Grund des kurzfristigen Abfalls der Stoffströme ist die höhere Gasdichte des CO -reichen Gases ($(H_2/CO) = 1$) im Vergleich zum Synthesegas mit $(H_2/CO) = 2$. Mit Zunahme der Gasdichte nimmt die Blasenauftiegs- geschwindigkeit

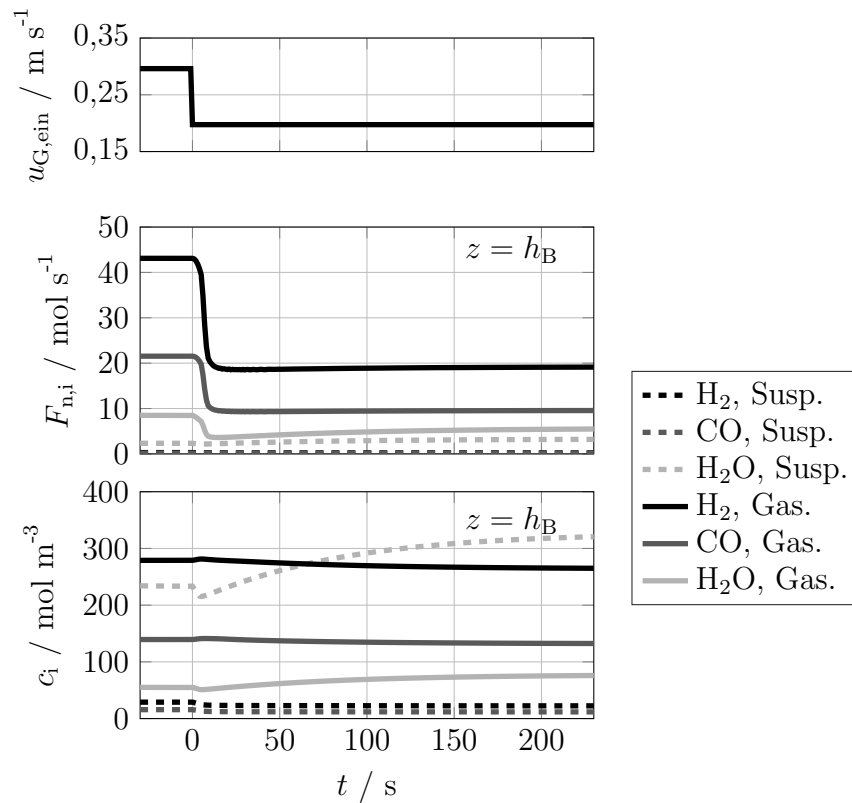


Abb. 6.36: Verlauf der H_2 , CO und CH_4 -Stoffströme bzw. Konzentrationen in den Blasen und in der Suspension über die Zeit für eine sprunghafte Änderung des Eintrittsvolumenstromes (1a \rightarrow 1b) bei $t = 0$ s (siehe Tabelle 6.4)

ab. Dadurch entsteht nach dem Sprung ein blasenarmer Bereich bzw. ein Bereich mit niedrigem Gasgehalt, der durch den Reaktor wandert (siehe Abbildung 6.38). Als Folge ergibt sich ein kurzfristig niedriger Stoffstrom für alle Komponenten. Die Totzeit fällt sehr kurz aus, da zum einen generell hohe Blasenauftiegsgeschwindigkeiten ($0,5 \text{ m s}^{-1} \lesssim v_{gB} \lesssim 0,8 \text{ m s}^{-1}$) vorherrschen und zum anderen die Gasphase am Reaktorausritt direkt über die rückvermischte Suspension mit einer Änderung der Gasphasenzusammensetzung am Reaktoreintritt gekoppelt ist. Durch die Änderung der CO -Verbrauchsgeschwindigkeit findet eine weitere Änderung der H_2 -, CO - und besonders der H_2O -Konzentration statt. Wie bei der Sprungänderung der Verweilzeit (Abbildung 6.36) wird auch hier die Anpassungszeit des Reaktors durch die relativ langsame Anpassungszeit der H_2O -Konzentration bestimmt.

Die Abbildung E.31 zeigt für beide bisher gezeigten Sprünge (links: Sprung $F_{V,\text{ein},\text{NTP}}$, rechts: Sprung $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R},\text{ein}}$) den Verlauf des Gasgehalts an verschiedenen Stellen im Reaktor über die Zeit. Für den Sprung des Volumenstromes zeigt sich eine schnelle Änderung des Gasgehaltes. Gemäß der Änderung der Leerrohrgeschwindigkeit nimmt der Gasgehalt ab. Die Verschiebung hin zu längeren Zeiten entlang des Reaktors erfolgt entsprechend der Totzeit. Bei einer Sprungänderung des $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R},\text{ein}}$ -Verhältnisses erfolgt zunächst ein Absinken des Gasgehaltes, bevor er wieder ansteigt. Gemäß den Ausführungen zu Abbildung 6.37 bildet sich ein blasenarmer Bereich durch die höhere Gasdichte nach dem Sprung heraus. Dieser verbreitert sich entlang des Reaktors und benötigt etwa 10 Sekunden bis er durch den Reaktor gewandert ist (siehe Abbildung 6.38).

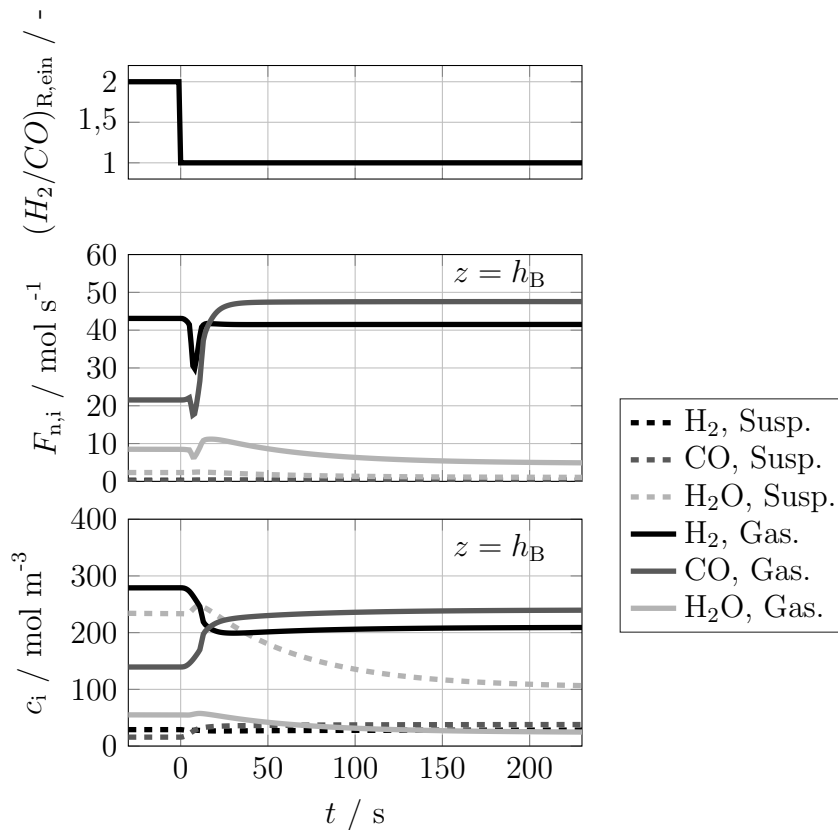


Abb. 6.37: Verlauf der H₂-, CO- und CH₄-Stoffströme bzw. Konzentrationen in den Blasen und in der Suspension über die Zeit, für eine sprunghafte Änderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses (Fall 1a zu 2a) bei $t = 0$ s (siehe Tabelle 6.4)

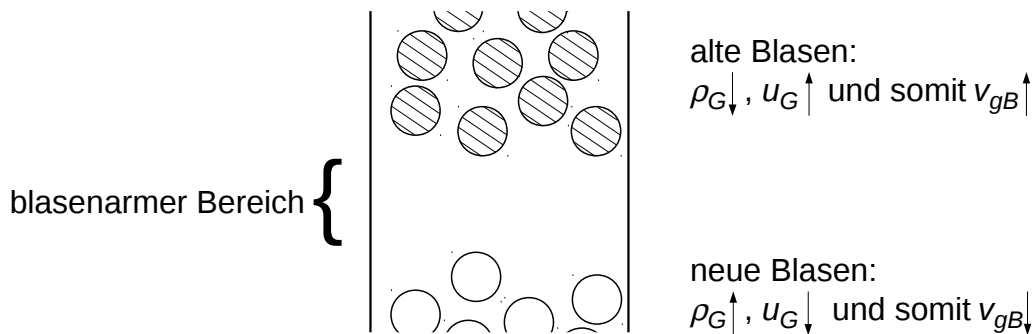


Abb. 6.38: Schematische Darstellung des Blasenverhaltens bei unterschiedlichen $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnissen, „alte“ Blasen ($(H_2/CO)_{R,ein} = 2$) (schraffiert) und „neue“ Blasen ($(H_2/CO)_{R,ein} = 1$) (weiß) nach Wolf (2013)

Abbildung 6.39 zeigt die Höhe der begasten Suspension über die Zeit für die vorgestellten rechnerischen Untersuchungen mit Sprungänderung der Eintrittsvariablen. In der Abbildung links ist die Sprungänderung des Eintrittsvolumenstromes und rechts die Sprungänderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses dargestellt. Die Höhe der begasten Suspension verringert sich mit

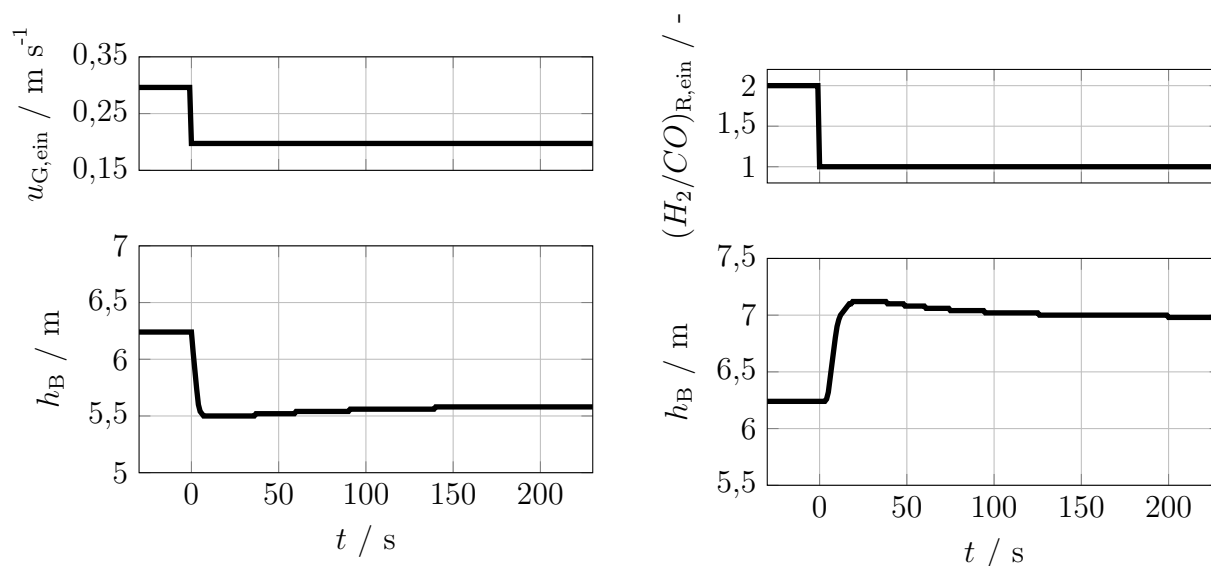


Abb. 6.39: Höhe der begasten Suspension über die Zeit für eine sprunghafte Änderung des Eintrittsvolumenstromes (Fall 1a zu Fall 1b, links) bzw. des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses (Fall 1a zu 2a, rechts) bei $t = 0$ s (siehe Tabelle 6.4)

abnehmendem Eintrittsvolumenstrom, da die geringere Gasleerrohrgeschwindigkeit die kleinere Blasenauftstiegsgeschwindigkeit kompensiert und bei konstantem Volumen der Suspension zu einem kleineren Gasgehalt führt. Umgekehrt verhält es sich für einen Sprung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses. Hier nimmt ρ_G zu. Damit verringert sich die Blasenauftstiegsgeschwindigkeit (Gleichung D.23 und D.18) und es erhöht sich bei gleichbleibender Leerrohrgeschwindigkeit der Gasgehalt (Gleichung D.17). Die berechneten Über- bzw. Unterschwinger entstehen durch die Anpassung der H_2O -Konzentration an die neuen Betriebsbedingungen nach dem Sprung. Für den Volumenstromsprung nimmt die H_2O -Konzentration in der Gasphase mit der Zeit zu, da der CO -Umsatz steigt. Daher ergibt sich eine leichte Erhöhung der Gasdichte mit der Zeit, was über die Abnahme der Blasenauftstiegsgeschwindigkeit zu einem höheren Gasgehalt und damit zu einer zunehmenden Höhe der begasten Suspension führt. Für den Sprung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses nimmt der Gasgehalt nach dem Maximum bei $t \approx 20$ s ab. Dies wird durch eine Verringerung der Gasdichte durch die abnehmende H_2O -Gaskonzentration und eine damit einhergehende Erhöhung der Blasenauftstiegsgeschwindigkeit hervorgerufen.

In Anlehnung an die experimentellen Untersuchungen in den Laborreaktoren wurden neben Untersuchungen mit sprunghafter Änderung der Betriebsvariablen, Untersuchungen mit periodischer Änderung der Betriebsvariablen durchgeführt. Abbildung 6.40 zeigt die Ergebnisse bei periodischer Änderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses für eine kurze Periodendauer von $t_{per} = 120$ s. Die Periodendauer ist so kurz, dass die H_2O -Konzentration bzw. der H_2O -Stoffstrom nicht die stationären Werte annimmt. Die CO - und H_2 -Konzentrationen bzw. Stoffströme zeigen eine schnelle Anpassung an die sich ändernden Eintrittskonzentrationen. Dies entspricht den Erkenntnissen aus den Sprungversuchen. Das Einlaufverhalten nach der initialen starken

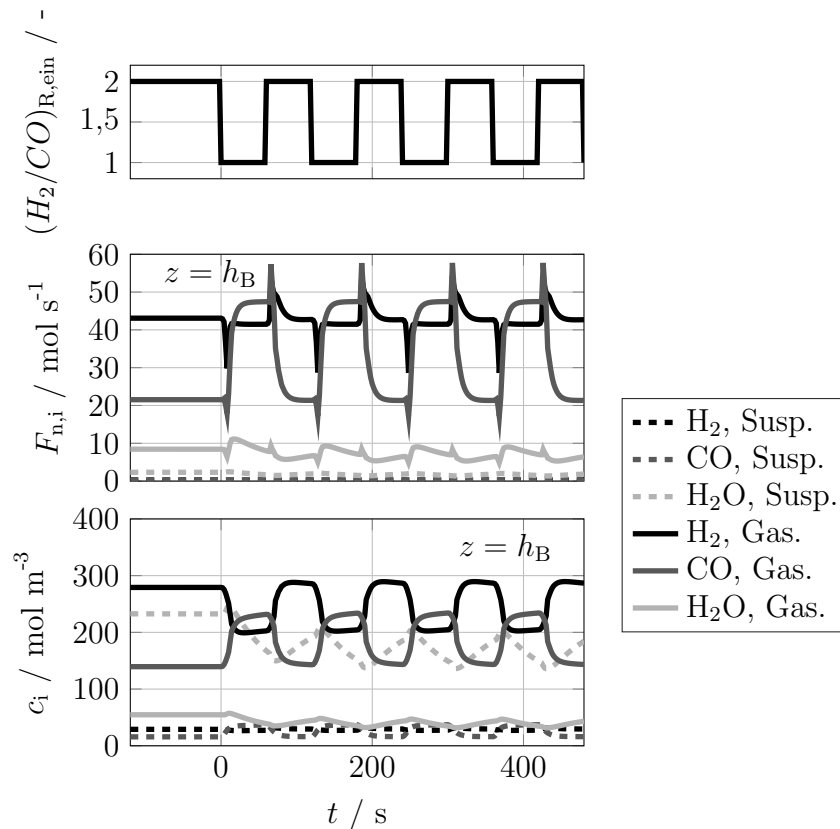


Abb. 6.40: Verlauf der H_2 -, CO - und CH_4 -Stoffströme bzw. Konzentrationen in den Blasen und in der Suspension über die Zeit für eine periodische Änderung zwischen den Fällen 1a zu Fall 2a mit einer Periodendauer von $t_{\text{per}} = 120$ s (siehe Tabelle 6.4)

Änderung nach dem Sprung wird durch die Kopplung an die H_2O -Konzentrationen in der Suspension hervorgerufen. Die Über- bzw. Unterschwinger der Stoffströme ergeben sich aus der Änderung des Gasgehaltes, wie bereits für die Untersuchungen mit Sprungänderung des $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ -Verhältnis erläutert. Dabei gilt es allerdings zu beachten, dass bei Wechsel von $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 1$ auf 2 eine Erhöhung der Blasenauftiegs geschwindigkeit stattfindet. Dies bedeutet, dass die „alten“ Blasen durch die schnelleren „neuen“ Blasen überholt werden. Daher zeigen sich für diesen Fall prägnante Überschwinger der Stoffströme. Innerhalb des mathematischen Modells des Blasensäulenreaktors wird das Koaleszenzverhalten für diesen speziellen Fall nicht berücksichtigt. Daher kann diesem Teilergebnis nur eine bedingte Aussagekraft beigegeben werden. Im Rahmen der hier durchgeführten Modellierung werden allerdings plausible Ergebnisse erhalten.

Zum Vergleich wurde die periodische Änderung des $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ -Verhältnisses auch für eine längere Periodendauer von 1920 s berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung E.32 dargestellt. Die Periodendauer ist so lang, dass auch die H_2O -Konzentration bzw. der H_2O -Stoffströme stationäre Werte annimmt. Dementsprechend findet auch keine weitere Anpassung der CO - und H_2 -Konzentrationen bzw. -Stoffströme statt. Die schon für die kürzere Periodendauer von 120 s besprochenen Über- bzw. Unterschwinger der Stoffströme treten auch für $t_{\text{per}} = 1920$ s auf.

Abbildung 6.41 zeigt die Höhe der begasten Flüssigkeit über die Zeit für die beiden Unter-

suchungen ($t_{\text{per}} = 120$ s (links) und $t_{\text{per}} = 1920$ s (rechts)) mit periodischer Änderung des $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ -Verhältnisses zwischen 2 und 1. Für die kurze Periodendauer zeigt sich ein Ein-

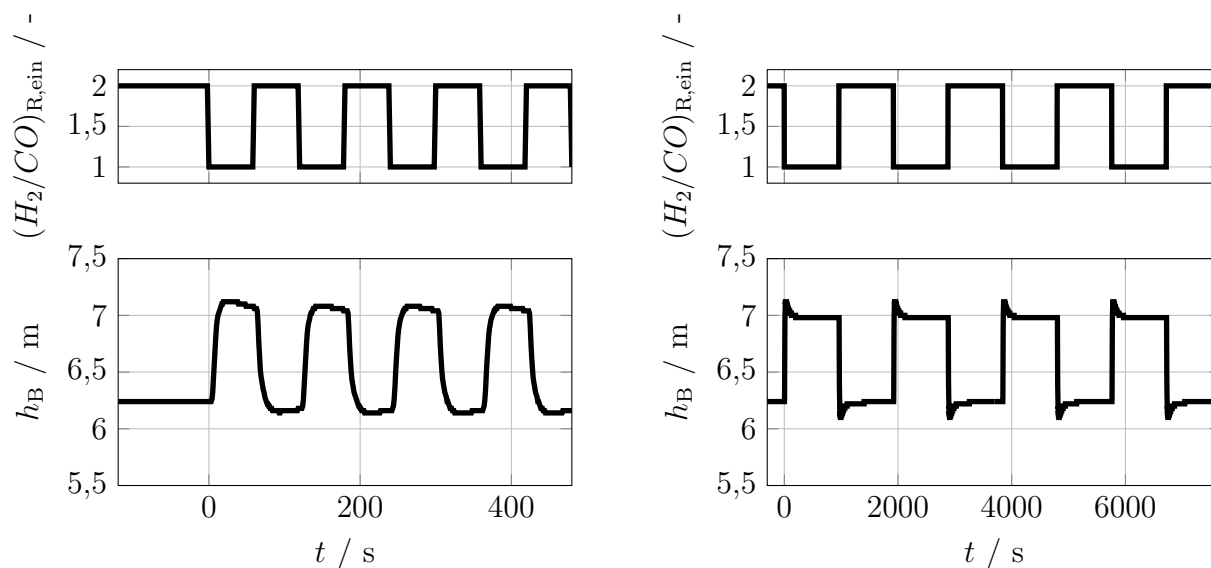


Abb. 6.41: Höhe der begasten Suspension über die Zeit für eine periodische Änderung zwischen den Fällen 1a zu Fall 2a mit einer Periodendauer von $t_{\text{per}} = 120$ s bzw. 1920 s (links bzw. rechts) (siehe Tabelle 6.4)

laufverhalten nach jeder Änderung des $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ -Verhältnisses, welches vor der nächsten Änderung noch nicht abgeschlossen ist. Die Höhe der begasten Flüssigkeit steigt nach Verringerung des $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ -Verhältnisses und sinkt bei Erhöhung des $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ -Verhältnisses (siehe Erläuterungen für die sprunghafte Änderung des $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ -Verhältnisses). Für die lange Periodendauer ergibt sich erwartungsgemäß nur eine im Vergleich zur Periodendauer sehr kurze Einlaufzeit.

Die rechnerischen Untersuchungen des Blasensäulenreaktors bei konstanter Reaktortemperatur und sprunghafter bzw. periodischer Änderung der Eintrittsgrößen $F_{V,\text{ein},\text{NTP}}$ und $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ zeigen, dass der betrachtete Synthesereaktor äußerst dynamisch auf sich ändernde Eintrittsbedingungen reagiert. Einzig die große Löslichkeit von H_2O in der Suspension sorgt für relativ lange Anpassungszeiten der H_2O -Konzentration bzw. des H_2O -Stoffstroms und über die Rückkopplung auf die Gasphasenkonzentration und die CO -Verbrauchsgeschwindigkeit auch für eine Beeinflussung der CO - und H_2 -Konzentrationen und -Stoffströme. Allerdings fallen diese moderat aus und beeinflussen den stabilen Betrieb des Synthesereaktors nicht. Zu berücksichtigen sind die Effekte verschiedener Gasdichten bzw. Gasgeschwindigkeiten auf die Blasenauftiegs- und Gasgeschwindigkeiten bzw. den Gasgehalt und damit auf die Höhe der begasten Suspension. Der Einfluss verschiedener Synthesegaszusammensetzungen (und Gasgeschwindigkeiten) auf die Höhe der begasten Suspension müssen bei der Auslegung des Blasensäulenreaktors bzw. bei der Festlegung des Bereiches, innerhalb dessen die Betriebsparameter im flexiblen Betrieb variiert werden dürfen, berücksichtigt werden.

6.2.4 Fallstudie: Sprungänderung und periodische Änderung der Betriebsvariablen bei variabler Reaktortemperatur

Für die Berechnung der bisher gezeigten Ergebnisse der Modellierung des technischen Blasensäulenreaktors wurde angenommen, dass die Reaktortemperatur über die Regelung der Kühltemperatur konstant gehalten werden kann. In Abbildung 6.42 sind die Ergebnisse einer Rechnung mit konstanter Kühltemperatur gezeigt, d.h. die Reaktortemperatur passt sich den sich ändernden Betriebsbedingungen an. Zum Zeitpunkt $t = 0$ findet eine gleichzeitige

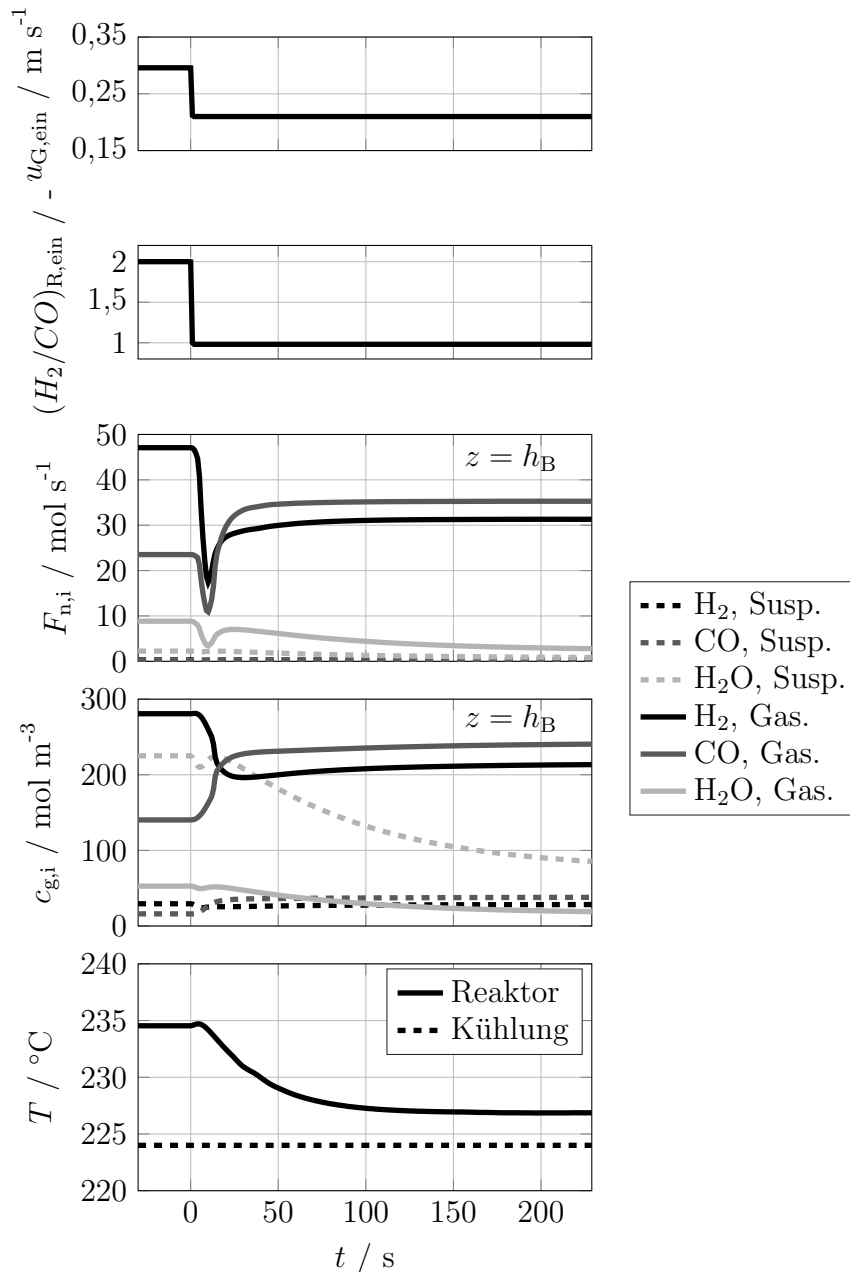


Abb. 6.42: Verlauf der H_2 -, CO - und CH_4 -Stoffströme bzw. Konzentrationen in der Gasphase und in der Suspension und Verlauf der Reaktortemperatur über die Zeit für eine Sprungänderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses und des Eintrittsvolumenstromes bei $t = 0$ s von Fall 1a zu Fall 2b* (siehe Tabelle 6.4)

Änderung des Eintrittsvolumenstromes und des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses statt. Diese stellt

eine Kombination der bereits gezeigten Sprungversuche für eine konstante Reaktortemperatur dar. Es zeigt sich eine initiale, starke Abnahme der Stoffströme, die mit der Ausbildung eines blasenarmen Bereiches erklärt werden kann (siehe Abbildung 6.38). Der langsamen Anpassung der H_2O -Konzentration bzw. des H_2O -Stoffstromes an die neuen Betriebsbedingungen steht eine relativ schnelle Anpassung der H_2 - und CO -Konzentrationen bzw. -Stoffströme gegenüber. Die Kühltemperatur wird als konstant angenommen ($T_{\text{kühl}} = 224 \text{ }^\circ\text{C}$). Durch eine Änderung des $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ -Verhältnisses sinkt der H_2 -Partialdruck und der CO -Partialdruck steigt. Dies führt bei Berücksichtigung des kinetischen Ansatzes nach Yates et al. (1991) zu einer abnehmenden CO -Verbrauchsgeschwindigkeit (siehe Gleichung 5.41). Eine separate Verringerung des Gaseintrittsvolumenstromes führt wegen der Erhöhung des CO -Umsatzes zu niedrigeren CO - und H_2 -Partialdrücken. Im betrachteten Druckbereich geht dies ebenfalls mit einer Verminderung der CO -Verbrauchsgeschwindigkeit einher. Dementsprechend sinkt bei der Kombination beider Sprungänderungen die Reaktionsgeschwindigkeit und die Wärmefreisetzung durch die FT-Reaktion nimmt entsprechend ab. Es stellt sich nach $\approx 150 \text{ s}$ eine stabile Reaktortemperatur von $T_R \approx 227 \text{ }^\circ\text{C}$ ein. Die Temperaturanpassung verläuft demnach relativ schnell, was überraschen mag, wenn man die hohe Wärmekapazität durch die Suspension im Reaktor berücksichtigt. Allerdings steht dieser ein hoher Wärmeübergangskoeffizient von der Suspension an die Kühleinbauten gegenüber, der für die relativ kurzen Anpassungszeiten verantwortlich ist. Die Anpassungszeit ist vergleichbar mit der Anpassungszeit der H_2O -Konzentration an die neuen Betriebsbedingungen.

In Abbildung 6.43 sind die Wärmeproduktions- und Wärmeabfuhrgeraden für die stationären Zustände (Fall 1a und 2b*, Anfangs- und Endzustände der sprunghaften Änderung in Abbildung 6.42) über der Reaktortemperatur aufgetragen. Die Änderung der Wärmefreiset-

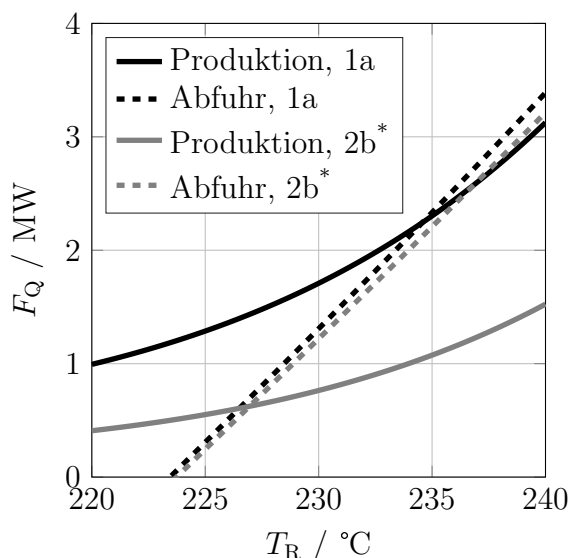


Abb. 6.43: Wärmeproduktions- bzw. Abfuhrgeraden für die Fälle 1a und 2b* unter stationären Bedingungen bei Verwendung des mathematischen Modells des technischen Blasensäulenreaktors mit variabler Reaktortemperatur (siehe Tabelle 6.4)

zung erfolgt durch die Verringerung der CO -Verbrauchsgeschwindigkeit. Gleichzeitig ändert sich die Wärmeabfuhrgerade geringfügig durch die Änderung der Gaseschwindigkeit (Gleichung D.25). Es bilden sich zwei stabile Betriebspunkte für $235 \text{ }^\circ\text{C}$ und $227 \text{ }^\circ\text{C}$ heraus.

7 Schlussfolgerung und Ausblick

Die Schlussfolgerungen zu den einzelnen Untersuchungsergebnissen sind gemäß der Kapitelstruktur dieser Arbeit im Folgenden zusammengestellt. Außerdem werden aus den Schlussfolgerungen Fragestellungen für mögliche weiterführende Arbeiten abgeleitet.

Vorstudie: Einbindung elektrolytisch erzeugten Wasserstoffs in den BtL-Prozess

- Die Erhöhung der kohlenstoffspezifischen Ausbeute durch die H₂-Einbindung in den BtL-Prozess ist gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Ausbeute an flüssigen KWSt bezogen auf die Anbaufläche der Biomasse. Wenn in Zukunft der Flächenbedarf und nicht die zur Verfügung stehende erneuerbare elektrische Energie den limitierenden Faktor darstellt, bietet die H₂-Einbindung die Möglichkeit, die vorhandene Anbaufläche besser auszunutzen. Die Ausbeutesteigerung ist dabei von der Synthesegaszusammensetzung am Vergaseraustritt und dem Ausmaß der CO₂-Nutzung abhängig.
- Zukünftige BtL-Prozesse können erst ab relativ hohen Erdölpreisen und/oder entsprechend hohen Steuern auf die Emission fossilen Kohlenstoffdioxids konkurrenzfähig gegenüber erdölstammigen KWSt sein. Die H₂-Einbindung in den BtL-Prozess ist nur dann wirtschaftlich gegenüber dem BtL-Prozess ohne H₂-Einbindung, wenn die Kosten für die H₂-Erzeugung und Speicherung niedrig sind. Diese Kosten lassen sich gegebenenfalls über den flexiblen Betrieb des BtL-Prozesses mit H₂-Einbindung positiv beeinflussen.
- Die Kosten für den H₂-Speicher, d.h. Investition und Betriebskosten, lassen sich senken, wenn der Gesamtprozess flexibel betrieben werden kann. Dabei existieren verschiedene Betriebsweisen des Prozesses: (i) das $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis kann konstant auf $(H_2/CO)_{R,ein} = 2$ gehalten werden und (ii) die Synthesegaserzeugung wird stationär betrieben und das $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis schwankt in gewissen Grenzen mit dem H₂-Angebot. Im ersten Fall ergeben sich die angestrebten Ausbeutesteigerungen durch die H₂-Einbindung. Allerdings kann zum derzeitigen Zeitpunkt keine konkrete Aussage zum möglichen Flexibilitätsgrad der Synthesegaserzeugung gemacht werden, woraus sich weiterer Forschungsbedarf zur endgültigen Bewertung dieser Betriebsweise ableitet. Im zweiten Fall kann CO aufgrund der teilweise unterstöchiometrischen Betriebsweise nicht vollständig umgesetzt werden. Diese Betriebsweise zielt daher auf die Einkopplung des BtL-Prozesses in den Strommarkt ab, da zu Zeiten mit hohem Stromaufkommen die Ausbeute an synthetischen flüssigen KWSt maximiert wird und zu Zeiten niedrigen Stromaufkommens das Synthesegas nur teilweise zu synthetischen flüssigen KWSt umgesetzt wird und das nicht umgesetzte Synthesegas verstromt wird. Allerdings muss CO bei der unterstöchiometrischen Betriebsweise kontinuierlich und in Abhängigkeit

des H₂-Angebots am Reaktorausgang entfernt werden, was hohe Anforderungen an die Gastrennung und die Eduktrückführung stellt.

- Die Fischer-Tropsch-Synthese unterliegt gewissen Limitierungen bezüglich des maximal erreichbaren per-pass-CO-Umsatzes, da es ab bestimmten Umsätzen zur Desaktivierung des Katalysators kommt. Dadurch entfällt die Möglichkeit, die Katalysatormasse auf den maximalen Synthesegasvolumenstrom auszulegen, da ansonsten bei niedrigeren Volumenströmen der maximal zulässige per-pass-CO-Umsatz überschritten würde. Daher muss auf andere Flexibilisierungsoptionen zurückgegriffen werden: (i) Variation der Reaktortemperatur bei konstanter Eduktrückführung und (ii) Variation der Eduktrückführung bei konstanter Reaktortemperatur. Bei einem konstanten $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis von zwei ist der erreichbare Flexibilitätsgrad begrenzt. Das benötigte H₂-Speichervolumen lässt sich für das zugrundegelegte Windprofil und eine einfache Regelung mit Windvorhersage daher nur um bis zu 20 % im Vergleich zum stationär betriebenen Synthesereaktor verkleinern. Höhere Flexibilitätsgrade ließen sich mit Katalysatoren erreichen, die toleranter gegenüber dem „Oxidationspotential“ der Reaktionsatmosphäre sind. Wird ein variables $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis zugrunde gelegt, kann, ausgehend von einem Synthesegas am Vergaseraustritt mit $(H_2/CO) = 1$, durch moderate Variation der Eduktrückführung eine hohe Flexibilität erreicht werden, sodass das Speichervolumen für das gewählte Beispiel minimale Werte annimmt. In diesem Fall weist das Speichervolumen nur noch 20 % der für den stationären Betrieb nötigen Größe auf. Ein variables $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis kann demnach Vorteile bezüglich der zu erreichenden Flexibilität des Prozesses gegenüber dem Betrieb bei konstantem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis haben.
- Aus der Vorstudie sind folgende Limitierungen ableitbar: (i) bei konstantem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis muss die Synthesegaserzeugung die gleiche Flexibilität wie die FT-Synthese aufweisen, (ii) die Katalysatormasse des FT-Reaktors kann nicht auf den maximalen Eintrittsvolumenstrom ausgelegt werden, da der maximale per-pass-CO-Umsatz limitiert ist, (iii) durch Inhibierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch das Edukt CO kann durch Eduktrückführung nur ein geringer Flexibilitätsgrad erreicht werden, (iv) die Selektivität ist temperaturabhängig, d.h. die Reaktortemperatur kann nicht beliebig variiert werden, um eine hohe Flexibilität zu erreichen, (v) wird die Synthesegaserzeugung stationär betrieben, schwankt das $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis, was eine komplizierte Gastrennung für die Eduktrückführung notwendig macht. Aus den genannten Gründen muss für den flexiblen Betrieb der FT-Synthese innerhalb des BtL-Prozesses ein großer verfahrenstechnischer Aufwand betrieben werden. Durch eine Erweiterung des BtL-Prozesses mit H₂-Einbindung um eine CO-Konvertierung kann sowohl ein konstantes $(H_2/CO)_{R,ein}$ erreicht als auch die Synthesegaserzeugung stationär betrieben werden. Die Ausbeutesteigerung durch die H₂-Einbindung würde durch die CO-Konvertierung teilweise verloren gehen. Allerdings ergeben sich nur noch Änderungen des Volumenstromes am Eintritt in den Reaktor. Diese können voraussichtlich mit Hilfe der beschriebenen Flexibilisierungsoptionen des FT-Reaktors beherrscht werden.

Experimentelle Untersuchungen unter stationären Bedingungen

- Die angepassten kinetischen Parameter des Ansatzes nach Yates et al. (1991) können die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten im Laborsuspensionsreaktor und im Laborfestbettreaktor mit ausreichender Genauigkeit im Bereich moderater $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisse wiedergeben. Eine einfache Abschätzung zeigt, dass ab höheren $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnissen ($(H_2/CO)_{R,ein} \geq 4$) aufgrund der sich verändernden Produktverteilung hin zu kurzkettingen KWSt keine vollständige Benetzung bzw. Füllung des Katalysators mit dem flüssigen Produkt mehr sichergestellt werden kann. Dies kann Auswirkungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben, da sich andere Eduktkonzentrationen am Katalysator einstellen und damit beispielsweise die inhibierende Wirkung des CO beeinflusst werden kann. Daher kann der Ansatz nach Yates et al. (1991), bei dem von einer CO-Inhibierung ausgegangen wird, ab bestimmten (H_2/CO) -Verhältnissen nicht mehr zufriedenstellend zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten herangezogen werden. Der Einfluss des Suspensionsmittels könnte geklärt werden, indem weitere experimentelle Untersuchungen im Laborsuspensionsreaktor bei hohen $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnissen bzw. mit Suspensionsmitteln mit unterschiedlichen Löslichkeiten für H_2 und CO durchgeführt werden.
- Die Desaktivierung des Katalysators, d.h. die unter FT-Bedingungen irreversible Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit und gleichzeitige Erhöhung der CH_4 -Selektivität, korreliert mit dem „Oxidationspotential“ der Gasatmosphäre bzw. mit dem CO-Umsatz bei konstantem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis. Aus den Versuchsergebnissen wurde $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 0,5$ als kritisches „Oxidationspotential“ abgeleitet, welches stets unterschritten werden muss, um eine Desaktivierung des Katalysators zu verhindern. Diese Limitierung stellt neben dem stationären Betrieb auch eine Begrenzung für den instationären Betrieb dar. In dieser Arbeit wurde nicht der Nachweis erbracht, dass die Oxidation der aktiven Co-Phase für die Desaktivierung verantwortlich ist. Dazu ist eine weitergehende Charakterisierung des Katalysators notwendig, die idealerweise in-situ erfolgt, um die Veränderung der Katalysatorphasen bei Variation der Reaktionsatmosphäre aufklären zu können.

Experimentelle Untersuchungen unter instationären Bedingungen

- Mit Hilfe des mathematischen Modells der Laborapparatur, das sowohl das Verweilzeitverhalten der Laborapparatur als auch die chemische Reaktion beschreibt, können die durchgeführten Versuche mit sprungartiger Änderung der Eintrittsvariablen ($F_{V,ein}$, T_R und $(H_2/CO)_{R,ein}$) mit und ohne Reaktion beschrieben werden. Die Verwendung der unter stationären Bedingungen ermittelten kinetischen Parameter zur Beschreibung der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit ist dabei ausreichend. Besonderes Augenmerk ist auf die möglichst genaue Implementierung der aufgenommenen Volumenstrom- und Druckverläufe in das mathematische Modell zu legen. Schon kleine Unterschiede zwischen den angenommenen und tatsächlichen Verläufen können zu Abweichungen der berechneten von den gemessenen Stoffströmen führen. Diese Abweichungen können als katalytischer Effekt fehlinterpretiert werden.

- Durch die periodische Änderung über einen langen Zeitraum lassen sich durch Mittelwertbildung der austretenden Stoffströme quantitative Aussagen zur Änderung der Katalysatoraktivität bzw. der Produktverteilung machen. Zudem ist es möglich, die Ergebnisse der Versuche mit sprungartiger Änderung zu überprüfen, da für die Versuche mit periodischer Änderung das mathematische Modell der Laborapparatur nicht zur Auswertung herangezogen werden muss. Die periodischen Änderungen bei moderaten $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnissen spiegeln die Versuche mit sprungartiger Änderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses wider. Im Bereich moderater $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisse können die unter stationären Bedingungen ermittelten kinetischen Parameter herangezogen werden, um die unter instationären Bedingungen gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten zu beschreiben. Des Weiteren deckt sich auch die erhaltene Produktverteilung mit der in Versuchen unter stationären Bedingungen ermittelten Produktverteilung. Versuche mit extremer periodischer Änderungen des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses haben dagegen Auswirkungen sowohl auf die Aktivität des Katalysators als auch auf die Produktverteilung. Die erhaltenen Verbrauchs- bzw. Bildungsgeschwindigkeiten lassen sich nicht mehr mit den unter stationären Bedingungen gemessenen Werten darstellen. Vermutlich lässt sich dies auf eine Einspeicherung von C-Spezies während der CO-reichen Phase und eine milde Reduktion des Katalysators während der H₂-reichen Phase zurückführen, die zu einer periodischen Änderung der Aktivität des Katalysators führt. Hieraus leiten sich weitere Fragestellungen im Bezug auf ein tieferes Verständnis des Reaktions- bzw. Desaktivierungsmechanismus der FT-Synthese ab. Weiterführende Untersuchungen könnten zum Beispiel Aufschluss darüber geben, in welcher Form der Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche gespeichert wird und mit welcher Geschwindigkeit die angenommene milde Reduktion verläuft. Für den in dieser Arbeit untersuchten flexiblen Betrieb innerhalb der H₂-Einbindung in den BtL-Prozess sind diese Katalysatorveränderungen nur im Falle einer Betriebsstörung von Belang, da derartige extreme Änderungen des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses im Normalbetrieb nicht vorgesehen sind.

Mathematische Modellierung des technischen Blasensäulenreaktors

- Unter stationären Bedingungen zeigen die rechnerischen Fallstudien des technischen Blasensäulenreaktors, dass der CO-Umsatz wesentlich durch die Reaktionskinetik kontrolliert wird. Der Stofftransport hat dementsprechend keinen entscheidenden Einfluss auf den erzielbaren CO-Umsatz. Eine Erhöhung der Eintrittsgasgeschwindigkeit führt demnach zu einer Verringerung des CO-Umsatzes und wird nicht durch den sich verbessernden Stofftransport kompensiert. Aufgrund der als ideal angenommenen Rückvermischung in der Suspension und der angenommenen idealen Kolbenströmung der Gasphase ergibt sich eine Umkehrung der H₂O-Diffusionsrichtung nach etwa einem Viertel der durchströmten Höhe, die die Gasgeschwindigkeit und somit den Gasgehalt beeinflusst.
- Ausgewählte Fallstudien zu Sprungänderungen bzw. periodische Änderungen des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses zeigen, dass der Reaktor sich sehr schnell an die neuen Betriebsbedingungen anpasst. Hervorzuheben ist ein Effekt bei Änderung der Gasdichte, z.B. durch Änderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses. Die Blasenauftiegs geschwindigkeit nimmt mit steigender Gasdichte ab, weshalb sich je nach Änderungsrichtung des

$(H_2/CO)_{R, \text{ein}}$ -Verhältnisses ein blasenarmer bzw. -reicher Bereich ausbildet, der als Bereich mit niedrigem bzw. hohem Gasgehalt sichtbar wird und dessen Front mit der Geschwindigkeit des Blasenanstiegs durch den Reaktor wandert. Dabei wird die Blasenkoaleszenz nicht berücksichtigt. Entsprechend könnte das Modell des technischen Blasensäulenreaktors in einer weiterführenden Arbeit um ein Koaleszenzmodell erweitert werden, um besonders das Herausbilden eines blasenreichen Bereiches bei der Änderung des $(H_2/CO)_{R, \text{ein}}$ -Verhältnisses besser beschreiben zu können. Die Modellrechnungen zeigen, dass die Reaktortemperatur nach der Änderung des $(H_2/CO)_{R, \text{ein}}$ -Verhältnisses und der Gasgeschwindigkeit am Reaktoreintritt trotz der großen Wärmekapazität der Suspension sehr schnell stationäre Werte annimmt. Dies ist auf die sehr gute Wärmeabfuhr infolge des hohen Wärmeübergangskoeffizienten im Blasensäulenreaktor zurückzuführen. Die Ergebnisse zeigen, dass der technische Blasensäulenreaktor insgesamt sehr flexibel auf sich ändernde Betriebsvariablen reagiert. Nachfolgende Prozessschritte müssen demnach ebenfalls flexibel auf die sich ändernde Gaszusammensetzung bzw. -temperatur reagieren können.

Die Ergebnisse der Modellierung des technischen Blasensäulenreaktors konnten nicht im Rahmen experimenteller Untersuchungen in einem technischen Blasensäulenreaktor validiert werden, woraus sich weiterer Forschungsbedarf ergibt. Auch im Hinblick auf die Flexibilisierungsoptionen wie Eduktrückführungs- und Reaktortemperaturregelung können weitere Untersuchungen angestellt werden. Das Modell des technischen Blasensäulenreaktors kann weiterhin in ein mathematisches Modell des Gesamtprozesses eingebettet werden, womit die Regelung der Eduktrückführung bzw. der Reaktortemperatur in Abhängigkeit der H_2 -Bereitstellung bzw. des geforderten CO-Gesamtumsatzes und der Produktverteilung bei Einhaltung des maximalen per-pass-CO-Umsatzes untersucht werden kann.

Flexibilisierung von FT-Synthesereaktor und -Prozess

In Abbildung 7.1 sind die aus den Ergebnissen der Vorstudie, der Modellierung des technischen Blasensäulenreaktors und der experimentellen Untersuchungen abgeleiteten Limitierungen für einen flexibel betriebenen FT-Reaktor zusammengefasst.

Der Eintrittsvolumenstrom ist durch den möglichen Austrag von Suspension im Blasensäulenreaktor bzw. durch den Druckverlust im Festbettreaktor nach oben begrenzt. Zudem besteht auf Prozessebene eine Limitierung durch ein maximales Rückführungsverhältnis, welches bei konstantem Gesamtumsatz an den Eintrittsvolumenstrom gekoppelt ist. Für niedrige Eintrittsvolumenströme werden große per-pass-CO-Umsätze erreicht, die wegen der hohen H_2O -Partialdrücke (d.h. hohes „Oxidationspotential“) im Reaktor zur Desaktivierung des Katalysators führen können. Der Betriebsbereich verschiebt sich für steigende Temperaturen zu höheren Eintrittsvolumenströmen, da die Aktivität des Katalysators zunimmt und damit das kritische „Oxidationspotential“ bzw. ein maximales Rückführungsverhältnis bei größeren Eintrittsvolumenströmen erreicht wird. Unter Umständen kann die Katalysatorfluidisierung im Blasensäulenreaktor bei zu kleinen Eintrittsvolumenströmen nicht mehr gewährleistet werden, wodurch die Flexibilität beschränkt sein kann. Für die Temperaturänderung besteht je nach verwendetem Katalysator eine Limitierung durch die Verschiebung der Produktverteilung zu kurzketzigeren KWSt mit steigenden Reaktortemperaturen. Dem kann durch kleinere

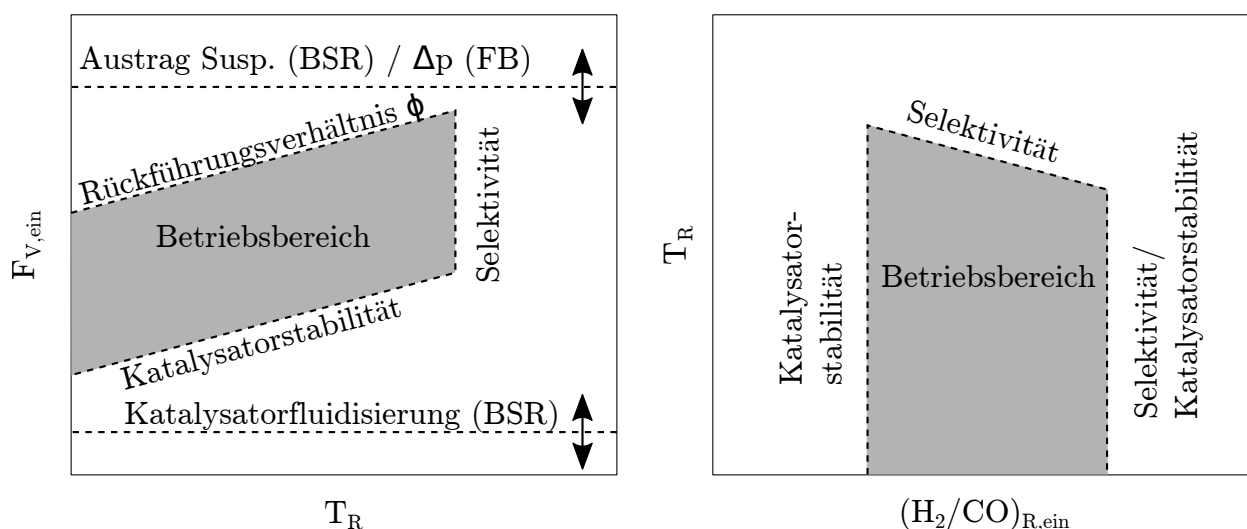


Abb. 7.1: Schematische Darstellung des Betriebsbereichs und möglicher Limitierungen eines FT-Reaktors bei flexiblem Betrieb mit konstantem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis (links) und konstantem $F_{V,ein}$ (rechts), FB: Festbettreaktor, BSR: Blasensäulenreaktor

$(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisse entgegengewirkt werden, weshalb sich der Betriebsbereich erweitert. Die möglichen $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisse sind durch die Katalysatorstabilität bei kleinen $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnissen (Desaktivierung) bzw. durch die Stabilität (milde Reduktion) und die Selektivität bei großen $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnissen begrenzt. Die quantitativen Begrenzungen hängen im Einzelfall von der Art des gewählten Katalysators sowie von der Auslegung des Reaktors und des Gesamtprozesses ab. Sie können auf Basis der in der vorliegenden Arbeit entwickelten Methoden ermittelt werden.

Sowohl die Ergebnisse der Modellierung des technischen Blasensäulenreaktors als auch die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen unter instationären Bedingungen zeigen bei moderater Variation der Betriebsvariablen keine Limitierungen, die den flexiblen Betrieb der FT-Synthese ausschließen. Die Limitierungen für den flexiblen Betrieb der FT-Synthese innerhalb des BtL-Prozesses mit H_2 -Einbindung ergeben sich vielmehr aus der Komplexität des Gesamtprozesses, der beschränkten Flexibilität bei konstantem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis und der verfahrenstechnisch aufwendigen Eduktrückführung bzw. -trennung bei variablem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis. Zudem bedeutet der flexible Betrieb ein Mehraufwand gegenüber der stationären Betriebsweise bezüglich der sicheren Prozessregelung bzw. -steuerung. Die genannten Gründe zeigen, dass die Flexibilisierung der FT-Synthese innerhalb des BtL-Prozesses mit H_2 -Einbindung eine komplexe Aufgabe darstellt.

Die in der vorliegenden Arbeit entwickelten Methoden können auf andere chemische Prozesse bzw. Reaktionen zur Erzeugung synthetischer Energieträger angewendet werden, um deren Eignung für den flexiblen Betrieb zu untersuchen. Dabei können die experimentellen Untersuchungen im Labormaßstab mit geeigneter modellgestützter Auswertung wichtige und kostengünstige Vorarbeiten für entsprechende Untersuchungen im technischen Maßstab leisten.

8 Zusammenfassung

Im Folgenden sind die wichtigsten Aussagen der vorliegenden Arbeit zusammengefasst. Die Schlussfolgerungen und der Ausblick der einzelnen Kapitel sind dabei nicht separat aufgeführt, sondern in die Zusammenfassung der einzelnen Kapiteln integriert. Am Ende des Kapitels wird die zentrale Fragestellung, ob bzw. inwieweit die Fischer-Tropsch-Synthese (FT-Synthese) innerhalb des BtL-Prozesses mit H_2 -Einbindung flexibel betrieben werden kann, aufgegriffen und die in dieser Arbeit abgeleiteten Schlussfolgerungen zur Beantwortung dieser Fragestellung separat zusammengefasst.

Einleitung

Vor dem Hintergrund des Ausbaus fluktuierender erneuerbarer Energien (Windkraft und Photovoltaik) in Deutschland und der angestrebten Minderung der Treibhausgasemissionen im Verkehrssektor wurden in den letzten Jahren Prozesse untersucht, die eine Kopplung des Stromsektors mit der Erzeugung synthetischer Energieträger vorsehen. Ein allgemeines Grundfließbild ist in Abbildung 8.1 dargestellt.

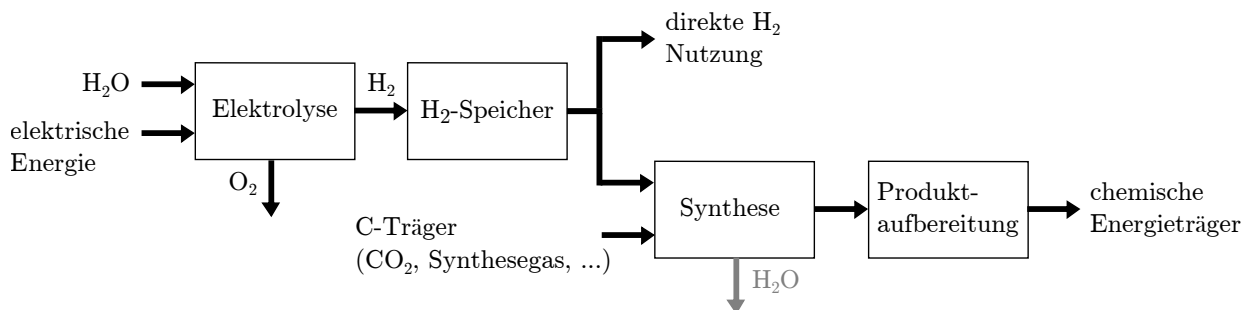


Abb. 8.1: Grundfließbild der H_2 -Einbindung in die Erzeugung synthetischer Energieträger

Durch die H_2O -Elektrolyse wird ein H_2 -Strom erzeugt, der aufgrund der fluktuierenden Erzeugung der elektrischen Energie ebenfalls zeitlichen Schwankungen unterworfen ist. Der Wasserstoff kann bzw. muss zwischengespeichert werden und steht entweder direkt als chemischer Energieträger zur Verfügung oder kann in einer Synthese zusammen mit einem Kohlenstoffträger (C-Träger) mit anschließender Produktaufbereitung zu einem chemischen Energieträger veredelt werden. Zur Erzeugung flüssiger Kohlenwasserstoffe (KWSt), die eine hohe volumetrische Energiedichte aufweisen, wird in dieser Arbeit der BtL-Prozess (BtL: *Biomass-to-Liquids*) mit H_2 -Einbindung betrachtet, d.h. H_2 wird in ein Synthesegas eingebunden, welches nicht das erforderliche (H_2/CO)-Verhältnis von zwei für die anschließende FT-Synthese aufweist. In der FT-Synthese werden flüssige KWSt erzeugt, die zukünftig in Bereichen (wie z.B. dem Flugverkehr) eingesetzt werden könnten, die nicht oder nur mit großem Aufwand elektrifizierbar sind.

Aufgabenstellung und Struktur der Arbeit

Mit Hilfe von experimentellen und rechnerischen Untersuchungen soll gezeigt werden, ob bzw. inwieweit die FT-Synthese innerhalb des BtL-Prozesses mit H₂-Einbindung flexibel betrieben werden kann. Dabei wird die Flexibilität der FT-Synthese auf Katalysator- bzw. Laborreaktorebene untersucht und auf die Ebene des technischen Blasensäulenreaktors und die Prozessebene der Erzeugung synthetischer flüssiger Energieträger übertragen. Das Ziel ist es, mit Hilfe zu entwickelnder Methoden Limitierungen für den flexiblen Betrieb zu identifizieren.

Vorstudie: Einbindung elektrolytisch erzeugten Wasserstoffs in den BtL-Prozess

Im Rahmen einer Vorstudie wird der BtL-Prozess mit und ohne H₂-Einbindung stationär bilanziert, die Produkterzeugungskosten abgeschätzt und ein mathematisches Modell des BtL-Prozesses mit H₂-Einbindung entwickelt, mit dem die Auswirkungen des flexiblen Betriebes der FT-Synthese auf den BtL-Prozess mit H₂-Einbindung untersucht werden können. Das mathematische Modell ermöglicht das benötigte H₂-Speichervolumen in Abhängigkeit des Flexibilitätsgrades des Synthesereaktors bzw. der Synthesegaserzeugung zu berechnen. Dabei wird für eine Beispielmotivrechnung ein reales Windprofil und die daraus resultierende Fluktuation des erzeugten H₂ berücksichtigt. Außerdem findet eine Solldruckregelung des H₂-Speichers in Abhängigkeit einer unterschiedlich weitreichenden Windvorhersage Anwendung.

Die H₂-Einbindung in den BtL-Prozess erhöht die kohlenstoffspezifische Ausbeute an flüssigen KWSt (C₅₊) gegenüber dem BtL-Prozess ohne H₂-Einbindung (Basisfall). Je geringer das (H₂/CO)-Verhältnis im Synthesegas ist, desto höher fällt die Ausbeutesteigerung aus. Die berechnete Ausbeuten für die Flugstromvergasung (FSV) sind in Tabelle 8.1 dargestellt. Ohne

Tab. 8.1: Ergebnisse der Bilanzierung des BtL-Prozesses mit/ohne H₂-Einbindung (m. H₂/o. H₂) und mit/ohne CO₂-Nutzung (m./o. CO₂), FSV: Flugstromvergasung

Vergasung			kohlenstoffbez. Ausbeute / %	H ₂ -Bedarf bez. auf C ₅₊ / kg kg ⁻¹
FSV	m. H ₂	m. CO ₂	69	0,28
	m. H ₂	o. CO ₂	57	0,23
	o. H ₂	o. CO ₂	32	-

CO₂-Nutzung kann die Ausbeute der flüssigen KWSt durch die H₂-Einbindung von 32 % auf 57 % gesteigert werden. Wird angenommen, dass zusätzlich das im Prozess entstehende CO₂ genutzt werden kann, lassen sich sehr hohe kohlenstoffbezogene Ausbeuten erreichen (69 %). Für die CO₂-Nutzung ist allerdings eine CO₂-Konvertierung notwendig, die endotherm bei hohen Temperaturen (> 900 °C) abläuft und für die derzeit noch keine großtechnischen Reaktoren existieren. Die Erhöhung der kohlenstoffspezifischen Ausbeute ist gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Ausbeute der flüssigen KWSt bezogen auf die Anbaufläche. Wenn in Zukunft die Anbaufläche und nicht die zur Verfügung stehende erneuerbare elektrische Energie den limitierende Faktor darstellt, bietet die H₂-Einbindung die Möglichkeit, die vorhandene Anbaufläche besser auszunutzen.

Auf Basis der Bilanzierung des BtL-Prozesses mit und ohne H₂-Einbindung unter stationären Bedingungen können mit Hilfe der Faktormethode Abschätzungen zu den Produkterzeugungs-

kosten durchgeführt und mit Produkterzeugungskosten einer Erdölraffinerie verglichen werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 8.2 dargestellt. Die Produkterzeugungskosten synthetischer

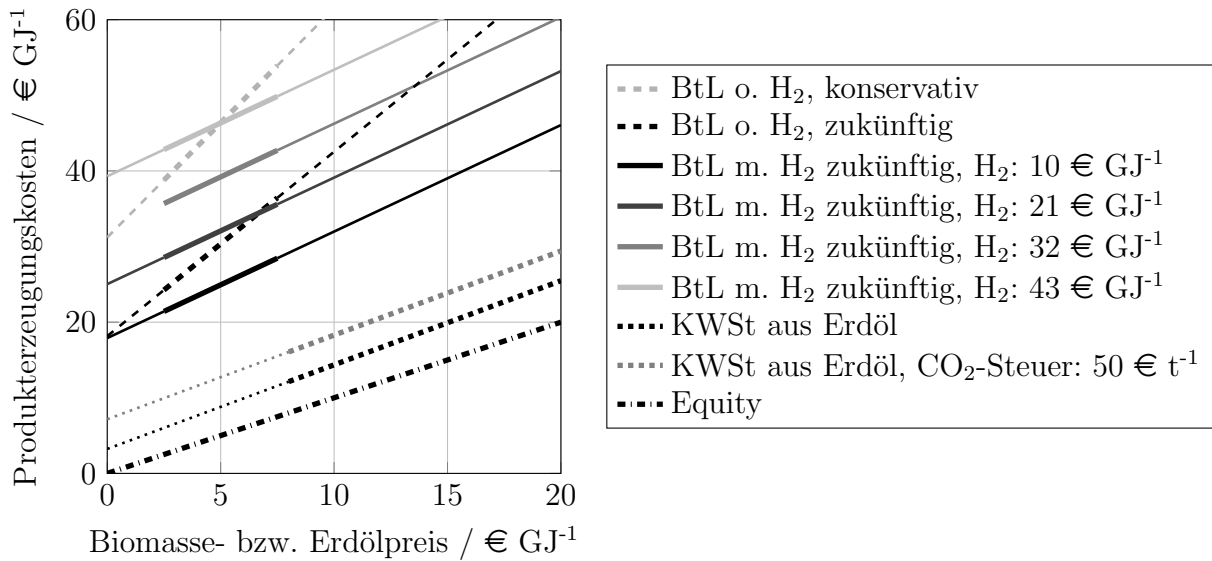


Abb. 8.2: Spezifische Erzeugungskosten flüssiger Energieträger aus Erdöl (.....), für den BtL-Prozess (- - -) bzw. den BtL-Prozess mit H₂-Einbindung (—) mit unterschiedlichen spezifischen Kosten für H₂, Annahmen und Zahlenwerte in Tabelle A.1 und Tabelle A.2, Annahmen für die Erzeugung aus Erdöl (Erdölraffinerie mit $F_{m, \text{Erdöl}} = 15 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$) siehe Schaub et al. (2011): $\eta_{\text{chem}} = 0,9$, $I = 10 \cdot 10^9 \text{ €}$, Rohstoffpreise zur Orientierung (hervorgehoben): lig. Biomasse 2,5 - 7,5 € GJ⁻¹ (45 - 135 € t⁻¹, trocken) (Haarlemmer et al. 2014), Erdöl: 8 - 20 € GJ⁻¹ (50 - 120 € bbl⁻¹)

flüssiger KWSt sind gegenüber erdölstämmigen KWSt deutlich höher. Nach der vereinfachten Abschätzung können zukünftige BtL-Prozesse erst ab relativ hohen Erdölpreisen von etwa 120 € bbl⁻¹ und der Annahme, dass zukünftig eine entsprechende Steuer auf die Emission fossilen Kohlenstoffdioxids erhoben wird (z. B. 50 € t⁻¹), konkurrenzfähig sein. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Kosten für den Rohstoff Biomasse nicht deutlich steigen und die H₂-Kosten relativ niedrig sind. Der Vergleich der BtL-Prozesse mit und ohne H₂-Einbindung zeigt, dass die H₂-Einbindung aufgrund der höheren kohlenstoffspezifischen Ausbeute mit steigenden Biomassepreisen zunehmend attraktiver wird. Allerdings spielen die H₂-Kosten bei der H₂-Einbindung aufgrund des hohen H₂-Bedarfs eine entscheidende Rolle. Die H₂-Einbindung in den BtL-Prozess ist daher nur dann wirtschaftlich gegenüber dem Basisfall, wenn die Kosten für die H₂-Erzeugung und -Speicherung niedrig sind.

Die Kosten für die H₂-Speicherung, d.h. für Investition und Betrieb, lassen sich senken, wenn der Gesamtprozess flexibel betrieben werden kann. Dabei existieren verschiedene Betriebsweisen des Prozesses: (i) das $(H_2/CO)_{R, \text{ein}}$ -Verhältnis kann konstant auf $(H_2/CO)_{R, \text{ein}} = 2$ gehalten werden, indem die Synthesegaserzeugung die gleiche Flexibilität wie der Synthesereaktor aufweist, (ii) die Synthesegaserzeugung wird stationär betrieben und das $(H_2/CO)_{R, \text{ein}}$ -Verhältnis schwankt dementsprechend in gewissen Grenzen mit dem H₂-Angebot. Im ersten Fall ergeben sich die angestrebten Ausbeutesteigerungen durch die H₂-Einbindung. Im zweiten Fall kann CO aufgrund der teilweise unterstöchiometrischen Betriebsweise nicht vollständig umgesetzt werden. Diese Betriebsweise zielt daher auf die Einkopplung in den Strommarkt ab, indem zu Zeiten mit hohem Stromaufkommen die Ausbeute an synthetischen flüssigen KWSt

maximiert wird und zu Zeiten niedrigen Stromaufkommens das Synthesegas nur teilweise zu synthetischen flüssigen KWSt umgesetzt wird und das nicht umgesetzte Synthesegas verstromt wird. Ein weiterer Vorteil dieser Betriebsweise ist die höhere Selektivität zu langkettigen KWSt bei unterstöchiometrischen $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnissen.

Für die FT-Synthese sind Teillastlimitierungen bezüglich des maximal erreichbaren per-pass-CO-Umsatzes zu erwarten, da es ab bestimmten Umsätzen zur Desaktivierung des Katalysators kommt. Dadurch entfällt die Möglichkeit, die Katalysatormasse auf die maximale Katalysatorbelastung auszulegen, da ansonsten bei niedrigeren Katalysatorbelastungen (Teillast) der maximal zulässige per-pass-CO-Umsatz überschritten würde. Daher muss auf andere Flexibilisierungsoptionen zurückgegriffen werden: (i) Variation der Reaktortemperatur und (ii) Variation der Eduktrückführung. Bei einem konstanten $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis von zwei ergeben sich, selbst wenn man hohe Rückführungsverhältnisse zulässt, nur geringe Flexibilitätsgrade durch die Variation der Eduktrückführung, da die Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhöhung des CO-Partialdrucks vermindert wird. Durch die Variation der Reaktortemperatur können höhere Flexibilitätsgrade erreicht werden. Allerdings hängt auch die Produktverteilung von der Reaktortemperatur ab. Diese verschiebt sich mit höherer Reaktortemperatur zu den ungewünschten kurz-kettigen KWSt. Daher ist die Flexibilisierung bei konstantem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis begrenzt. Das benötigte H_2 -Speichervolumen ließe sich für das zugrundegelegte beispielhafte Windprofil und eine einfache Regelegung mit Windvorhersage bei konstantem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis um 20 % im Vergleich zum stationär betriebenen Synthesereaktor verkleinern. Wird ein variables $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis zugrunde gelegt, kann, ausgehend von einem Synthesegas am Vergaseraustritt mit $(H_2/CO) = 1$, durch moderate Variation der Eduktrückführung eine so hohe Flexibilität erreicht werden, dass das Speichervolumen für das gewählte Beispiel minimale Werte annimmt. In diesem Fall kann das benötigte H_2 -Speichervolumen um 80 % im Vergleich zum stationären Betrieb verkleinert werden.

Eine Schwierigkeit für den flexiblen Betrieb stellt auch die Kopplung der FT-Synthese mit der Synthesegaserzeugung dar. Eine Möglichkeit der Entkopplung von Synthesegaserzeugung, FT-Synthese und H_2 -Einbindung bietet die Ergänzung um eine CO-Konvertierung. Dadurch ist es möglich, die Synthesegaserzeugung stationär zu betreiben und gleichzeitig ein konstantes $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis einzustellen. Allerdings geht der Vorteil der Ausbeutesteigerung bei dieser Prozesskonfiguration teilweise verloren.

Vorgehensweise und Methoden

In Abbildung 8.3 ist die verwendete Versuchsanlage mit Laborsuspensionsreaktor abgebildet. Der Co-Referenzkatalysator liegt in Squalan (2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosan) suspendiert im Laborsuspensionsreaktor vor. Das Gas wird über einen Gasverteiler am Boden des Reaktors zugegeben. Durch einen Rührer wird die Rückvermischung des Reaktorinhalts sichergestellt und der Stofftransport derart verbessert, dass die Verbrauchs- und Bildungsgeschwindigkeiten durch die Reaktionskinetik limitiert sind.

Die Apparatur kann wahlweise auch mit einem Laborfestbettreaktor betrieben werden. In diesem liegt der Co-Referenzkatalysator mit SiC-Partikeln verdünnt als Schüttung vor.

Mit Hilfe der 3/2-Wege-Magnetventile (V1 und V2) kann computergesteuert zwischen den beiden Eintrittsleitungen hin- und hergeschaltet werden, sodass das Gas der einen Leitung in den

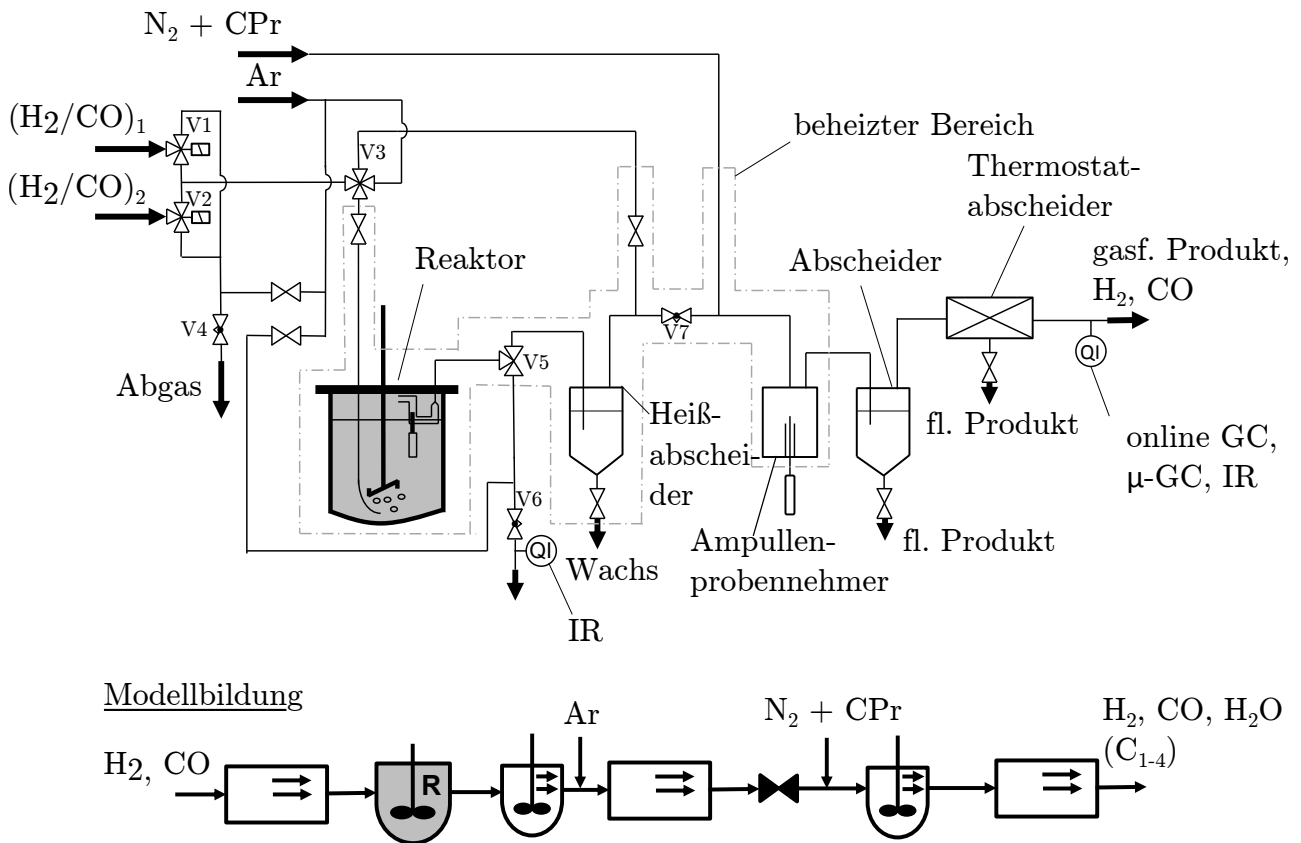


Abb. 8.3: Schematische Darstellung der verwendeten Laborapparatur mit ideal-rückvermischem Suspensionsreaktor und des entwickelten mathematischen Modells der Laborapparatur

Reaktor und das der anderen Leitung in das Abgas gelangt. Nachdem die erzeugten Wachse hinter dem Reaktor abgeschieden wurden, können Ampullenproben entnommen werden, die anschließend im offline-Gaschromatograph analysiert werden können und Aufschluss über die Produktverteilung (C_{1-21}) geben. Nach der weiteren Produktstabilisierung können die Permanentgase im μ -Gaschromatographen bzw. im online-Gaschromatographen analysiert werden. Mit Hilfe des IR-Sensors ist es möglich, kontinuierlich den CO -Gehalt des Produktgases zu messen.

Für die Versuchsapparatur mit Laborsuspensionsreaktor wurde ein mathematisches Modell entwickelt, welches das Verweilzeitverhalten der gesamten Apparatur und die Reaktion auf Basis eines formalkinetischen Ansatzes mit unter stationären Bedingungen ermittelten kinetischen Parametern abdeckt. Für den Laborfestbettreaktor wurde ein mathematisches Modell entwickelt, welches die Auswertung der reaktionstechnischen Untersuchungen zur Bestimmung kinetischer Parameter im integralen Betrieb ermöglicht.

Um die Flexibilität der FT-Synthese auch im technischen Maßstab untersuchen zu können, wurde ein mathematisches Modell eines technischen Blasensäulenreaktors zur Abbildung des instationären Betriebes entwickelt, welches die Gasphase als Großblasenkollektiv ohne Rückvermischung und den Katalysator und die Flüssigphase pseudohomogen als ideal-rückvermischte Suspension beschreibt.

Experimentelle Untersuchungen unter stationären Bedingungen

Die ermittelten kinetischen Parameter des Ansatzes nach Yates et al. (1991) können die gemessenen Geschwindigkeiten der CO-Verbrauchsreaktion im Laborsuspensionsreaktor und im Laborfestbettreaktor mit ausreichender Genauigkeit im Bereich moderater $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisse wiedergeben. An die im Laborfestbettreaktor ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten ist für hohe Werte von $(H_2/CO)_{R,ein}$ ($(H_2/CO)_{R,ein} = 4 - 12$) keine zufriedenstellende Anpassung der kinetischen Parameter des Ansatzes nach Yates et al. (1991) mehr möglich. Wird ein kinetischer Ansatz 1. Ordnung, der lediglich H_2 berücksichtigt, gewählt, lässt sich die Geschwindigkeitskonstante derart anpassen, dass die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten auch über den großen $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Bereich wiedergegeben werden können.

Eine einfache Abschätzung zeigt, dass oberhalb bestimmter $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisse, aufgrund der sich verändernden Produktverteilung hin zu kurzkettingen KWSt, keine vollständige Benetzung bzw. Füllung des Katalysators mit dem flüssigen Produkt mehr sichergestellt werden kann. Dies kann durch die Beeinflussung der Eduktkonzentrationen am Katalysator Auswirkungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. auf die inhibierende Wirkung des CO haben, weshalb der Ansatz nach Yates et al. (1991), bei dem von einer CO-Inhibierung ausgegangen wird, ab bestimmten (H_2/CO) -Verhältnissen nicht mehr zufriedenstellend zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeiten herangezogen werden kann. Dieser Sachverhalt könnte durch weitere reaktionstechnische Versuche im Laborsuspensionsreaktor bei hohen (H_2/CO) -Verhältnissen bzw. mit Suspensionsmitteln mit unterschiedlichen Löslichkeiten für H_2 und CO weitergehend untersucht werden.

Die Desaktivierung des Katalysators, d.h. die unter FT-Bedingungen irreversible Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit und gleichzeitige Erhöhung der CH_4 -Selektivität, korreliert mit dem „Oxidationspotential“ der Gasatmosphäre bzw. mit dem CO-Umsatz bei konstantem (H_2/CO) -Verhältnis. Aus den Versuchsergebnissen wurde $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 0,5$ als kritisches „Oxidationspotential“ abgeleitet, welches stets unterschritten werden muss, um eine rapide Desaktivierung des Katalysators zu verhindern. Diese Limitierung stellt neben dem stationären Betrieb auch eine Begrenzung für den instationären Betrieb dar. In dieser Arbeit konnte nicht der Nachweis erbracht werden, dass die Oxidation der aktiven Co-Phase für die Desaktivierung verantwortlich ist. Um den Desaktivierungsmechanismus aufzuklären zu können, ist eine weitergehende Charakterisierung des Katalysators notwendig, die idealerweise in-situ bei Variation der Reaktionsatmosphäre erfolgt.

Experimentelle Untersuchungen unter instationären Bedingungen

Mit Hilfe des mathematischen Modells der Laborapparatur, das sowohl das Verweilzeitverhalten der Laborapparatur als auch die chemische Reaktion beschreibt, können die durchgeführten Versuche mit sprunghafter Änderung der Eintrittsvariablen ($F_{V,ein}$, T_R und $(H_2/CO)_{R,ein}$) mit und ohne Reaktion beschrieben werden. Die Verwendung der unter stationären Bedingungen ermittelten kinetischen Parameter zur Beschreibung der CO-Verbrauchsgeschwindigkeit ist dabei ausreichend. Besonderes Augenmerk ist auf die möglichst genaue Implementierung der aufgenommenen Volumenstrom- und Druckverläufe in das mathematische Modell zu legen, da schon kleine Unterschiede zwischen den angenommenen und tatsächlichen Verläufen zu Abweichungen der berechneten von den gemessenen Stoffströmen führen können und dementsprechend als katalytischer Effekt fehlinterpretiert werden können.

Die periodischen Änderungen des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses ergänzen die Versuche mit sprungartiger Änderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses. Durch die periodische Änderung über einen langen Zeitraum lassen sich durch Mittelwertbildung der austretenden Stoffströme quantitative Aussagen zur Änderung der Katalysatoraktivität bzw. der Produktverteilung machen. Zudem ist es möglich die Ergebnisse der Versuche mit sprungartiger Änderung zu überprüfen, da für die Versuche mit periodischer Änderung das mathematische Modell der Laborapparatur nicht für die Auswertung herangezogen werden muss.

Abbildung 8.4 zeigt die normierten CO-Verbrauchs- bzw. CH_4 -Bildungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Periodendauer bei periodischer Variation des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses (moderat: links und extrem: rechts). Die periodischen Änderungen bei modera-

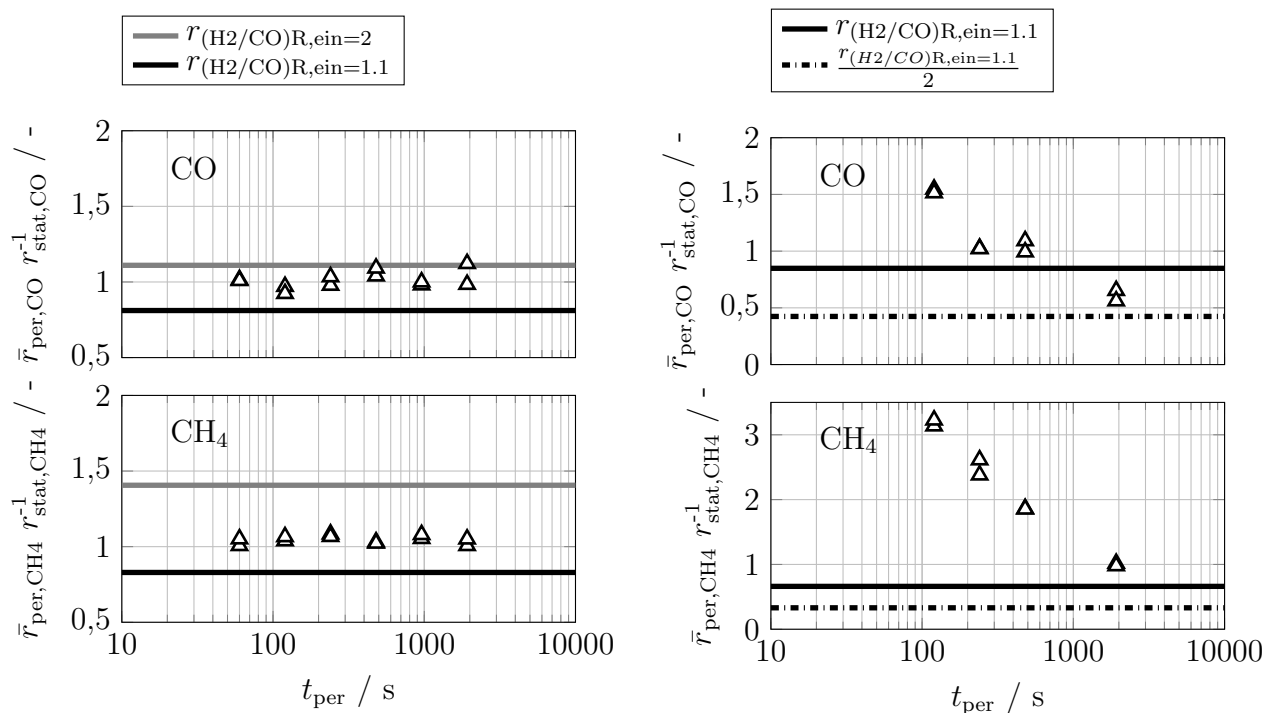


Abb. 8.4: Bezogene integrale CO-Verbrauchs- bzw. CH_4 -Bildungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Periodendauer bei moderater ($(H_2/CO)_{R,ein} = 1,1 \leftrightarrow 2$) (links) und extremer ($(H_2/CO)_{R,ein} = 1,1 \leftrightarrow \infty$) (rechts) periodischer Änderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses, Versuch im Festbettreaktor mit 1 g des Co-Referenzkatalysators, mit online-GC gemessen, $F_{V,aus,NTP} = 300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 210°C , $0,2 \text{ MPa}$

ten $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnissen spiegeln die Versuche mit sprungartiger Änderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses wider. Im Bereich moderater (H_2/CO) -Verhältnisse können die unter stationären Bedingungen ermittelten Verbrauchs- bzw. Bildungsgeschwindigkeiten auf die Versuche mit periodischer Änderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses übertragen werden. Des Weiteren deckt sich auch die erhaltene Produktverteilung mit der aus stationären Versuchen ermittelten Produktverteilung. Versuche mit extremer periodischer Änderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses haben dagegen Auswirkungen auf die Aktivität des Katalysators und die Produktverteilung, sodass sich ein Einfluss der gewählten Periodendauer auf die gemessenen Verbrauchs- bzw. Bildungsgeschwindigkeiten ergibt. Vermutlich lässt sich dies auf eine Einspeicherung von C-Spezies während der CO-reichen Phase und eine milde Redukti-

on des Katalysators während der H_2 -reichen Phase zurückführen. Hieraus leiten sich weitere Fragestellungen ab, die im Bezug auf ein tieferes Verständnis des Reaktions- bzw. Desaktivierungsmechanismus der FT-Synthese von Interesse sind: (i) In welcher Form wird der Kohlenstoff eingespeichert und (ii) wie verläuft die angenommene milde Reduktion?

Für den in dieser Arbeit untersuchten flexiblen Betrieb innerhalb der H_2 -Einbindung in den BtL-Prozess sind diese Katalysatorveränderungen nur im Falle einer Betriebsstörung von Belang, da derartige extreme Änderungen des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses im Normalbetrieb nicht vorgesehen sind. Zur Beschreibung der Katalysatoraktivität und Produktverteilung genügen im Bereich moderater Änderungen der Betriebsvariablen daher kinetische Parameter, die unter stationären Bedingungen ermittelt wurden. Für weitergehende Untersuchungen wird es von Interesse sein, im Einzelfall die Grenzen moderater Änderungen zu ermitteln.

Mathematische Modellierung des technischen Blasensäulenreaktors

Unter stationären Bedingungen zeigen die rechnerischen Untersuchungen des technischen Blasensäulenreaktors, dass die CO-Verbrauchsgeschwindigkeit wesentlich durch die Reaktionskinetik kontrolliert wird. Der Stofftransport hat dementsgegen keinen entscheidenden Einfluss auf die erzielbare CO-Verbrauchsgeschwindigkeit. Eine Erhöhung der Gasgeschwindigkeit führt demnach zu einer Verringerung des CO-Umsatzes und wird nicht durch den sich verbessernden Stofftransport kompensiert. Weiterhin ergibt sich aufgrund der als ideal angenommenen Rückvermischung in der Suspension und der angenommenen idealen Kolbenströmung der Gasphase eine Umkehrung der H_2O -Diffusionsrichtung innerhalb des Reaktors, die die Gasgeschwindigkeit und somit den Gasgehalt beeinflusst.

Sprungänderungen bzw. periodische Änderungen des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses zeigen, dass der Reaktor sich sehr schnell an die neuen Betriebsvariablen anpasst. In Abbildung 8.5 sind die Berechnungsergebnisse eines Sprunges der Eintrittsgasgeschwindigkeit und des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses dargestellt. Die Gas- und Flüssigphasenkonzentration passen sich sehr schnell den neuen Betriebsbedingungen an. Einzig die H_2O -Konzentrationen weisen aufgrund der relativ hohen H_2O -Löslichkeit bzw. Speicherkapazität der Suspension eine längere Anpassungszeit auf. Die Reaktortemperatur erreicht trotz der großen Wärmekapazität der Suspension sehr schnell den neuen stationären Zustand. Dies ist auf die sehr gute Wärmeabfuhr, d.h. auf den hohen Wärmeübergangskoeffizienten, des Blasensäulenreaktors zurückzuführen. Die Ergebnisse zeigen, dass der technische Blasensäulenreaktor insgesamt sehr flexibel auf sich ändernde Betriebsvariablen reagiert. Nachfolgende Prozessschritte müssen demnach ebenfalls flexibel auf die sich ändernde Gaszusammensetzung bzw. -temperatur reagieren können.

Hervorzuheben ist ein Effekt bei Änderung der Gasdichte, z.B. durch Änderung des (H_2/CO) -Verhältnisses. Die Blasenauftiegs geschwindigkeit nimmt mit steigender Gasdichte ab, weshalb sich je nach Änderungsrichtung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses ein blasenärmerer bzw. -reicherer Bereich ausbildet, der als Bereich mit niedrigem bzw. hohem Gasgehalt (in der Abbildung: Stoffstrom in der Gasphase) sichtbar wird und dessen Front mit der Geschwindigkeit des Blasenauftiegs durch den Reaktor wandert. Dabei ist die Blasenkoaleszenz nicht berücksichtigt, sodass das Modell des technischen Blasensäulenreaktors in nachfolgenden Arbeiten um ein Koaleszenzmodell erweitert werden sollte, um besonders das Herausbilden eines blasenreichen Bereiches bei der Änderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses besser beschreiben

zu können. Weiterer Forschungsbedarf ergibt sich im Hinblick auf die Flexibilisierungsoptionen wie Eduktrückführung und Reaktortemperaturvariation. Ein Modell des technischen Blasensäulenreaktors kann weiterhin in ein mathematisches Modell des Gesamtprozesses eingebettet werden, womit die Regelung der Eduktrückführung bzw. der Reaktortemperatur in Abhängigkeit der H_2 -Bereitstellung bzw. des geforderten CO-Gesamtumsatzes und der Produktverteilung bei Einhaltung des maximalen per-pass-CO-Umsatzes untersucht werden kann.

Kann die FT-Synthese innerhalb des BtL-Prozesses mit H_2 -Einbindung flexibel betrieben werden?

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen in der Laborapparatur und die Modellrechnungen zeigen insgesamt keine grundlegenden Limitierungen, die den flexiblen Betrieb der FT-Synthese bei moderater Variation der Betriebsvariablen ausschließen. Allerdings ergeben sich Limitierungen für den flexiblen Betrieb aus der Komplexität des Gesamtprozesses, dem beschränkten Flexibilisierungsgrad bei konstantem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis und der verfahrenstechnisch komplizierten Eduktrückführung bzw. -trennung bei variablem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis. Außerdem muss durch den flexiblen Betrieb ein Mehraufwand gegenüber der stationären Betriebsweise bezüglich der sicheren Prozessregelung bzw. -steuerung betrieben werden. Wegen der Sensitivität der Katalysatoraktivität und der Produktverteilung gegenüber Änderungen der Betriebsbedingungen bzw. -variablen (vor allem (H_2/CO) -Verhältnis, p_{H_2O} , T_R) erscheint die FT-Synthese als ein komplexer Anwendungsfall für eine Flexibilisierung. Die hier entwickelten Methoden können allerdings auf andere Prozesse bzw. Reaktionen zur Erzeugung synthetischer Energieträger angewendet werden, um deren Eignung für den flexiblen Betrieb zu untersuchen.

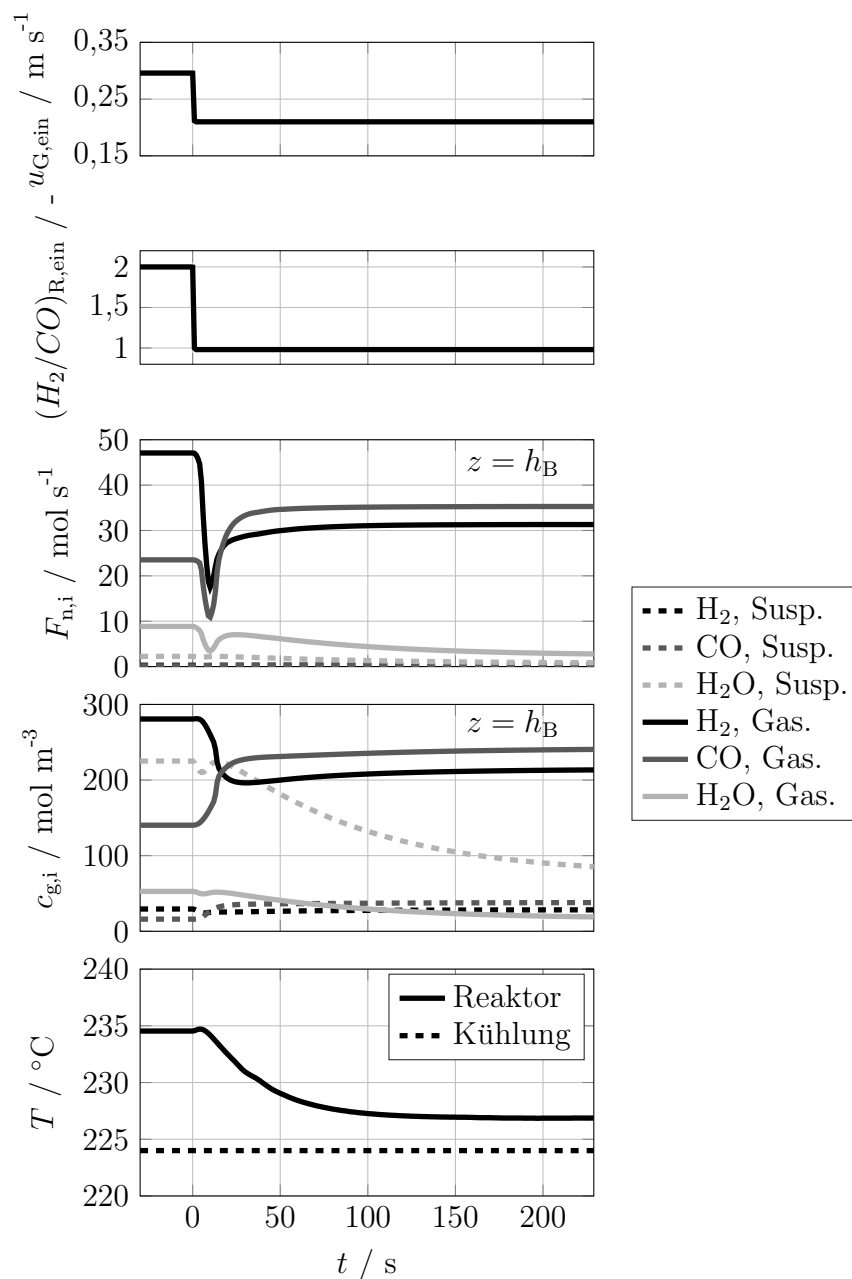


Abb. 8.5: Verlauf der H_2 , CO und CH_4 -Stoffströme bzw. Konzentrationen in der Gasphase und in der Suspension und der Reaktortemperatur über die Zeit für eine sprunghafte Änderung des $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R,ein}}$ -Verhältnisses und des Eintrittsvolumenstromes bei $t = 0$ s von Fall 1a zu Fall 2b* (siehe Tabelle 6.4)

9 Summary

In this summary the highlights of this thesis are presented. The conclusions are incorporated in the summary of the respective chapter. Finally, the central question of this thesis is addressed if or to what extent the Fischer-Tropsch synthesis (FT synthesis) can be operated dynamically in the context of the BtL process with H₂ integration.

Introduction

Given the expansion of fluctuating renewable energies (wind power and photovoltaics) in Germany and the attempt to reduce the emission of green house gases in the transport sector, alternative energy conversion processes are investigated. Currently, the research focus is on interconnecting the power sector with processes that produce synthetic chemical energy carriers utilizing hydrogen. A flow diagram of an exemplary process is shown in figure 9.1.

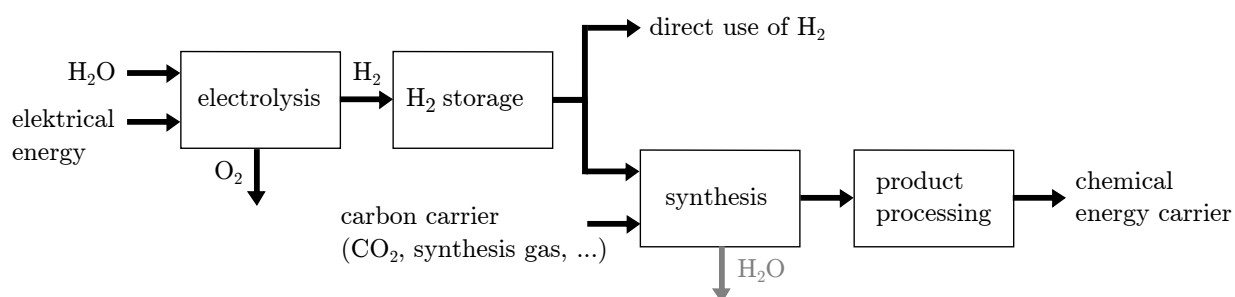


Figure 9.1: Flow diagram of the integration of hydrogen in the production of synthetic chemical energy carriers

Renewable hydrogen is produced via H₂O-electrolysis using electrical energy. Therefore, the produced H₂-flow also fluctuates over time and consequently has to be stored temporarily for most applications. It can be directly used as a chemical energy carrier. Alternatively, the hydrogen can be subjected to a subsequent synthesis step where it is converted with a carbon carrier (C-carrier) into other chemical energy carriers. In this thesis, the production of liquid hydrocarbons with a high volumetric energy density is discussed. In the presented BtL-process (BtL: Biomass-to-Liquid) a synthesis gas with a low (H_2/CO)-ratio is produced. The hydrogen from the electrolysis is added to the synthesis gas to adjust the necessary (H_2/CO)-ratio of two for the subsequent FT synthesis. The final liquid hydrocarbons can be used prospectively in sectors where the direct use of electrical energy is not possible (e.g. air traffic) or which can only be electrified with high effort.

Objectives and structure of the thesis

Experimental investigations and theoretical calculations are carried out in order to evaluate

in what extent the FT synthesis within a BtL process with H₂ integration can be operated dynamically. For this purpose, the flexibility of the FT synthesis is examined on different scales: (i) catalyst and lab-scale reactor, (ii) commercial bubble column reactor and (iii) BtL process with H₂ integration. The aim of the investigation is to explore the limits of a flexible operation.

Preliminary study: Integration of hydrogen from electrolysis in the BtL process

A preliminary study has been carried out in which the mass flows of the BtL process with and without H₂ integration at steady state conditions were calculated. Based on these results the product costs were estimated. Furthermore, a mathematical model to investigate the impact of a flexible operation of the FT synthesis on the BtL process was developed. With the mathematical model it is possible to calculate the required H₂ storage volume depending on the degree of flexibility of the FT reactor and the synthesis gas production unit. For this purpose data from a real wind farm has been used to calculate the fluctuation of the inlet H₂ flow. The target value of the pressure in the hydrogen storage is controlled by differently far-reaching wind forecasts.

The integration of H₂ increases the carbon yield in the produced liquid hydrocarbon (C₅₊) compared to a BtL process without H₂ integration (base case). The yield increase directly depends on the (H_2/CO) ratio in the synthesis gas after the gasification. The lower the (H_2/CO) ratio is the higher the yield increases. In table 9.1 the results for the carbon yield and the H₂ demand for the entrained flow gasification (EFG) are shown.

Table 9.1: Results of the mass balances of the BtL process with (w/) and without (w/o) H₂ integration and w/ and w/o the use of CO₂, EFG: entrained flow gasifier

gasification		carbon yield / %	H ₂ consumption per C ₅₊ prod. / kg kg ⁻¹
	w/ H ₂ int. w/ use of CO ₂	69	0.28
EFG	w/ H ₂ int. w/o use of CO ₂	57	0.23
	w/o H ₂ int. w/o use of CO ₂	32	-

Without the use of CO₂ the yield of liquid hydrocarbons can be increased from 32 % to 57 %. By using CO₂ which is a side-product in the process high carbon yields in the liquid product can be obtained (69 %). However, CO₂ has to be converted to CO in an endothermic reaction which requires temperature as high as 900 °C. Up to now there are no existing commercial reactors for this reaction.

These results suggest that the H₂ integration can be a future option to exploit the available land area more efficiently - with the constraint of sufficient available renewable electrical energy.

On the basis of the mass balances of the BtL process with and without H₂ integration, product costs can be estimated by means of the factor method. The calculated costs of liquid hydrocarbons from the BtL process can consequently be compared with hydrocarbons from a crude oil refinery. The results of the calculations are shown in figure 9.2.

As can be seen, the product costs of synthetic liquid hydrocarbons are significantly higher.

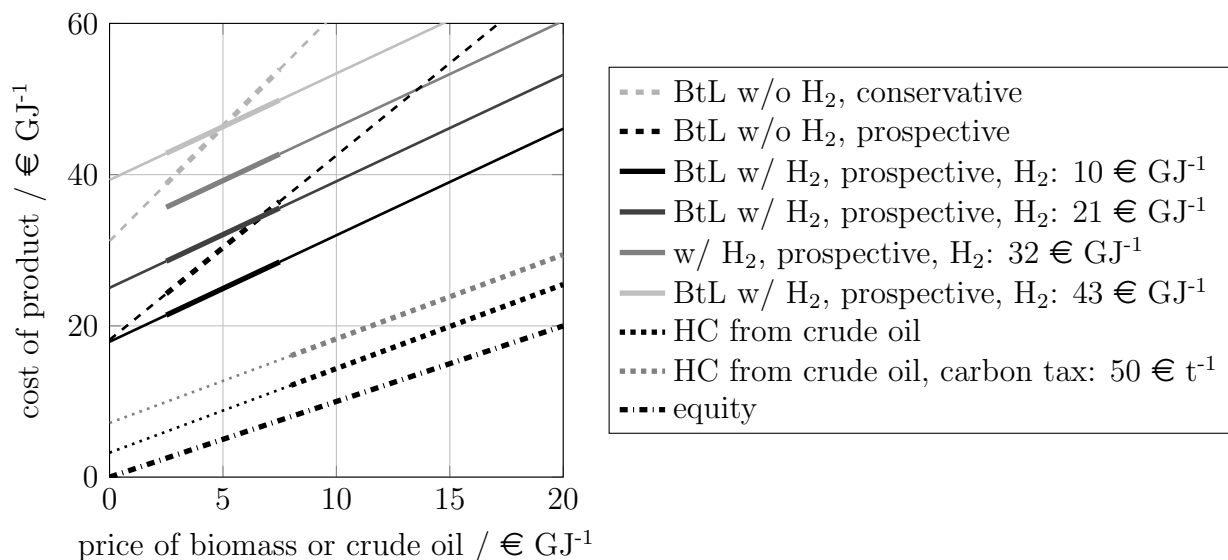


Figure 9.2: Specific product costs of liquid energy carriers from crude oil (.....), for the BtL process (---) and for the BtL process with H₂ integration (—) with different specific costs of H₂, assumptions and data used see tables A.1 and A.2, assumption for the production from crude oil see Schaub et al. (2011): $\eta_{\text{chem}} = 0,9$, $I = 10 \cdot 10^9$. €, prices of raw materials for orientation (highlighted): lig. biomass 2,5 - 7,5 € GJ⁻¹ (45 - 135 € t⁻¹, dry) (Haarlemmer et al. 2014), crude oil: 8 - 20 € GJ⁻¹ (50 - 120 € bbl⁻¹)

Considering the rather simple estimation method liquid hydrocarbons from prospective BtL processes can only be competitive against crude oil derived products if the crude oil price is high (≈ 120 € bbl⁻¹) and if there is a tax on fossil CO₂ emission (carbon tax, e.g. 50 € t⁻¹). This estimation is only valid, if the price of biomass is low. For the scenaria with H₂ integration, cheap hydrogen is required. In this scenaria, the BtL process with H₂ integration can be more attractive with increasing prices of biomass due to the higher carbon yield. However, since the H₂ demand is very high the production and storage costs of the intermediate hydrogen contribute significantly to the final costs of the synthetic liquid hydrocarbons. Consequently, the H₂ integration can only be economical compared to the base case if the costs of hydrogen production and storage are low.

The costs of H₂ storage, including the capital expenditures and the operating expenditures, can be reduced when the process is operated dynamically. Different modes of operation are possible: (i) the $(H_2/CO)_{R,\text{in}}$ ratio is constant at $(H_2/CO)_{R,\text{in}} = 2$, as the synthesis production unit exhibits the same flexibility as the FT synthesis, (ii) the synthesis production unit operates at steady-state conditions and the $(H_2/CO)_{R,\text{in}}$ ratio fluctuates within certain limits with the H₂ production. In the first scenario the highest increase of carbon yield is obtained. In the second scenario CO cannot be converted completely as the $(H_2/CO)_{R,\text{in}}$ ratio is understoichiometric. The major advantage of this mode of operation is the interconnection with the power sector. When the power supply is high (and electricity is cheap) the yield increase due to the H₂ integration is used but when the electricity production is low and the costs are consequently high the understoichiometric synthesis gas is only partly converted to synthetic liquid hydrocarbons and the remaining gas is converted into electricity. Another advantage of this mode of operation is the higher selectivity towards longchain hydrocarbons

at understoichiometric (H_2/CO) ratios.

The per-pass CO conversion of the FT synthesis is limited since the catalyst starts to deactivate at certain conversions. Therefore, the catalyst mass in the FT reactor cannot be chosen according to the maximum load and desired per-pass conversion since the maximum allowed per-pass conversion would be exceeded at lower loads. Thus, other flexibility options have to be taken into account: (i) variation of reactor temperature (ii) variation of recycle flow. For a constant $(H_2/CO)_{R,in}$ ratio of two only low degrees of flexibility can be reached if the recycle flow is varied even if very high recycle flow ratios are allowed. This is due to a decrease of reaction rate for increasing CO partial pressure. If the reactor temperature is allowed to be varied higher degrees of flexibility can be achieved. However, the product distribution is altered with reactor temperature. It shifts with increasing temperature to the undesired short-chain hydrocarbons. Therefore, the degree of flexibility is limited for a constant $(H_2/CO)_{R,in}$ ratio. For a constant $(H_2/CO)_{R,in}$ ratio the hydrogen storage capacity can be decreased by 20 % for unsteady state operation compared to steady-state operation considering the exemplary wind profile chosen. If the $(H_2/CO)_{R,in}$ ratio is allowed to change over time and the minimal (H_2/CO) ratio at the gasifier outlet is $(H_2/CO) = 1$, an flexibility degree of the reactor through moderate recycle flow variation is reached so that the hydrogen storage can be reduced by 80 % compared to steady-state operation. In this case the storage capacity is minimized and only depends on the wind profile and the control strategy chosen.

Procedure and methods

In figure 9.3 the lab-scale setup with the lab-scale slurry reactor is shown. The cobalt reference catalyst in the slurry reactor is suspended in squalane (2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosane). The synthesis gas is added through a gas sparger at the bottom of the reactor. A stirrer ensures the backmixing of the reactor's content and increases the mass transfer so that the consumption and formation rates are controlled by reaction kinetics.

The lab-scale slurry reactor can be replaced by a lab-scale fixed-bed reactor which is filled with the Co reference catalyst and SiC particles (for dilution purposes).

With the magnetic 3/2-way valves (V1 and V2) it can be switched computer-controlled between the two feed lines. The gas mixture from one feed line is fed into the reactor and the gas of the other feed line is vented. Behind the reactor the produced wax is separated in the wax trap. In the ampoule sampler, ampoules can be collected. They can be analyzed in the offline gaschromatograph to investigate the product distribution (C_{1-21}). After a further product stabilization, the permanent gases can be detected in the μ -gaschromatograph and in the online gaschromatograph. In the IR sensor (nondispersive infrared sensor) the continuous monitoring of the CO concentration is possible.

For the lab-scale setup with the slurry reactor a mathematical model was developed which describes the residence time distribution in the whole setup and the chemical reaction by a simple kinetic approach with kinetic parameters determined under steady-state conditions. A separate mathematical model was developed for the fixed-bed reactor to determine kinetic parameters for an integral operation.

Apart from that, a mathematical model of a technical bubble column reactor was developed

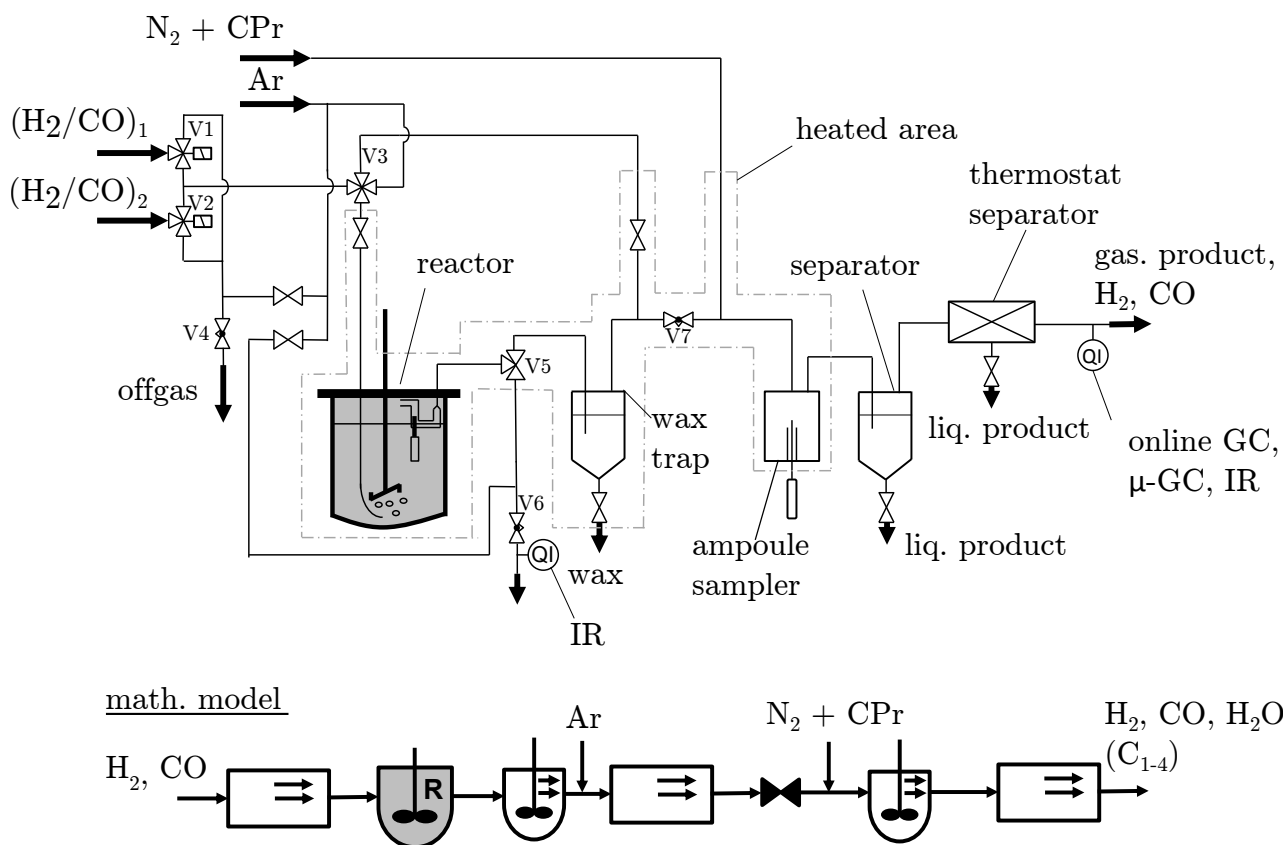


Figure 9.3: Schematic flow scheme of the lab-scale setup with the ideal backmixed slurry reactor and representation of the developed mathematical model of the lab-scale setup

to describe the unsteady-state behavior and to investigate the flexibility at industrial scale. In this mathematical model, the gas phase is assumed to consist only of large bubbles without any backmixing. The catalyst and the liquid phase are considered to be a pseudohomogenous phase which is ideally backmixed.

Experimental studies under steady-state conditions

Kinetic parameters for the kinetic approach of Yates et al. (1991) have been determined under steady-state conditions in the lab-scale slurry and fixed-bed reactor. For moderate $(H_2/CO)_{R,in}$ ratios ($(H_2/CO)_{R,in} < 4$) the reaction rates measured can be described with the kinetic parameters obtained. For higher $(H_2/CO)_{R,in}$ ratios the calculated reaction rates do not reflect the measured reaction rates satisfactorily. However, with a simple first order kinetic approach which only considers hydrogen a kinetic parameter can be found so that the measured reaction rates can be described with high accuracy.

A simple estimation shows that at certain $(H_2/CO)_{R,in}$ ratios the catalyst is no longer wetted completely and that the catalyst pores are only filled partially due to the shift of product distribution to short-chain hydrocarbons with increasing $(H_2/CO)_{R,in}$ ratio. Under these conditions the educt concentration on the catalyst surface may change and the inhibition effect of CO may be altered. This estimation can be used to explain why the kinetic approach of Yates et al. (1991) which considers CO inhibition deviates when describing the measured reaction rates for increasing $(H_2/CO)_{R,in}$ ratios. In potential future works this effect can

be investigated by carrying out kinetic experiments in the lab-scale slurry reactor at high $(H_2/CO)_{R,in}$ ratios or with suspending agents with different solubilities of H_2 and CO .

The deactivation of the catalyst, i.e. the irreversible loss in activity and increase in CH_4 selectivity, correlates with the “oxidation potential” of the gas atmosphere in the reactor and the CO per-pass conversion at a constant $(H_2/CO)_{R,in}$ ratio, respectively. From the experimental results a $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ -ratio of 0.5 was derived as critical “oxidation potential”. The actual value of $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ in the reactor has to be below the critical value to prevent the catalyst from a rapid deactivation which is a significant limitation for the steady-state but also for the unsteady-state operation. In this work the deactivation mechanism was not investigated any further. In future works a detailed in-situ characterization of the catalyst with varying reaction atmospheres is proposed to elucidate the deactivation mechanism and to verify the current understanding of oxidized Co particles being responsible for the deactivation.

Experimental studies under unsteady-state conditions

The results of the experiments with step changes of the inlet variables ($F_{v,in}$, T_R , $(H_2/CO)_{R,in}$) with and without chemical reaction can be explained by the developed mathematical model of the lab-scale setup. The results suggest that a determination of the kinetic parameters under steady-state conditions is sufficiently accurate to describe the measured CO consumption rates. It could be shown that the measured volumetric flow and pressure over time have to be implemented in the mathematical model as accurately as possible. Small differences between the implemented and actual values lead to significant deviations between the calculated and the measured molar flows. This issue can result in a misinterpretation of the deviations as a catalytic effect.

Experiments with periodic change of the $(H_2/CO)_{R,in}$ ratio complement the step change experiments. If the inlet parameters are periodically changed over a long period of time the mean values of the molar flows can be calculated and used to quantitatively describe the changes of catalyst activity and product distribution. Furthermore, it is possible to validate the results from the step change experiments, since no mathematical model is necessary to analyze the results of the periodic change experiments.

In figure 9.4 the normalized CO consumption and the CH_4 formation rates are shown as a function of period duration for moderate periodic changes of $(H_2/CO)_{R,in}$ ratio (left) and extreme changes of $(H_2/CO)_{R,in}$ ratio (right).

The results of the moderate periodic change experiments verify the results from step change experiments. For moderate $(H_2/CO)_{R,in}$ ratios the consumption and formation rates measured under steady-state conditions can be used to describe the experiments under unsteady-state conditions. Furthermore, the product distribution is not altered due to the periodic changing of inlet $(H_2/CO)_{R,in}$. However, periodic change experiments with extreme variation of $(H_2/CO)_{R,in}$ do affect the catalyst activity and the obtained product distribution. Consumption and formation rates become functions of the period duration. These results can be explained by a storage of carbon species during the CO rich phase and a mild reduction of the catalyst during the H_2 rich phase of the period. Two questions for future investigations arise which can help to arrive at a better understanding of the reaction and deactivation mechanism

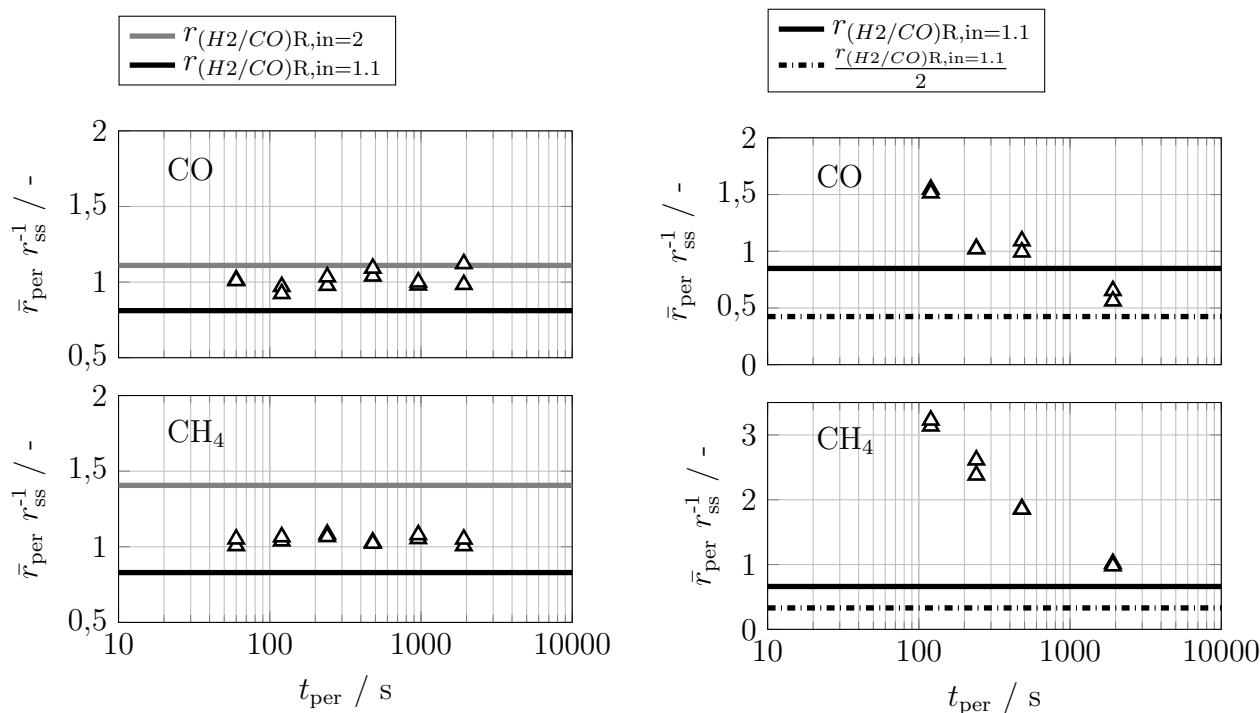


Figure 9.4: Normalized CO consumption and CH_4 formation rates as a function of period duration for moderate ($(H_2/CO)_{R,in} = 1,1 \leftrightarrow 2$) (left) and extreme ($(H_2/CO)_{R,in} = 1,1 \leftrightarrow \infty$) (right) periodic change of the $(H_2/CO)_{R,in}$ ratio, experiments in the fixed-bed reactor with 1 g of the Co reference catalyst, measure with online-GC, $F_{V,out,NTP} = 300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 210°C , 0.2 MPa

of the FT synthesis: (i) In what form is the carbon stored on the catalyst surface and (ii) how does the supposed mild reduction proceed?

The observed catalyst change for an extreme periodic change of $(H_2/CO)_{R,in}$ ratio is only of importance for the flexible operation of the BtL process in case of a disruption of operation. During normal operation these extreme changes of $(H_2/CO)_{R,in}$ ratio are not expected. Thus, the catalyst activity and the product distribution measured under steady-state operation are sufficient to describe the chemical reaction in the context of the BtL process with H_2 integration for moderate changes of operation variables. For further experiments it will be of interest to explore the limits of moderate changes.

Mathematical modeling of an industrial bubble column reactor

The results of the calculation with the mathematical model at steady-state conditions show that the CO consumption rate is controlled by the chemical reaction kinetics. In contrast, the influence of the mass transport is negligible. Thus, an increase of gas velocity leads to a decrease of CO conversion and is not compensated by the higher mass transport. In the reactor the direction of H_2O diffusion changes due to the backmixing behaviour in the gas (ideal plug flow) and in the suspension (ideally backmixed).

Results of step change and periodic change experiments of $(H_2/CO)_{R,in}$ ratio with the mathematical model show that the reactor adapts very rapidly to the new operation conditions (see figure 9.5).

The concentrations in the gas and liquid phase change rapidly when inlet concentration and volumetric flow change. Only the H_2O concentrations show a longer adaptation time due to the high H_2O solubility and store capacity of the suspension, respectively. The reactor temperature reaches steady-state values shortly after the inlet variation even with the high heat capacity of the suspension. This effect can be explained by the high heat transfer coefficient of the bubble column reactor. The results show that the bubble column reactor adapts very rapidly to changing inlet variables. Thus, subsequent process steps must respond equally flexible to changes in concentration and temperature.

If the $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R, in}}$ ratio is changed the gas density of the gas phase is also different. Thus, the bubble rise velocity is altered and depending on the direction of (H_2/CO) change a bubble richer (i.e. high gas holdup) or bubble leaner (i.e. low gas holdup) region develops and travels through the reactor with the speed of the bubble rise velocity. In figure 9.5 the bubble lean region becomes evident by the decrease of molar flow after the step change. In the context of the mathematical model, coalescence phenomena are not considered. Therefore, in future works a coalescence model could be implemented in the mathematical model so that the development of a bubble rich region can be explained more accurately.

Research demand remains on the field of flexibility options concerning the recycle and temperature variation. A mathematical model of the bubble column reactor can be implemented in a mathematical model of the BtL process to investigate the effect of control strategies to reach the required total CO conversion and product distribution with the constraint of the critical “oxidation potential”.

Is it possible to operate the FT synthesis dynamically in the context of the BtL process with H_2 -integration?

From the calculations with the mathematical model of the bubble column reactor and the experimental results from the investigations in the lab-scale reactors no severe limitations for the flexible operation can be derived. However, limitations of the flexible operation arise from the complexity of the overall process, from the low degree of flexibility resulting from a constant $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R, ein}}$ ratio and the highly complex recycle and separation step for a variable $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R, ein}}$ ratio. Furthermore, the flexible operation means additional effort compared to steady-state operation concerning a safe process control. Due to the sensitivity of the catalyst activity and the product distribution towards changes of operation conditions and variables ((H_2/CO) -ratio, $p_{\text{H}_2\text{O}}$, T_{R}) the FT reaction appears to be a complex case for flexible operation. However, the methods developed in this work can be used to investigate the possible flexible operation of other reactions and processes which produce synthetic energy carriers.

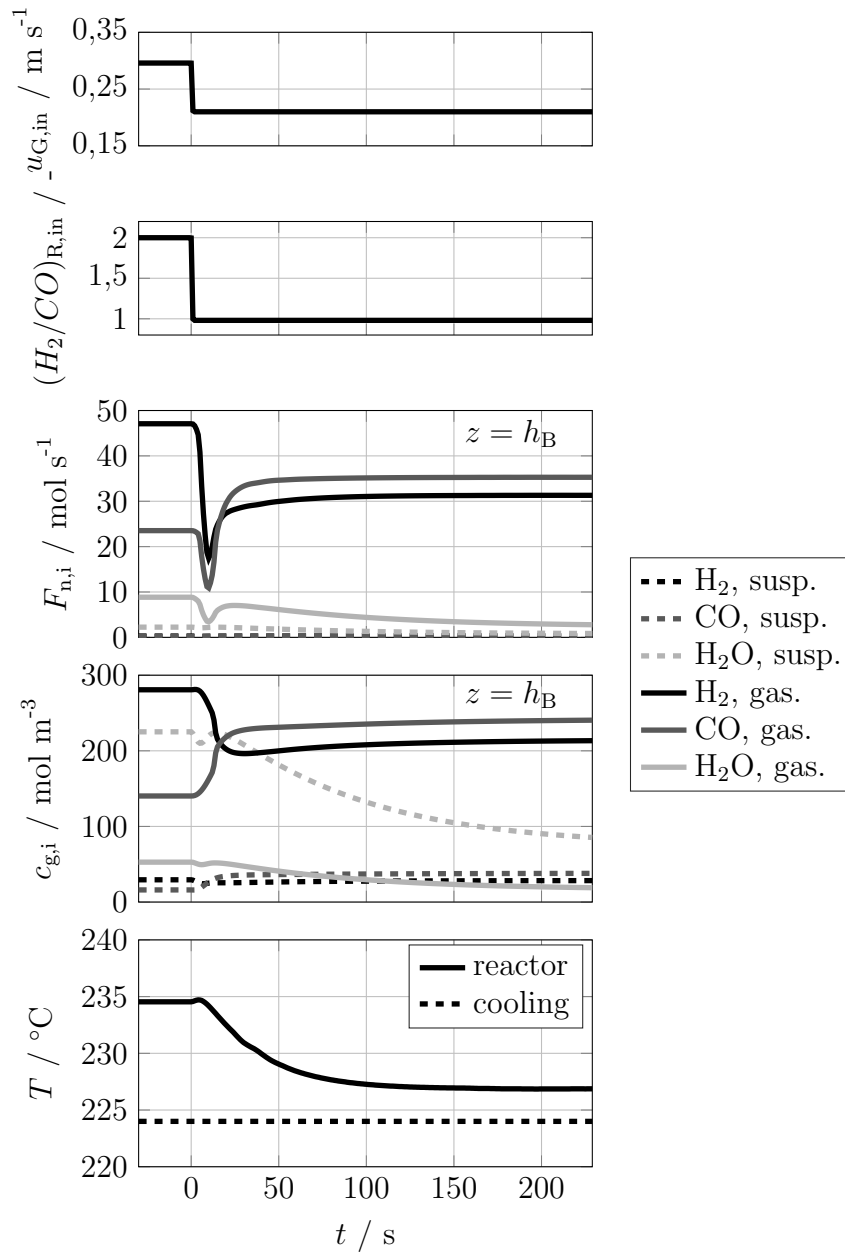


Figure 9.5: H_2 , CO and CH_4 molar flows and concentrations in the gas phase and in the suspension and reactor temperature over time for a step change of $(H_2/CO)_{R, \text{ein}}$ ratio and inlet volumetric flow at $t = 0$ s from case 1a to case 2b* (see table 6.4)

Literaturverzeichnis

- Abdoulmoumine, N.; Adhikari, S.; Kulkarni, A.; Chattanathan, S.: A review on biomass gasification syngas cleanup. In: *Applied Energy* 155 (2015), S. 294–307. ISSN: 0306-2619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.05.095. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030626191500728X>.
- Adesina, A. A.; Hudgins, R. R.; Silveston, P. L.: Feed composition modulation of hydrocarbon synthesis over a cobalt oxide catalyst. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 64.3 (1986), S. 447–454. ISSN: 1939-019X. DOI: 10.1002/cjce.5450640313. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.5450640313>.
- Adesina, A. A.; Hudgins, R. R.; Silveston, P. L.: Influence of concentration waves on the Fischer-Tropsch reaction. In: *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 50.4 (1991), S. 535–547. ISSN: 1097-4660. DOI: 10.1002/jctb.280500410. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.280500410>.
- Adesina, A. A.; Hudgins, R. R.; Silveston, P. L.: Fischer-Tropsch synthesis under periodic operation. In: *Catalysis Today* 25.2 (1995), S. 127–144. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/0920-5861(95)00103-M. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092058619500103M>.
- AG Energiebilanzen: *Stromerzeugung nach Energieträgern 1990 - 2016 (Stand 16.12.2016)*. 2016. URL: http://www.ag-energiebilanzen.de/#20161216_brd_stromerzeugung1990-2016 (besucht am 21.02.2017).
- Aicher, T.; Iglesias Gonzalez, M.; Schaub, G.; Götz, M.: Arbeitspaket 5: Power-to-Gas - Betrachtung des Gesamtsystems im Hinblick auf Dynamik und Prozessintegration. In: *Energie-Wasser-Praxis* 65.11 (2014), S. 51–55.
- Altmann, M.; Schmidt, P.; Wurster, R.; Zerta, M.; Zittel, W.: *Potential for Hydrogen as a Fuel for Transport in the Long Term (2020 - 2030): Full Background Report*. 2004. URL: http://www.europarl.europa.eu/stoa/webdav/shared/3_activities/energy_technology/hydrogen/ipts_fuel_en.pdf.
- Anderson, R. B.: „Kinetics and Reaction Mechanism of the Fischer-Tropsch Synthesis“. In: *Catalysis. Volume IV: Hydrocarbon Synthesis Hydrogenation and Cyclization*. Hrsg. von Emmett, P. Bd. 4. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1956.
- Anderson, R. B.: Thermodynamics of the hydrogenation of oxides of carbon. In: *The Journal of Physical Chemistry* 90.20 (1986), S. 4806–4810. DOI: 10.1021/j100411a019. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/j100411a019>.
- Anderson, R. B.; Shultz, J. F.; Hofer, L. J. E.; Storch, H. H.: *Physical Chemistry of the Fischer-Tropsch Synthesis*. Washington: United States Government Printing Office, 1959.
- Aracil Corma, R.: *Experimentelle Untersuchung der Fischer-Tropsch-Synthese im Suspensionsreaktor an einem Kobaltkatalysator*. Diplomarbeit. Karlsruhe: Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, KIT, 2013.

- Barnea, E.; Mizrahi, J.: A generalized approach to the fluid dynamics of particulate systems. In: *The Chemical Engineering Journal* 5.2 (1973), S. 171–189. ISSN: 0300-9467. DOI: 10.1016/0300-9467(73)80008-5. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0300946773800085>.
- Barshad, Y.; Gulari, E.: Modification of Product Distribution through Periodic Operation: Fischer-Tropsch Synthesis over Ru/Al₂O₃. In: *Chemical Engineering Communications* 43.1-3 (1986), S. 39–51. DOI: 10.1080/00986448608911321. URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00986448608911321>.
- Bartholomew, C. H.: Mechanisms of catalyst deactivation. In: *Applied Catalysis A: General* 212.1–2 (2001), S. 17–60. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X00008437>.
- Bartholomew, C. H.; Farrauto, R. J.: *Fundamentals of industrial catalytic processes*. 2. ed. Hoboken und NJ [u.a.]: Wiley, 2006. ISBN: 0-471-45713-2.
- Behkish, A.; Lemoine, R.; Oukaci, R.; Morsi, B. I.: Novel correlations for gas holdup in large-scale slurry bubble column reactors operating under elevated pressures and temperatures. In: *Chemical Engineering Journal* 115.3 (2006), S. 157–171. ISSN: 1385-8947. DOI: 10.1016/j.cej.2005.10.006. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894705003633>.
- Bennett, C. O.: „Experiments and Processes in the Transient Regime for Heterogeneous Catalysis“. In: *Advances in Catalysis*. Hrsg. von Haag, W. O.; Gates, B. C.; Knözinger, H. Bd. 44. Academic Press, 1999, S. 329–416. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60515-5. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360056408605155>.
- Berger, R. J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; Marin, G. B.; de Wilde, J.; Olea, M.; Chen, D.; Holmen, A.; Lietti, L.; Tronconi, E.; Schuurman, Y.: Dynamic methods for catalytic kinetics. In: *Applied Catalysis A: General* 342.1–2 (2008), S. 3–28. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.03.020. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X08001610>.
- Bertole, C. J.; Mims, C. A.; Kiss, G.: The Effect of Water on the Cobalt-Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis. In: *Journal of Catalysis* 210.1 (2002), S. 84–96. ISSN: 0021-9517. DOI: 10.1006/jcat.2002.3666. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951702936663>.
- Bezemer, G. L.; Bitter, J. H.; Kuipers, H. P. C. E.; Oosterbeek, H.; Holewijn, J. E.; Xu, X.; Kapteijn, F.; van Dillen, A. J.; Jong, K. P. de: Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. In: *Journal of the American Chemical Society* 128.12 (2006), S. 3956–3964. DOI: 10.1021/ja058282w. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja058282w>.
- Biloen, P.; Helle, J. N.; van den Berg, F. G. A.; Sachtler, W. M. H.: On the activity of Fischer-Tropsch and methanation catalysts: A study utilizing isotopic transients. In: *Journal of Catalysis* 81.2 (1983), S. 450–463. ISSN: 0021-9517. DOI: 10.1016/0021-9517(83)90183-5. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951783901835>.
- BMUB: *Klimaschutzplan 2050: Klimaschutzpolitische Grundsätze und Ziele der Bundesregierung*. 2016. URL: http://www.bmub.bund.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Klimaschutz/klimaschutzplan_2050_bf.pdf (besucht am 22.02.2017).

- Boreskov, G. K.; Matros, Y. Sh: Unsteady-State Performance of Heterogeneous Catalytic Reactions. In: *Catalysis Reviews* 25.4 (1983), S. 551–590. DOI: 10.1080/01614948308078056. URL: <http://dx.doi.org/10.1080/01614948308078056>.
- Borg, O.; Storsaeter, S.; Eri, S.; Wigum, H.; Rytter, E.; Holmen, A.: The Effect of Water on the Activity and Selectivity for γ -Alumina Supported Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts with Different Pore Sizes. In: *Catalysis Letters* 107.1 (2006), S. 95–102. ISSN: 1572-879X. DOI: 10.1007/s10562-005-9736-8. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-005-9736-8>.
- Brady, R. C.; Pettit, R.: Mechanism of the Fischer-Tropsch reaction. The chain propagation step. In: *Journal of the American Chemical Society* 103.5 (1981), S. 1287–1289. DOI: 10.1021/ja00395a081. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja00395a081>.
- Breejen, J. P. den; Radstake, P. B.; Bezemer, G. L.; Bitter, J. H.; Froseth, V.; Holmen, A.; Jong, K. P. de: On the Origin of the Cobalt Particle Size Effects in Fischer-Tropsch Catalysis. In: *Journal of the American Chemical Society* 131.20 (2009), S. 7197–7203. DOI: 10.1021/ja901006x. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ja901006x>.
- Bremaud, M.; Fongarland, P.; Anfray, J.; Jallais, S.; Schweich, D.; Khodakov, A. Y.: Influence of syngas composition on the transient behavior of a Fischer-Tropsch continuous slurry reactor. In: *Catalysis Today* 106.1–4 (2005), S. 137–142. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.07.126. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586105005055>.
- Bukur, D. B.: Some comments on models for Fischer-Tropsch reaction in slurry bubble column reactors. In: *Chemical Engineering Science* 38.3 (1983), S. 440–446. ISSN: 0009-2509. DOI: 10.1016/0009-2509(83)80161-4. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250983801614>.
- Bunimovich, G. A.; Vernikovskaya, n. V.; Strots, V. O.; Balzhinimaev, B. S.; Matros, Y. Sh: SO₂ oxidation in a reverse-flow reactor: Influence of a vanadium catalyst dynamic properties. In: *Chemical Engineering Science* 50.4 (1995), S. 565–580. ISSN: 0009-2509. DOI: 10.1016/0009-2509(94)00443-U. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000925099400443U>.
- Caldwell, L.; van Vuuren, D. S.: On the formation and composition of the liquid phase in Fischer-Tropsch reactors. In: *Chemical Engineering Science* 41.1 (1986), S. 89–96. ISSN: 0009-2509. DOI: 10.1016/0009-2509(86)85201-0. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250986852010>.
- Carmo, M.; Fritz, D. L.; Mergel, J.; Stolten, D.: A comprehensive review on PEM water electrolysis. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 38.12 (2013), S. 4901–4934. ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.151. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913002607>.
- Chakrabarti, D.; Prasad, V.; de Klerk, A.: „Mechanism of the Fischer-Tropsch Process“. In: *Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis*. Hrsg. von Burtron, D. H.; Ocelli, M. L. CRC Press, 2016, S. 183–222. ISBN: 978-1-4665-5529-7. DOI: 10.1201/b19455-12. URL: <http://dx.doi.org/10.1201/b19455-12>.
- Chappelow, C. C.; Prausnitz, J. M.: Solubilities of gases in high-boiling hydrocarbon solvents. In: *AIChE Journal* 20.6 (1974), S. 1097–1104. ISSN: 1547-5905. DOI: 10.1002/aic.690200606. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690200606>.

- Chen, J. G.; Xiang, H. W.; Gao, H. Y.; Sun, Y. H.: Study on Deactivation of Co/ZrO₂/SiO₂ Catalyst For Fischer-Tropsch Synthesis. In: *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 73.1 (2001), S. 169–177. ISSN: 1588-2837. DOI: 10.1023/A:1013909912990. URL: <http://dx.doi.org/10.1023/A:1013909912990>.
- Chilekar, V. P.: *Hydrodynamics and mass transfer in slurry bubble columns: scale and pressure effects*. Dissertation. Eindhoven: TU Eindhoven, 2007. DOI: 10.6100/IR627023. URL: <https://pure.tue.nl/ws/files/2875811/200710957.pdf>.
- Claeys, M.: *Selektivität, Elementarschritte und kinetische Modellierung bei der Fischer-Tropsch-Synthese*. Dissertation. Karlsruhe: Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe, 1997.
- Claeys, M.; van Steen, E.: „Chapter 8 - Basic studies“. In: *Fischer-Tropsch Technology*. Hrsg. von Steynberg, A. P.; Dry, M. E. Bd. 152. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, 2004, S. 601–680. DOI: 10.1016/S0167-2991(04)80465-8. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299104804658>.
- Claeys, M.; Dry, M. E.; van Steen, E.; van Berge, R. J.; Booyens, S.; Crous, R.; van Helden, P.; Labuschagne, L.; Moodley, D. J.; Saib, A. M.: Impact of Process Conditions on the Sintering Behavior of an Alumina-Supported Cobalt Fischer-Tropsch Catalyst Studied with an in Situ Magnetometer. In: *ACS Catalysis* 5.2 (2015), S. 841–852. DOI: 10.1021/cs501810y. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/cs501810y>.
- Dalai, A. K.; Davis, B. H.: Fischer-Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts. In: *Applied Catalysis A: General* 348.1 (2008), S. 1–15. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.06.021. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X08003803>.
- Das, T. K.; Conner, W. A.; Li, J.; Jacobs, G.; Dry, M. E.; Davis, B. H.: Fischer-Tropsch Synthesis: Kinetics and Effect of Water for a Co/SiO₂ Catalyst. In: *Energy & Fuels* 19.4 (2005), S. 1430–1439. DOI: 10.1021/ef049869j. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ef049869j>.
- Dautzenberg, F. M.; Helle, J. N.; van Santen, R. A.; Verbeek, H.: Pulse-technique analysis of the kinetics of the Fischer-Tropsch reaction. In: *Journal of Catalysis* 50.1 (1977), S. 8–14. ISSN: 0021-9517. DOI: 10.1016/0021-9517(77)90003-3. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951777900033>.
- de Klerk, A.: „Fischer-Tropsch Process“. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Inc, 2000. ISBN: 9780471238966. DOI: 10.1002/0471238961.fiscdekl.a01. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/0471238961.fiscdekl.a01>.
- de Klerk, A.: Fischer-Tropsch fuels refinery design. In: *Energy & Environmental Science* 4.4 (2011), S. 1177–1205.
- de Klerk, A.: *Fischer-Tropsch Refining*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. ISBN: 9783527635603.
- de Swart, J. W. A.: *Scale up of a Fischer-Tropsch Slurry Reactor*. Dissertation. Amsterdam: Universiteit van Amsterdam, 1996.
- de Swart, J. W. A.; van Vliet, R. E.; Krishna, R.: Size, structure and dynamics of “large” bubbles in a two-dimensional slurry bubble column. In: *Chemical Engineering Science* 51.20 (1996), S. 4619–4629. ISSN: 0009-2509. DOI: 10.1016/0009-2509(96)00265-5. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250996002655>.

- de Swart, J. W. A.; Krishna, R.: Simulation of the transient and steady state behaviour of a bubble column slurry reactor for Fischer-Tropsch synthesis. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 41.1 (2002), S. 35–47. ISSN: 0255-2701. DOI: 10.1016/S0255-2701(00)00159-8. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270100001598>.
- Deckwer, W. D.: On the Mechanism of Heat Transfer in Bubble Column Reactors. In: *Chemical Engineering Science* 35 (1980), S. 1341–1346.
- Deckwer, W. D.: *Reaktionstechnik in Blasensäulen*. 1. Aufl. Grundlagen der chemischen Technik. Frankfurt am Main: Salle, 1985. ISBN: 3-7935-5540-2.
- Deckwer, W. D.; Louisi, Y.; Zaidi, A.; Ralek, M.: Hydrodynamic Properties of the Fischer-Tropsch Slurry Process. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 19.4 (1980), S. 699–708. DOI: 10.1021/i260076a032. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/i260076a032>.
- Deckwer, W. D.; Serpemen, Y.; Ralek, M.; Schmidt, B.: On the relevance of mass transfer limitations in the Fischer-Tropsch slurry process. In: *Chemical Engineering Science* 36.4 (1981), S. 773–774. ISSN: 0009-2509. DOI: 10.1016/0009-2509(81)85092-0. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250981850920>.
- Deckwer, W. D.; Serpemen, Y.; Ralek, M.; Schmidt, B.: Modeling the Fischer-Tropsch synthesis in the slurry phase. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 21.2 (1982), S. 231–241. DOI: 10.1021/i200017a006. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/i200017a006>.
- Deckwer, W. D.; Serpemen, Y.; Ralek, M.; Schmidt, B.: Modeling the Fischer-Tropsch synthesis in the slurry phase. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 21.2 (1982), S. 231–241. DOI: 10.1021/i200017a006. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/i200017a006>.
- Dittmeyer, R.; Emig, G.: „Simultaneous Heat and Mass Transfer and Chemical Reaction“. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. ISBN: 9783527610044. DOI: 10.1002/9783527610044.hetcat0094. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0094>.
- Douglas, J. M.: Periodic Reactor Operation. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 6.1 (1967), S. 43–48. DOI: 10.1021/i260021a008. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/i260021a008>.
- Dry, M. E.: The Fischer-Tropsch process: 1950–2000. In: *Catalysis Today* 71.3–4 (2002), S. 227–241. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00453-9. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586101004539>.
- Dun, J.-W.; Gulari, E.: Rate and selectivity modification in fischer-Tropsch synthesis over charcoal supported molybdenum by forced concentration cycling. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 64.2 (1986), S. 260–266. ISSN: 1939-019X. DOI: 10.1002/cjce.5450640215. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.5450640215>.
- Edzang, R.: *Kobalt-basierte Fischer-Tropsch Synthese und CO-Konvertierung für CO-reiche Synthesegase*. Dissertation. Karlsruhe: Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, KIT, 2015.
- Ellenberger, J.; Krishna, R.: A unified approach to the scale-up of gas-solid fluidized bed and gas-liquid bubble column reactors. In: *Chemical Engineering Science* 49.24 (1994),

- S. 5391–5411. ISSN: 0009-2509. DOI: 10.1016/0009-2509(94)00274-6. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250994002746>.
- Espinoza, R. L.; Steynberg, A. P.; Jager, B.; Vosloo, A. C.: Low temperature Fischer-Tropsch synthesis from a Sasol perspective. In: *Applied Catalysis A: General* 186.1–2 (1999), S. 13–26. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00161-1. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X99001611>.
- EU: *Pariser Übereinkommen*. 2017. URL: https://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/paris_de (besucht am 23.02.2017).
- Feimer, J. L.; Silveston, P. L.; Hudgins, R. R.: Influence of forced cycling on the Fischer-Tropsch synthesis. Part I. Response to feed concentration step-changes. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 62.2 (1984), S. 241–248. ISSN: 1939-019X. DOI: 10.1002/cjce.5450620212. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.5450620212>.
- Feimer, J. L.; Silveston, P. L.; Hudgins, R. R.: Influence of forced cycling on the Fischer-Tropsch synthesis: Part II. Response to feed concentration square-waves. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 63.1 (1985), S. 86–92. ISSN: 1939-019X. DOI: 10.1002/cjce.5450630114. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.5450630114>.
- Felgenhauer, M.; Hamacher, T.: State-of-the-art of commercial electrolyzers and on-site hydrogen generation for logistic vehicles in South Carolina. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 40.5 (2015), S. 2084–2090. ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.043. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914034193>.
- Fischer, F.; Tropsch, H.: Über die Herstellung synthetischer Ölgemische (Synthol) durch Aufbau aus Kohlenoxyd und Wasserstoff. In: *Brennstoff-Chemie* 4 (1923), S. 276–285.
- Fischer, F.; Tropsch, H.: Die Erdölsynthese bei gewöhnlichem Druck aus den Vergangsprodukten der Kohlen. In: *Brennstoff-Chemie* 7 (1926), S. 97–116.
- Fischer, F.; Meyer, K.: Über die Verwendbarkeit von Nickelkatalysatoren für die Benzinsynthese. In: *Brennstoff-Chem* 12.225 (1931), S. 534.
- Fischer, F.; Pichler, H. In: *Brennstoff-Chemie* 17 (1936), S. 61.
- Fischer, N.; van Steen, E.; Claeys, M.: Structure sensitivity of the Fischer-Tropsch activity and selectivity on alumina supported cobalt catalysts. In: *Journal of Catalysis* 299 (2013), S. 67–80. ISSN: 0021-9517. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.11.013. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951712003648>.
- Fischer, N.; Clapham, B.; Feltes, T.; van Steen, E.; Claeys, M.: Size-Dependent Phase Transformation of Catalytically Active Nanoparticles Captured In Situ. In: *Angewandte Chemie International Edition* 53.5 (2014), S. 1342–1345. ISSN: 1521-3773. DOI: 10.1002/anie.201306899. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201306899>.
- Frohning, C. D.; Kölbl, H.; Ralek, M.; Rottig, W.; Schnur, W.; Schulz, H.: „Fischer-Tropsch Synthesis“. In: *Chemierohstoffe aus Kohle*. Hrsg. von Falbe, J. Stuttgart: Thieme, 1977.
- Gabrielsson, P.; Pedersen, H. G.: „Flue Gases from Stationary Sources“. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. ISBN: 9783527610044. DOI: 10.1002/9783527610044.hetcat0121. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0121>.
- Gegenheimer, J.: *Untersuchungen der Fischer-Tropsch-Synthese im Festbettreaktor unter stationären und instationären Bedingungen*. Diplomarbeit. Karlsruhe: Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, KIT, 2015.

- Götz, M.; Lefebvre, J.; Mörs, F.; Koch, A. M. D.; Graf, F.; Bajohr, S.; Reimert, R.; Kolb, T.: Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. In: *Renewable Energy* 85 (2016), S. 1371–1390. ISSN: 0960-1481. DOI: 10.1016/j.renene.2015.07.066. URL: [//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148115301610](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148115301610).
- Götz, Manuel: *Methanisierung im Dreiphasen-Reaktor*. Dissertation. Karlsruhe: Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, KIT, 2014. URL: <http://digbib.ubka.uni-karlsruhe.de/volltexte/1000044909>.
- Green, D. W.; Perry, R. H., Hrsg.: *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 8. Aufl. New York: McGraw-Hill, 2008.
- Guettel, R.; Kunz, U.; Turek, T.: Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis. In: *Chemical Engineering & Technology* 31.5 (2008), S. 746–754. ISSN: 1521-4125. DOI: 10.1002/ceat.200800023. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.200800023>.
- Guth, A.: *Kostenschätzung in früher Projektierungsphase für Biomass-to-Liquid (BtL)-Verfahren mit H₂-Einbindung aus erneuerbarer Elektrizität*. Masterarbeit. Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, KIT, 2014.
- Haarlemmer, G.; Boissonnet, G.; Peduzzi, E.; Setier, P.-A.: Investment and production costs of synthetic fuels - A literature survey. In: *Energy* 66 (2014), S. 667–676. ISSN: 0360-5442. DOI: 10.1016/j.energy.2014.01.093. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544214001157>.
- Hacker, B.; Gesikiewicz, P.; Smolinka, T.: Arbeitspaket 1b: Systemoptimierung und Betriebsführung der PEM-Elektrolyse. In: *Energie-Wasser-Praxis* 65.11 (2014), S. 37–40.
- Hammer, H.: *Zur Reaktionstechnik von Blasensäulen-Reaktoren mit suspendiertem Katalysator*. Habilitation. Berlin: Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften, Technische Universität Berlin, 1968.
- Häussinger, P.; Lohmüller, R.; Watson, A. M.: „Hydrogen, 2. Production“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. ISBN: 9783527306732. DOI: 10.1002/14356007.o13_o03. URL: http://dx.doi.org/10.1002/14356007.o13_o03.
- Henning, H. M.; Palzer, A.: *Was kostet die Energiewende: Wege zur Transformation des deutschen Energiesystems bis 2050*. Freiburg, 2015. URL: [https://www.fraunhofer.de/content/dam/zv/de/Forschungsfelder/Energie-Rohstoffe/Fraunhofer-ISE_Transformation-Energiesystem-Deutschland_final_19_11%20\(1\).pdf](https://www.fraunhofer.de/content/dam/zv/de/Forschungsfelder/Energie-Rohstoffe/Fraunhofer-ISE_Transformation-Energiesystem-Deutschland_final_19_11%20(1).pdf).
- Henrich, E.; Dahmen, N.; Dinjus, E.: Cost estimate for biosynfuel production via biosyncrude gasification. In: *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 3.1 (2009), S. 28–41. ISSN: 1932-1031. DOI: 10.1002/bbb.126. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/bbb.126>.
- Hiller, H.; Reimert, R.; Marschner, F.; Renner, H. J.; Boll, W.; Supp, E.; Brejc, M.; Lieber, W.; Schaub, G.; Hochgesand, G.; Higman, C.; Kalteier, P.; Müller, W. D.; Kriebel, M.; Schlichting, H.; Tanz, H.; Stöner, H. M.; Klein, H.; Hildebrand, W.; Gronemann, V.; Zwiefelhofer, U.; Albrecht, J.; Cowper, C. J.; Driesen, H. E.: „Gas Production“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. ISBN: 9783527306732. DOI: 10.1002/14356007.a12_169.pub2. URL: http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a12_169.pub2.
- Hinrichsen, K.-O.: „Transient Catalytic Studies“. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. ISBN: 9783527610044. DOI: 10.1002/

- 9783527610044.hetcat0082. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0082>.
- Icha, P.; Kuhs, G.: *CLIMATE CHANGE 26 /2016: Entwicklung der spezifischen Kohlendioxid-Emissionen des deutschen Strommix in den Jahren 1990 bis 2015*. Hrsg. von Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau, 2016. URL: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/climate_change_26_2016_entwicklung_der_spezifischen_kohlendioxid-emissionen_des_deutschen_strommix.pdf.
- Iglesia, E.: Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. In: *Applied Catalysis A: General* 161.1 (1997), S. 59–78. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/S0926-860X(97)00186-5. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X97001865>.
- Iglesia, E.; Soled, S. L.; Fiato, R. A.: Fischer-Tropsch synthesis on cobalt and ruthenium. Metal dispersion and support effects on reaction rate and selectivity. In: *Journal of Catalysis* 137.1 (1992), S. 212–224. ISSN: 0021-9517. DOI: 10.1016/0021-9517(92)90150-G. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002195179290150G>.
- Iglesia, E.; Reyes, S. C.; Madon, R. J.; Soled, S. L.: Selectivity Control and Catalyst Design in the Fischer-Tropsch Synthesis: Sites, Pellets, and Reactors. In: *Advances in Catalysis* 39 (1993), S. 221–302. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60579-9. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360056408605799>.
- Iglesias Gonzalez, M.: *Gaseous Hydrocarbon Synfuels from H₂/CO₂ based on Renewable Electricity - Kinetics, Selectivity and Fundamentals of Fixed-Bed Reactor Design for Flexible Operation*. Dissertation. Karlsruhe: Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, KIT, 2015.
- Inga, J. R.; Morsi, B. I.: A Novel Approach for the Assessment of the Rate-Limiting Step in Fischer-Tropsch Slurry Process. In: *Energy & Fuels* 10.3 (1996), S. 566–572. DOI: 10.1021/ef950198m. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ef950198m>.
- Ingham, J.; Dunn, I. J.; Heinzle, E.; Prenosil, J. E.; Snape, J. B.: *Chemical Engineering Dynamics: An Introduction to Modelling and Computer Simulation*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2007. ISBN: 978-3-527-31678-6.
- Ivanov, A. A.; Balzhinimaev, B. S.: New data on kinetics and reaction mechanism for SO₂ oxidation over vanadium catalysts. In: *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 35.1-2 (1987), S. 413–424. ISSN: 1588-2837.
- Jacobs, G.; Patterson, P. M.; Zhang, Y.; Das, T. K.; Li, J.; Davis, B. H.: Fischer-Tropsch synthesis: deactivation of noble metal-promoted Co/Al₂O₃ catalysts. In: *Applied Catalysis A: General* 233.1–2 (2002), S. 215–226. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00147-3. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X02001473>.
- Jager, B.; Espinoza, R. L.: Recent Advances in C1 Chemistry Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis. In: *Catalysis Today* 23.1 (1995), S. 17–28. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/0920-5861(94)00136-P. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092058619400136P>.
- Kaiser, P.; Unde, R. B.; Kern, C.; Jess, A.: Production of Liquid Hydrocarbons with CO₂ as Carbon Source based on Reverse Water-Gas Shift and Fischer-Tropsch Synthesis. In: *Chemie Ingenieur Technik* 85.4 (2013), S. 489–499. ISSN: 1522-2640. DOI: 10.1002/cite.201200179. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/cite.201200179>.

- Kalverkamp, N.: *Herstellung und Test eines kobaltbasierten Fischer-Tropsch-Katalysators*. Bachelorarbeit. Karlsruhe: Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, KIT, 2014.
- Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.: „Laboratory Catalytic Reactors: Aspects of Catalyst Testing“. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. ISBN: 9783527610044. DOI: 10.1002/9783527610044.hetcat0108. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0108>.
- Kiss, G.; Kliever, C. E.; DeMartin, G. J.; Culross, C. C.; Baumgartner, J. E.: Hydrothermal deactivation of silica-supported cobalt catalysts in Fischer-Tropsch synthesis. In: *Journal of Catalysis* 217.1 (2003), S. 127–140. ISSN: 0021-9517. DOI: 10.1016/S0021-9517(03)00054-X. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002195170300054X>.
- Kolb, T.; Eberhard, M., Dahmen, N.; Leibold, H.; Neuberger, M.; Sauer, J.; Seifert, H.; Zimmerlin, B.: „BtL - The biooil process at KIT“. In: *DGMK International Conference 'New Technologies and Alternative Feedstocks in Petrochemistry and Refining'*. Hrsg. von DGMK. Hamburg, 2013, S. 81. ISBN: 978-3-941721-32-6. URL: http://www.dgmk.de/petrochemistry/abstracts/_content21/Kolb.pdf.
- Kölbl, H.; Ralek, M.: The Fischer-Tropsch Synthesis in the Liquid Phase. In: *Catalysis Reviews* 21.2 (1980), S. 225–274. DOI: 10.1080/03602458008067534. URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03602458008067534>.
- Kreuter, W.; Hofmann, H.: Electrolysis: The important energy transformer in a world of sustainable energy. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 23.8 (1998), S. 661–666. ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/S0360-3199(97)00109-2. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319997001092>.
- Krishna, R.: A Scale-up Strategy for a Commercial Scale Bubble Column Slurry Reactor for Fischer-Tropsch Synthesis. In: *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* 55.4 (2000), S. 359–393. DOI: 10.2516/ogst:2000026. URL: <http://dx.doi.org/10.2516/ogst:2000026>.
- Krishna, R.; Ellenberger, J.: Gas holdup in bubble column reactors operating in the churn-turbulent flow regime. In: *AIChE Journal* 42.9 (1996), S. 2627–2634. ISSN: 1547-5905. DOI: 10.1002/aic.690420923. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690420923>.
- Krishna, R.; Sie, S. T.: Design and scale-up of the Fischer-Tropsch bubble column slurry reactor. In: *Fuel Processing Technology* 64.1–3 (2000), S. 73–105. ISSN: 0378-3820. DOI: 10.1016/S0378-3820(99)00128-9. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382099001289>.
- Krishnamoorthy, S.; Tu, M.; Ojeda, M. P.; Pinna, D.; Iglesia, E.: An Investigation of the Effects of Water on Rate and Selectivity for the Fischer-Tropsch Synthesis on Cobalt-Based Catalysts. In: *Journal of Catalysis* 211.2 (2002), S. 422–433. ISSN: 0021-9517. DOI: 10.1006/jcat.2002.3749. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951702937498>.
- Kuipers E. W.; Vinkenburg, I. H.; Oosterbeek, H.: Chain Length Dependence of α -Olefin Readsorption in Fischer-Tropsch Synthesis. In: *Journal of Catalysis* 152.1 (1995), S. 137–146. ISSN: 0021-9517. DOI: 10.1006/jcat.1995.1068. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951785710688>.

- Kunz, J.: *Experimentelle Untersuchung der Fischer-Tropsch-Synthese im Suspensionsreaktor unter stationären und instationären Bedingungen*. Diplomarbeit. Karlsruhe: Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, KIT, 2013.
- Kuo, J. C.W.: *Slurry Fischer-Tropsch/Mobil Two Stage Process of Converting Syngas to High Octane Gasoline: Final report, DOE/PC/30022-10*. Paulsboro und NJ, 1983.
- Leibold, H.; Hornung, A.; Seifert, H.: HTHP syngas cleaning concept of two stage biomass gasification for FT synthesis. In: *Powder Technology* 180.1–2 (2008), S. 265–270. ISSN: 0032-5910. DOI: 10.1016/j.powtec.2007.05.012. URL: [//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591007002641](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591007002641).
- Lemus, R. G.; Martínez Duart, J. M.: Updated hydrogen production costs and parities for conventional and renewable technologies. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35.9 (2010), S. 3929–3936. ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.02.034. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910002855>.
- Levenspiel, O.: *Chemical Reaction Engineering*. 3. Aufl. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 1999. ISBN: 978-0-471-25424-9.
- Li, J.; Zhan, X.; Zhang, Y.; Jacobs, G.; Das, T. K.; Davis, B. H.: Fischer-Tropsch synthesis: effect of water on the deactivation of Pt promoted Co/Al₂O₃ catalysts. In: *Applied Catalysis A: General* 228.1–2 (2002), S. 203–212. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00977-2. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X01009772>.
- Ma, W.; Jacobs, G.; Das, T. K.; Masuku, C. M.; Kang, J.; Pendyala, V. R. R.; Davis, B. H.; Klettlinger, J. L. S.; Yen, C. H.: Fischer-Tropsch Synthesis: Kinetics and Water Effect on Methane Formation over 25% Co/ γ -Al₂O₃ Catalyst. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53.6 (2014), S. 2157–2166. DOI: 10.1021/ie402094b. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ie402094b>.
- Ma, W.; Jacobs, G.; Sparks, D. E.; Spicer, R. L.; Davis, B. H.; Klettlinger, J. L. S.; Yen, C. H.: Fischer-Tropsch synthesis: Kinetics and water effect study over 25%Co/Al₂O₃ catalysts. In: *Catalysis Today* 228 (2014), S. 158–166. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.10.014. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586113004860>.
- Madon, R. J.; Iglesia, E.: Catalytic reaction rates in thermodynamically non-ideal systems. In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 163.1–2 (2000), S. 189–204. ISSN: 1381-1169. DOI: 10.1016/S1381-1169(00)00386-1. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116900003861>.
- Marano, J. J.; Holder, G. D.: Characterization of Fischer-Tropsch liquids for vapor-liquid equilibria calculations. In: *Fluid Phase Equilibria* 138.1 (1997), S. 1–21. ISSN: 0378-3812. DOI: 10.1016/S0378-3812(97)00166-0. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381297001660>.
- Maretto, C.; Krishna, R.: Modelling of a bubble column slurry reactor for Fischer-Tropsch synthesis. In: *Catalysis Today* 52.2–3 (1999), S. 279–289. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00082-6. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586199000826>.
- Martin, F.: Die Großtechnik der Benzin- und Ölsynthese aus Wassergas. In: *Erdöl und Teer* 13 (1937), S. 691–697.

- Matros, Y. Sh, Hrsg.: *Catalytic Processes under Unsteady-State Conditions*. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, 1989.
- Matros, Y. Sh; Bunimovich, G. A.: Reverse-flow operation in fixed bed catalytic reactors. In: *Catalysis Reviews* 38.1 (1996), S. 1–68.
- Meinke, S.: *Modellierung thermischer Kraftwerke vor dem Hintergrund steigender Dynamikanforderungen aufgrund zunehmender Windenergie- und Photovoltaikeinspeisung*. Dissertation. Rostock: Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, Universität Rostock, 2012. URL: http://rosdok.uni-rostock.de/file/rosdok_disshab_0000001159/rosdok_derivate_0000005290/Dissertation_Meinke_2014.pdf.
- Mena Subiranas, A.: *Combining Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) and Hydrocarbon Reactions in one Reactor*. Dissertation. Karlsruhe: Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe, 2008.
- Mills, P. L.; Turner, J. R.; Ramachandran, P. A.; Duduković, M. P.: „The Fischer-Tropsch Synthesis in Slurry Bubble Column Reactors: Analysis of Reactor Performance Using the Axial Dispersion Model“. In: *Three-phase sparged reactors*. Hrsg. von Nigam, K. D. P; Schumpe, A. Bd. 8. Topics in chemical engineering. Amsterdam [u.a.]: Gordon & Breach, 1996. ISBN: 2-88124-909-4.
- Mueller-Langer, F.; Tzimas, E.; Kaltschmitt, M.; Peteves, S.: Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 32.16 (2007), S. 3797–3810. ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.05.027. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319907003011>.
- Müller-Syring, G.; Henel, M.; Köppel, W.; Mlaker, H.; Sterner, M.; Höcher, T.: Entwicklung von modularen Konzepten zur Erzeugung, Speicherung und Einspeisung von Wasserstoff und Methan ins Erdgasnetz. In: *DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches eV, Bonn* (2013).
- Pabst, K.: *Katalysatorkonfiguration für die Kombination von Fischer-Tropsch-Synthese und Hydroprocessing in einem Reaktor - Experimentelle Untersuchungen und mathematische Modellierung*. Dissertation. Karlsruhe: Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, KIT, 2013.
- Patzlaff, J.; Liu, Y.; Graffmann, C.; Gaube, J.: Interpretation and kinetic modeling of product distributions of cobalt catalyzed Fischer-Tropsch synthesis. In: *Catalysis Today* 71.3–4 (2002), S. 381–394. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00465-5. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586101004655>.
- Perego, C.; Bortolo, R.; Zennaro, R.: Gas to liquids technologies for natural gas reserves valorization: The Eni experience. In: *Catalysis Today* 142.1–2 (2009), S. 9–16. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.01.006. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092058610900025X>.
- Pfeifer, C.; Puchner, B.; Hofbauer, H.: Comparison of dual fluidized bed steam gasification of biomass with and without selective transport of CO₂. In: *Chemical Engineering Science* 64.23 (2009), S. 5073–5083. ISSN: 0009-2509. DOI: 10.1016/j.ces.2009.08.014. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250909005600>.
- Pfitzer, Cornelius; Dahmen, Nicolaus; Tröger, Nicole; Weirich, Friedhelm; Sauer, Jörg; Günther, Armin; Müller-Hagedorn, Matthias: Fast Pyrolysis of Wheat Straw in the Bio-

- liq Pilot Plant. In: *Energy & Fuels* 30.10 (2016), S. 8047–8054. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b01412. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01412>.
- Pichler, H.: Twenty-five Years of Synthesis of Gasoline by Catalytic Conversion of Carbon Monoxide and Hydrogen. In: *Advances in Catalysis* 4 (1952), S. 271–341. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60617-3. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360056408606173>.
- Pichler, H.; Buffler, H.: Über das besondere Verhalten von Rutheniumkatalysatoren bei der Synthese hochmolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe. In: *Brennstoff-Chemie* 19 (1938), S. 226.
- Pichler, H.; Hector, A.: „Carbon monoxide hydrogenation reactions“. In: *Encyclopedia of Chemical Technology*. Hrsg. von Kirk, R. E.; Othmer, D. F. New York und London: Interscience Publishers, 1964.
- Pichler, H.; Schulz, H.: Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H₂. In: *Chemie Ingenieur Technik* 42.18 (1970), S. 1162–1174. ISSN: 1522-2640. DOI: 10.1002/cite.330421808. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/cite.330421808>.
- Pitschak, B.; Mergel, J.: „Elektrolyse-Verfahren“. In: *Wasserstoff und Brennstoffzelle: Technologien und Marktperspektiven*. Hrsg. von Töpler, Johannes; Lehmann, Jochen. Berlin und Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, S. 189–207. ISBN: 978-3-642-37415-9. DOI: 10.1007/978-3-642-37415-9_11. URL: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-37415-9_11.
- Pöhlmann, F.; Kern, C.; Röbber, S.; Jess, A.: Accumulation of liquid hydrocarbons in catalyst pores during cobalt-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis. In: *Catal. Sci. Technol.* 6.17 (2016), S. 6593–6604. DOI: 10.1039/C6CY00941G. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C6CY00941G>.
- Pöhlmann, F.; Jess, A.: Influence of Syngas Composition on the Kinetics of Fischer-Tropsch Synthesis of using Cobalt as Catalyst. In: *Energy Technology* 4.1 (2016), S. 55–64. ISSN: 2194-4296. DOI: 10.1002/ente.201500216. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/ente.201500216>.
- Rados, N.; Al-Dahhan, M. H.; Duduković, M. P.: Modeling of the Fischer-Tropsch synthesis in slurry bubble column reactors. In: *Catalysis Today* 79–80 (2003), S. 211–218. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00007-5. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586103000075>.
- Rados, N.; Al-Dahhan, M. H.; Duduković, M. P.: Dynamic Modeling of Slurry Bubble Column Reactors. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44.16 (2005), S. 6086–6094. DOI: 10.1021/ie040227t. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ie040227t>.
- Rambeau, G.; Amariglio, H.: Improvement of the catalytic performance of a ruthenium powder in ammonia synthesis by the use of a cyclic procedure. In: *Applied Catalysis* 1.5 (1981), S. 291–302. ISSN: 0166-9834. DOI: 10.1016/0166-9834(81)80035-8. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0166983481800358>.
- Rauch, R.; Hrbek, J.; Hofbauer, H.: Biomass gasification for synthesis gas production and applications of the syngas. In: *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment* 3.4 (2014), S. 343–362. ISSN: 2041-840X. DOI: 10.1002/wene.97. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/wene.97>.

- Renken, A.: Transient operation for the purpose of modeling heterogeneous catalytic reactions. In: *International Chemical Engineering (A Quarterly Journal of Translations from Russia, Eastern Europe and Asia); (United States)* 33 (1993).
- Reschetilowski, W.: *Einführung in die Heterogene Katalyse*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2015.
- Riedel, T.: *Reaktionen von CO₂ bei der Fischer-Tropsch-Synthese - Kinetik und Selektivität*. Dissertation. Karlsruhe: Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe, 2003.
- Rohde, M. P.: *In-situ H₂O removal via hydrophilic membranes during Fischer-Tropsch and other fuel-related synthesis reactions*. Dissertation. Karlsruhe: Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, KIT, 2011.
- Ross, G. S.; Hudgins, R. R.; Silveston, P. L.: The fischer-tropsch synthesis over a ruthenium catalyst under composition cycling. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 65.6 (1987), S. 958–965. ISSN: 1939-019X. DOI: 10.1002/cjce.5450650611. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/cjce.5450650611>.
- Roth, U.: *Speicherung von erneuerbarer elektrischer Energie in flüssigen Kohlenwasserstoffen - Rechnerische Untersuchung der H₂-Einbindung in die Pflanzenölhydrierung und den BtL-Prozess*. Bachelorarbeit. Karlsruhe: Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, KIT, 2012.
- Ruf, M.: *Instationäre und stationäre Untersuchungen der Fischer-Tropsch-Synthese im Suspensionsreaktor bei variablem H₂/CO-Verhältnis*. Diplomarbeit. Karlsruhe: Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, KIT, 2015.
- Saib, A. M.; Borgna, A.; van de Loosdrecht, J.; van Berge, P. J.; Niemantsverdriet, J. W.: XANES study of the susceptibility of nano-sized cobalt crystallites to oxidation during realistic Fischer-Tropsch synthesis. In: *Applied Catalysis A: General* 312 (2006), S. 12–19. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.06.009. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X06004595>.
- Satterfield, C. N.; Huff, G. A.: Effects of Mass Transfer on Fischer-Tropsch Synthesis in Slurry Reactors. In: *Chemical Engineering Science* 35.1 (1980), S. 195–202. ISSN: 0009-2509.
- Saxena, S. C.; Rosen, M.; Smith, D. N.; Ruether, J. A.: Mathematical Modeling of Fischer-Tropsch Slurry Bubble Column Reactors. In: *Chemical Engineering Communications* 40.1-6 (1986), S. 97–151. DOI: 10.1080/00986448608911693. URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00986448608911693>.
- Schaub, G.: *Cost estimation H₂ from Natural Gas and Renewable Electricity*. Frankfurt, 2013.
- Schaub, G.; Edzang, R.: Erzeugung synthetischer Kraftstoffe aus Erdgas und Biomasse – Stand und Perspektiven: Synthetic Fuels from Natural Gas and Biomass - Status and Perspectives. In: *Chemie Ingenieur Technik* 83.11 (2011), S. 1912–1924. ISSN: 1522-2640. DOI: 10.1002/cite.201100068. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/cite.201100068>.
- Schaub, G.; Eilers, H.; González, M. I.: „Chemical Storage of Renewable Electricity via Hydrogen – Principles and Hydrocarbon Fuels as an Example“. In: *Transition to Renewable Energy Systems*. Hrsg. von Stolten, D.; Scherer, V. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, S. 619–628. ISBN: 9783527673872. DOI: 10.1002/9783527673872.ch30. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/9783527673872.ch30>.
- Schiesser, W. E.: *The numerical method of lines: Integration of partial differential equations*. San Diego und Calif. [u.a.]: Academic Press, 1991. ISBN: 0-12-624130-9.

- Schlögl, R.: Chemistry's Role in Regenerative Energy. In: *Angewandte Chemie International Edition* 50.29 (2011), S. 6424–6426. ISSN: 1521-3773. DOI: 10.1002/anie.201103415. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201103415>.
- Schulz, H.: Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis. In: *Applied Catalysis A: General* 186.1–2 (1999), S. 3–12. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00160-X. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X9900160X>.
- Schulz, H.: Selforganization in Fischer-Tropsch synthesis with iron- and cobalt catalysts. In: *Catalysis Today* 228 (2014), S. 113–122. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.11.060. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586113006895>.
- Schulz, H.; Böhringer, W.; Kohl, C. P.; Rahman, N. M.; Will, A.: Entwicklung und Anwendung der kapillar-GC-Gesamtprobentechnik für Gas/Dampf-Vielstoffgemische. In: *DGMK-Forschungsbericht* 320 (1984).
- Schulz, H.; Claeys, M.: Kinetic modelling of Fischer-Tropsch product distributions. In: *Applied Catalysis A: General* 186.1–2 (1999), S. 91–107. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00166-0. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X99001660>.
- Schulz, H.; Schaub, G.; Claeys, M.; Riedel, T.: Transient initial kinetic regimes of Fischer-Tropsch synthesis. In: *Applied Catalysis A: General* 186.1–2 (1999), S. 215–227. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00145-3. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X99001453>.
- Schulz, H.; Nie, Z.; Ousmanov, F.: Construction of the Fischer-Tropsch regime with cobalt catalysts. In: *Catalysis Today* 71.3–4 (2002), S. 351–360. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00462-X. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092058610100462X>.
- Sehabiague, L.; Lemoine, R.; Behkish, A.; Heintz, Y. H.; Sanoja, M.; Oukaci, R.; Morsi, B. I.: Modeling and optimization of a large-scale slurry bubble column reactor for producing 10,000 bbl/day of Fischer-Tropsch liquid hydrocarbons. In: *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers* 39.2 (2008), S. 169–179. ISSN: 0368-1653. DOI: 10.1016/j.jcice.2007.11.003. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368165307001190>.
- Shah, Y. T.; Kelkar, B. G.; Godbole, S. P.; Deckwer, W. D.: Design parameters estimations for bubble column reactors. In: *AIChE Journal* 28.3 (1982), S. 353–379. ISSN: 1547-5905. DOI: 10.1002/aic.690280302. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690280302>.
- Shaikh, A.; Al-Dahhan, M. H.: *A Review on Flow Regime Transition in Bubble Columns*. 2007. DOI: 10.2202/1542-6580.1368. URL: <http://www.degruyter.com/view/j/ijcre.2007.5.1/ijcre.2007.5.1.1368/ijcre.2007.5.1.1368.xml>.
- Shen, W. M.; Dumesic, J. A.; Hil, C. G.: Criteria for stable Ni particle size under methanation reaction conditions: Nickel transport and particle size growth via nickel carbonyl. In: *Journal of Catalysis* 68.1 (1981), S. 152–165. ISSN: 0021-9517. DOI: 10.1016/0021-9517(81)90048-8. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951781900488>.
- Shi, B.; Davis, B. H.: Fischer-Tropsch synthesis: accounting for chain-length related phenomena. In: *Applied Catalysis A: General* 277.1–2 (2004), S. 61–69. ISSN: 0926-860X. DOI:

- 10.1016/j.apcata.2004.08.032. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X04007586>.
- Shi, B.; Davis, B. H.: Fischer-Tropsch synthesis: The paraffin to olefin ratio as a function of carbon number. In: *Catalysis Today* 106.1–4 (2005), S. 129–131. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.07.159. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586105005092>.
- Sie, S. T.; Krishna, R.: Fundamentals and selection of advanced Fischer-Tropsch reactors. In: *Applied Catalysis A: General* 186.1–2 (1999), S. 55–70. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00164-7. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X99001647>.
- Silveston, P. L.: Periodic operation of chemical reactors - a review of the experimental literature. In: *Sadhana* 10.1 (1987), S. 217–246. ISSN: 0973-7677. DOI: 10.1007/BF02816206. URL: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02816206>.
- Silveston, P. L.: Automotive exhaust catalysis under periodic operation. In: *Catalysis Today* 25.2 (1995), S. 175–195. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/0920-5861(95)00107-Q. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092058619500107Q>.
- Silveston, P. L.; Hudgins, R. R.; Renken, A.: Periodic operation of catalytic reactors - introduction and overview. In: *Catalysis Today* 25.2 (1995), S. 91–112. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/0920-5861(95)00101-K. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092058619500101K>.
- Smolinka, T.; Günther, M.; Garche, J.: Stand und Entwicklungspotenzial der Wasserelektrolyse zur Herstellung von Wasserstoff aus regenerativen Energien. In: *Kurzfassung des Abschlussberichtes NOW-Studie, Freiburg im Breisgau* (2011).
- Stankiewicz, A.; Kuczynski, M.: An industrial view on the dynamic operation of chemical converters. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 34.4 (1995), S. 367–377. ISSN: 0255-2701. DOI: 10.1016/0255-2701(95)00537-4. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0255270195005374>.
- Stern, D.; Bell, A. T.; Heinemann, H.: Effects of mass transfer on the performance of slurry reactors used for Fischer-Tropsch synthesis. In: *Chemical Engineering Science* 38.4 (1983), S. 597–605. ISSN: 0009-2509. DOI: 10.1016/0009-2509(83)80119-5. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250983801195>.
- Stern, D.; Bell, A. T.; Heinemann, H.: A theoretical model for the performance of bubble-column reactors used for Fischer-Tropsch synthesis. In: *Chemical Engineering Science* 40.9 (1985), S. 1665–1677. ISSN: 0009-2509. DOI: 10.1016/0009-2509(85)80027-0. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250985800270>.
- Steynberg, A. P.; Dry, M. E.; Davis, B. H.; Breman, B. B.: „Chapter 2 - Fischer-Tropsch Reactors“. In: *Fischer-Tropsch Technology*. Hrsg. von Steynberg, A. P.; Dry, M. E. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, 2004.
- Storsaeter, S.; Borg, O.; Blekkan, E. A.; Totdal, B.; Holmen, A.: Fischer-Tropsch synthesis over Re-promoted Co supported on Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂: Effect of water. In: *Catalysis Today* 100.3–4 (2005), S. 343–347. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.09.068. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092058610400728X>.
- Storsaeter, S.; Borg, O.; Blekkan, E. A.; Holmen, A.: Study of the effect of water on Fischer-Tropsch synthesis over supported cobalt catalysts. In: *Journal of Catalysis* 231.2 (2005),

- S. 405–419. ISSN: 0021-9517. DOI: 10.1016/j.jcat.2005.01.036. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002195170500059X>.
- Tijmensen, M. J. A.; Faaij, A. P. C.; Hamelinck, C. N.; van Hardeveld, M. R. M.: Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification. In: *Biomass and Bioenergy* 23.2 (2002), S. 129–152. ISSN: 0961-9534. DOI: 10.1016/S0961-9534(02)00037-5. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953402000375>.
- Trippe, F.: *Techno-ökonomische Bewertung alternativer Verfahrenskonfigurationen zur Herstellung von Biomass-to-Liquid (BtL) Kraftstoffen und Chemikalien*. Dissertation. Karlsruhe: Fakultät für Wirtschaftswissenschaften, KIT, 2013. DOI: 10.5445/KSP/1000034963.
- Tsakoumis, N. E.; Ronning, M.; Borg, O.; Rytter, E.; Holmen, A.: Deactivation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts: A review. In: *Catalysis Today* 154.3–4 (2010), S. 162–182. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.02.077. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586110002282>.
- Turner, J. R.; Mills, P. L.: Comparison of axial dispersion and mixing cell models for design and simulation of fischer-tropsch slurry bubble column reactors. In: *Chemical Engineering Science* 45.8 (1990), S. 2317–2324. ISSN: 0009-2509. DOI: 10.1016/0009-2509(90)80111-Q. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000925099080111Q>.
- Tzimas, E.; Filiou, C.; Peteves, S. D.; Veyret, J. B.: *Hydrogen Storage: State-of-the-Art and Future Perspective*. 2003. URL: <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/JRC26493/EUR%2020995%20EN.pdf>.
- UBA: *Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen seit 1990: Emissionsentwicklung 1990 bis 2014*. 2016. URL: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/384/bilder/dateien/8_tab_thg-emi-kat_2016-01-20.pdf (besucht am 22.02.2017).
- Ulleberg, O.; Nakken, T.; Eté, A.: The wind/hydrogen demonstration system at Utsira in Norway: Evaluation of system performance using operational data and updated hydrogen energy system modeling tools. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 35.5 (2010), S. 1841–1852. ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.10.077. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319909016759>.
- Unruh, D.: *Fischer-Tropsch Synthese mit Synthesegasen aus Biomasse - Verbesserung der Kohlenstoffnutzung durch Anwendung eines Membranreaktors*. Dissertation. Karlsruhe: Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe, 2006.
- van Berge, P. J.; van de Loosdrecht, J.; Barradas, S.; van der Kraan, A. M.: Oxidation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts as a deactivation mechanism. In: *Catalysis Today* 58.4 (2000), S. 321–334. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/S0920-5861(00)00265-0. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586100002650>.
- van Deemter, J. J.: Mixing and contacting in gas-solid fluidized beds. In: *Chemical Engineering Science* 13.3 (1961), S. 143–154. ISSN: 0009-2509. DOI: 10.1016/0009-2509(61)80005-5. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250961800055>.
- van der Laan, G. P.: *Kinetics, selectivity and scale up of the Fischer-Tropsch synthesis*. Dissertation. Groningen: Rijksuniversiteit Groningen, 1999.
- van der Laan, G. P.; Beenackers, A. A. C. M.: Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review. In: *Catalysis Reviews* 41.3-4 (1999), S. 255–318. DOI: 10.1081/CR-100101170. URL: <http://dx.doi.org/10.1081/CR-100101170>.

- van Steen, E.: *Elementarschritte der Fischer-Tropsch CO-Hydrierung mit Eisen- und Kobaltkatalysatoren*. Dissertation. Karlsruhe: Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Universität Karlsruhe, 1993.
- van Steen, E.; Claeys, M.; Dry, M. E.; van de Loosdrecht, J.; Viljoen, E. L.; Visagie, J. L.: Stability of Nanocrystals: Thermodynamic Analysis of Oxidation and Re-reduction of Cobalt in Water/Hydrogen Mixtures. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 109.8 (2005), S. 3575–3577. DOI: 10.1021/jp045136o. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/jp045136o>.
- VDI: *VDI-Wärmeatlas*. 11. Aufl. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. ISBN: 978-3-642-19980-6. DOI: 10.1007/978-3-642-19981-3.
- Vervloet, D.; Kapteijn, F.; Nijenhuis, J.; van Ommen, J. R.: Fischer-Tropsch reaction-diffusion in a cobalt catalyst particle: aspects of activity and selectivity for a variable chain growth probability. In: *Catal. Sci. Technol.* 2.6 (2012), S. 1221–1233. DOI: 10.1039/C2CY20060K. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C2CY20060K>.
- Votsmeier, M.; Kreuzer, T.; Gieshoff, J.; Lepperhoff, G.: „Automobile Exhaust Control“. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. ISBN: 9783527306732.
- Wolf, A.; Jess, A.; Kern, C.: Syngas Production via Reverse Water-Gas Shift Reaction over a Ni-Al₂O₃ Catalyst: Catalyst Stability, Reaction Kinetics, and Modeling. In: *Chemical Engineering & Technology* 39.6 (2016), S. 1040–1048. ISSN: 1521-4125. DOI: 10.1002/ceat.201500548. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.201500548>.
- Wolf, M.: *Speicherung erneuerbarer Elektrizität in Biokraftstoffen: Mathematische Modellierung eines dynamisch betriebenen Fischer-Tropsch-Suspensionsreaktors*. Diplomarbeit. Karlsruhe: Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, KIT, 2013.
- Yates, I. C.; Satterfield, C. N.: Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst. In: *Energy & Fuels* 5.1 (1991), S. 168–173. DOI: 10.1021/ef00025a029. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/ef00025a029>.
- Zhang, W.: Automotive fuels from biomass via gasification. In: *Fuel Processing Technology* 91.8 (2010), S. 866–876. ISSN: 0378-3820. DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.07.010. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382009002082>.
- Zhang, Y.; Jacobs, G.; Sparks, D. E.; Dry, M. E.; Davis, B. H.: CO and CO₂ hydrogenation study on supported cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts. In: *Catalysis Today* 71.3–4 (2002), S. 411–418. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00468-0. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586101004680>.

Anhang

A Ergänzungen zur Vorstudie

In Tabelle A.1 sind die aus Literaturdaten abgeleiteten Annahmen für die Abschätzung der Produkterzeugungskosten dargestellt.

Tab. A.1: Annahmen für die Abschätzung der Produkterzeugungskosten des BtL-Prozesses mit und ohne H₂-Einbindung mittels Faktormethode und Vergleich mit der Literatur

	Literatur		eigene Fallstudien		
	Trippe ¹	Schaub et al. ²	konservativ o. H ₂ -Einb.	zukünftig o. H ₂ -Einb.	zukünftig m. H ₂ -Einb.
$P_{\text{inst,BM}}$ / MW	1175	650 ³	1175	1175	1175
$P_{\text{inst,Verg}}$ / MW	1000				
I / M€	1057	500 - 1000	1300	800	1089
$I_{\text{spez,BM}}$ / M€ MW ⁻¹	0,9	0,77 - 1,54	1,11	0,68	0,93 ⁷
η_{chem} / -	0,34	0,35 - 0,5	0,33	0,41	0,71
VLS / h a ⁻¹	7000	8760	7000	7500	7500
$F_{Q,Prod}$ / GJ a ⁻¹	1149	819 - 1170	1115	1485	2571
$k_{I,\text{spez}}$ ⁴ / M€ a ⁻¹	107,8				
$k_{B,\text{spez}}$ ⁵ / M€ a ⁻¹	52,6				
$k_{V,\text{spez}}$ ⁶ / M€ a ⁻¹	67,5				
auf Investition normiert					
$k_{I,\text{norm}}$ / a ⁻¹	0,102				
$k_{B,\text{norm}}$ / a ⁻¹	0,050				
$k_{V,\text{norm}}$ / a ⁻¹	0,064				
\mathcal{F} / a ⁻¹	0,216	0,2	0,2	0,2	0,2

¹ Trippe (2013)

² Schaub et al. (2011)

³ als Brennwert H_S angegeben

⁴ mit Annuitätenfaktor $AnF = 0,102$ aus Investition berechnet

⁵ beinhaltet Instandhaltung, Reparatur, Steuern und Versicherungen; auf Investition bezogen

⁶ beinhaltet Personal-, Energie und Betriebsmittelkosten

⁷ Berechnung nach Guth (2014) exklusive H₂-Erzeugung ausgehend von Trippe (2013): Wegfall Luftzerlegung und CO-Konvertierung, Vergrößerung FT-Synthese, insgesamt Erhöhung der Investition um 3 %

Abschätzung der H₂-Speicher- und Erzeugungskosten

Auf der Basis der Faktormethode wurden die H₂-Erzeugungskosten abgeschätzt. In Tabelle A.2 sind die abgeleiteten Produkterzeugungskosten aus drei Literaturstudien zusammengefasst.

Tab. A.2: Ergebnisse der H₂-Erzeugungskostenabschätzung mittels der Faktormethode auf Basis von Literaturdaten

	Schaub ¹		DVGW-Studie ²		Smolinka et al. ³	
	konservativ	zukünftig	konservativ	zukünftig	konservativ	zukünftig
spez. Investition / k€ MW ⁻¹	2000	1600	1500	1263	1200	800
$F_{V,H_2,NTP}$ / m ³ h ⁻¹	20000	20000	32000	32000	250	1500
VLS / h a ⁻¹	8760	8760	7000	7000	3066	8535
η_{chem} / -	80	80	74	82	82	86
Stromkosten / € GJ ⁻¹	H ₂ -Erzeugungskosten / € GJ ⁻¹					
0	12,3	9,8	8,5	5,7	15,5	3,9
13,7	29,5	26,8	28,1	22,4	19,8	32,4

¹ Schaub (2013)

² Müller-Syring et al. (2013)

³ Smolinka et al. (2011)

Für den in Kapitel 4.1 dargestellten BtL-Prozess mit H₂-Einbindung wurde ein H₂-Bedarf pro eingesetzter luftgetrockneter Biomasse von $\frac{m_{H_2}}{m_{BM}} = 0,06 \text{ kg kg}^{-1}$ berechnet. Bei einem Biomassestrom von $F_{BM} = 275 \text{ t h}^{-1}$ für eine BtL-Großanlage (Trippe 2013) müsste der Speicher etwa $14 \cdot 10^5 \text{ kg H}_2$ ($V_{Sp,NTP} \approx 15,7 \cdot 10^6 \text{ m}^3$) aufnehmen können, um die stationäre Fahrweise für 1 Woche = 168 h bei abgeschalteter Elektrolyse aufrecht erhalten zu können. Altmann et al. (2004) geben in ihrer Studie eine spezifische Investition von $I_{Sp,spez} = \frac{I_{Sp}}{V_{Sp,NTP}}$ für großvolumige, oberirdische Wasserstoffspeicher ($V_{Sp,NTP} = 2000 \text{ m}^3 - 100000 \text{ m}^3$) von 25 - 50 € m⁻³ an. Damit ergäbe sich für die berechnete Speichergröße eine Investition von 392 - 784 M€. Die Investition für der Elektrolyse beträgt 512 - 1375 M€ bei Zugrundelegung der in Tabelle A.2 angegebenen spezifischen Investitionskosten und einer wirkungsgradabhängigen installierten Elektrolyseleistung von 640 - 743 MW. Es wird ersichtlich, dass extrem große Speicher benötigt würden und die H₂-Speicherinvestition bei der Berechnung der Gesamtinvestition daher nicht zu vernachlässigen ist.

Je nach Lade- und Entladezyklus variiert der Betriebskostenanteil an den Gesamtkosten des H₂-Speichers, da unterschiedlich viel Kompressions- bzw. Kühlleistung aufgebracht werden muss. Tzimas et al. (2003) schätzen in ihrer Veröffentlichung die H₂-Speicherkosten für Gas- und Flüssigspeicher ab. Die Speicherkosten (d.h. spezifische Kapital- und Betriebskosten) belaufen sich auf 1,5 \$ GJ⁻¹ - 4 \$ GJ⁻¹ (Kurzzeitspeicherung) und 7 - 13 \$ GJ⁻¹ (Langzeitspeicherung). Die Investition für die Untergrundspeicherung, als günstigste Speicherart, werden mit 16 - 80 \$ GJ⁻¹ angegeben. Daraus leiten die Autoren H₂-Speicherkosten von 1 - 5 \$ GJ⁻¹ (Kurzzeitspeicherung) und 1,5 - 8 \$ GJ⁻¹ (Langzeitspeicherung) ab. Lemus et al. (2010) geben 10 \$ GJ⁻¹ für die H₂-Speicherkosten an.

Leistungsprofil des zugrundegelegten Windparks

In Abbildung A.1 ist das Leistungsprofil eines Windparks gezeigt (Aicher et al. 2014), welches aus zwei identischen Stromprofilen eines Monats zusammengesetzt ist. Es handelt sich um die Realdaten im Minutenmittel für einen repräsentativen Monat (Mai).

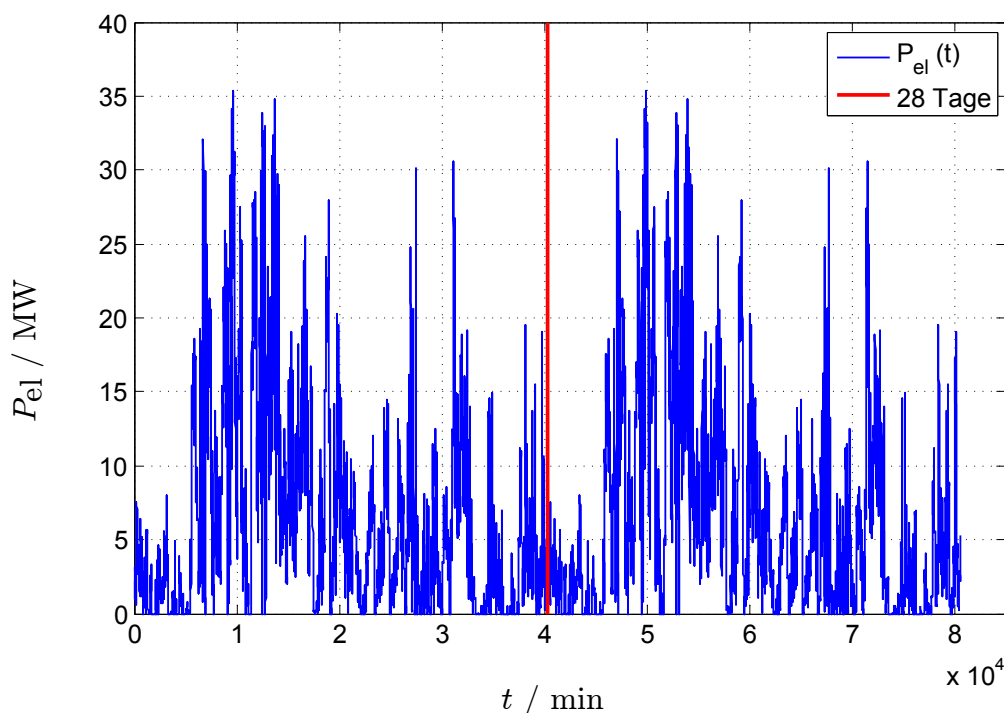


Abb. A.1: Leistungsprofil eines Windparks in Norddeutschland für die Modellierung des BtL-Prozesses mit H_2 -Einbindung, Realdaten im Minutenmittel, siehe Aicher et al. (2014)

Flexibilisierungsoptionen des BtL-Prozesses bei variablem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis

In Abbildung A.2 sind die berechneten Rückführungsverhältnisse bei variablem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis dargestellt, die sich ergeben, wenn $X_{H_2,ges} = 100\%$ gefordert und gleichzeitig ein bestimmtes kritisches „Oxidationspotential“ in der Gasphase des Reaktors nicht überschritten werden soll.

Das kritische „Oxidationspotential“ ($\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$) wird als Kennzahl für das Desaktivierungsverhalten des Co-Katalysators für (H_2/CO) -Verhältnisse $\neq 2$ herangezogen. Das „Oxidationspotential“ ergibt sich aus dem Verhältnis von oxidierender zu reduzierender Spezies und wurden aus dem bekannten Desaktivierungsverhalten des Co-Katalysators bei einem (H_2/CO) -Verhältnis von zwei abgeleitet (siehe Li et al. (2002)). Die zu den jeweiligen maximal erlaubten per-pass-CO-Umsätzen bei einem (H_2/CO) -Verhältnis von zwei korrespondierenden „Oxidationspotentialen“ sind in Tabelle A.3 dargestellt. Im austretenden Strom $F_{n,aus}$ ist die CO-Konzentration derart festgelegt, sodass im rückgeführten Strom $F_{n,R}$ $(H_2/CO) = 2$ erreicht wird. Neben der Änderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses wird auch eine Änderung des Eintrittsstoffstromes berücksichtigt. Dabei wird vereinfachend angenommen, dass das (H_2/CO) -Verhältnis im Rohsynthesegas eins beträgt. Der fehlende Wasserstoff wird durch die Elektrolyse bereitgestellt, womit sich der Eintrittsstoffstrom für $(H_2/CO)_{R,ein} = 2$ um 50 % erhöht.

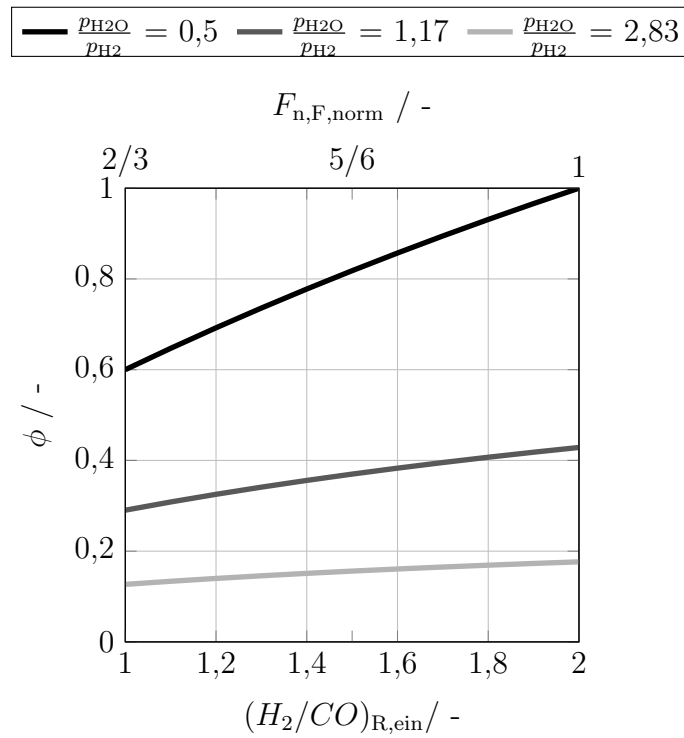


Abb. A.2: Rücklaufverhältnis ϕ zur Erreichung des jeweiligen maximal möglichen Umsatzes $X_{CO,pp,max}$ bzw. des maximal möglichen „Oxidationspotentials“ ($\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$) und $X_{H_2,ges} = 100\%$ in Abhängigkeit des $(H_2/CO)_{R, \text{ein}}$ -Verhältnisses bei gleichzeitiger Änderung des Eintrittsvolumenstromes entsprechend des BtL-Prozesses mit H_2 -Einbindung, Annahmen: ideal rückvermischter Reaktor, $p_R = 2$ MPa, ideale Auftrennung der Produkt- und Eduktströme hinter dem Reaktor, Kinetik nach Yates et al. (1991), kinetische Parameter siehe Edzang (2015)

Für ein $(H_2/CO)_{R, \text{ein}}$ -Verhältnis von 2 ergeben sich jeweils maximale Rückführungsverhältnisse. Dabei erhält man für den Fall ($\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 0,5$) das höchste Rückführungsverhältnis von 1. Für geringere $(H_2/CO)_{R, \text{ein}}$ -Verhältnisse folgen kleinere Rückführungsverhältnisse. Der Synthesereaktor kann dementsprechend bei stationär betriebem Vergaser selbst ohne H_2 -Erzeugung durch Absenkung des Rückführungsverhältnisses betrieben werden und erfüllt dabei die Anforderungen eines H_2 -Umsatzes von 100 % und einer Unterschreitung des kritischen „Oxidationspotentials“ im Reaktor. Das bedeutet, dass eine minimale H_2 -Speichergröße erreicht werden kann, die nur noch vom zeitlichen Muster des Stromprofils abhängt.

Die zeitweise Absenkung des $(H_2/CO)_{R, \text{ein}}$ -Verhältnisses im Rahmen der flexiblen Betriebsweise des BtL-Prozesses mit variablem $(H_2/CO)_{R, \text{ein}}$ -Verhältnis begünstigt zudem die Bildung

Tab. A.3: Berechnete „Oxidationspotentiale“ der Gasphase im FT-Reaktor in Abhängigkeit des maximal erlaubten per-pass-CO-Umsatzes für $(H_2/CO) = 2$

$X_{CO,pp,max} / \%$	$(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}) / \text{MPa MPa}^{-1}$
50	0,50
70	1,17
85	2,83

langkettiger KWSt, d.h. des gewünschten Zielprodukts (Vervloet et al. 2012) (siehe Kapitel 3.2.3). Allerdings muss dann das Produkt der FT-Synthese entweder zwischengespeichert werden oder nachfolgende Produktaufarbeitungsschritte müssen mit einer zeitlich variierenden Eduktzusammensetzung betrieben werden können. Außerdem kann der Katalysator bei zu hohen CO-Partialdrücken d.h. zu niedrigen $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnissen durch die Ablagerung unreaktiver Kohlenstoffspezies desaktivieren. Es könnte dementsprechend eine gewisse Limitierung bei sehr kleinen $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnissen bestehen, die durch die Festlegung eines kritischen „Oxidationspotentials“ nicht abgedeckt wird (Tsakoumis et al. 2010; Zhang et al. 2002). Dadurch könnte sich ein geringerer erreichbarer Flexibilitätsgrad in Abhängigkeit von der Rohsynthesegaszusammensetzung des Vergasers ergeben.

B Ergänzungen zu den experimentellen Methoden

Abbildung B.3 zeigt den schematischen Aufbau des verwendeten offline-GC.

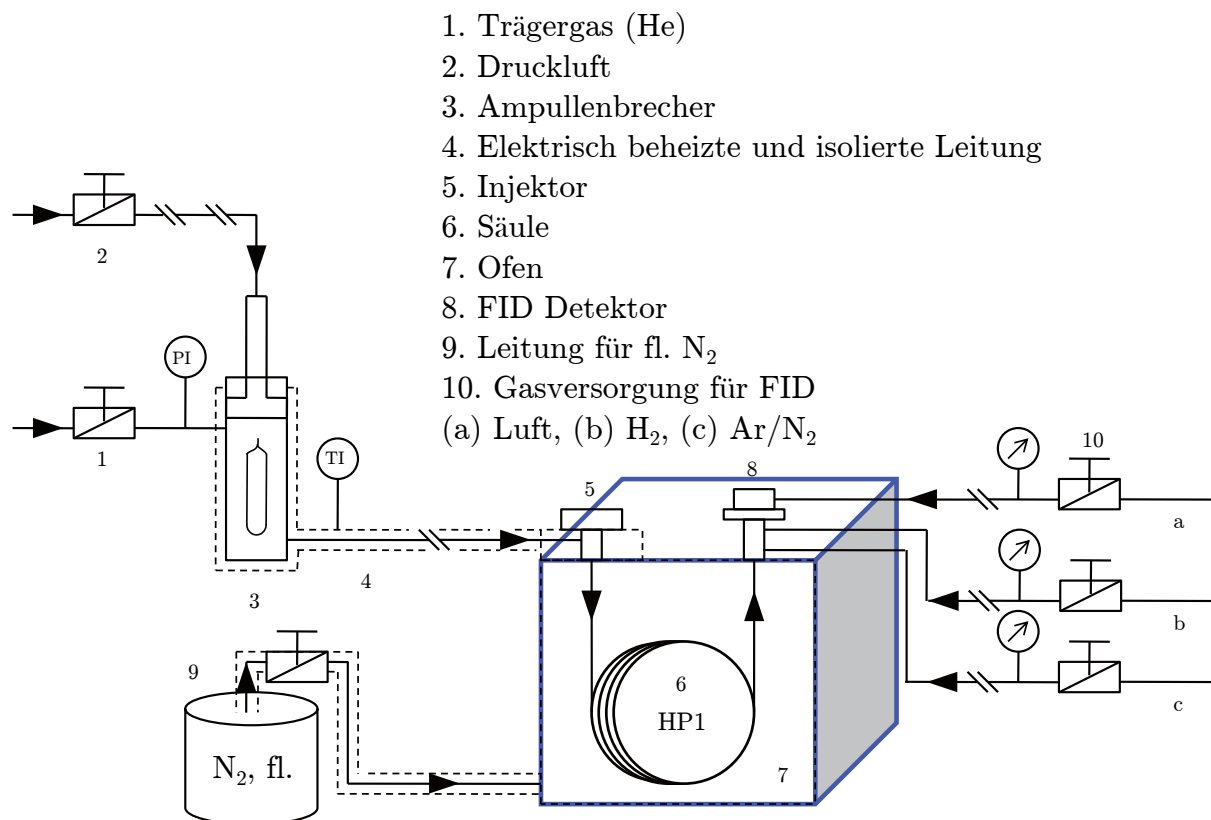


Abb. B.3: Schematische Darstellung des offline-GC (Agilent 6890N) nach Iglesias Gonzalez (2015)

In der Versuchsanordnung können repräsentative Proben der Gasphase mittels des in Abbildung B.4 dargestellten Ampullenprobennehmers entnommen werden.

In Abbildung B.5 sind die Ergebnisse einer Gleichgewichtsberechnung mit AspenPlus dargestellt. Der Gasphasenanteil des jeweiligen KWSt (als Alkan angenommen) im Heißabscheider ist über der C-Zahl aufgetragen. Bei der eingestellten Heißabscheidertemperatur kann dementsprechend davon ausgegangen werden, dass KWSt mit bis zu zehn Kohlenstoffatomen vollständig gasförmig sind. Die in der Ampulle erhaltene Zusammensetzung spiegelt dementsprechend die Zusammensetzung im Reaktor bis zu dieser C-Zahl wider.

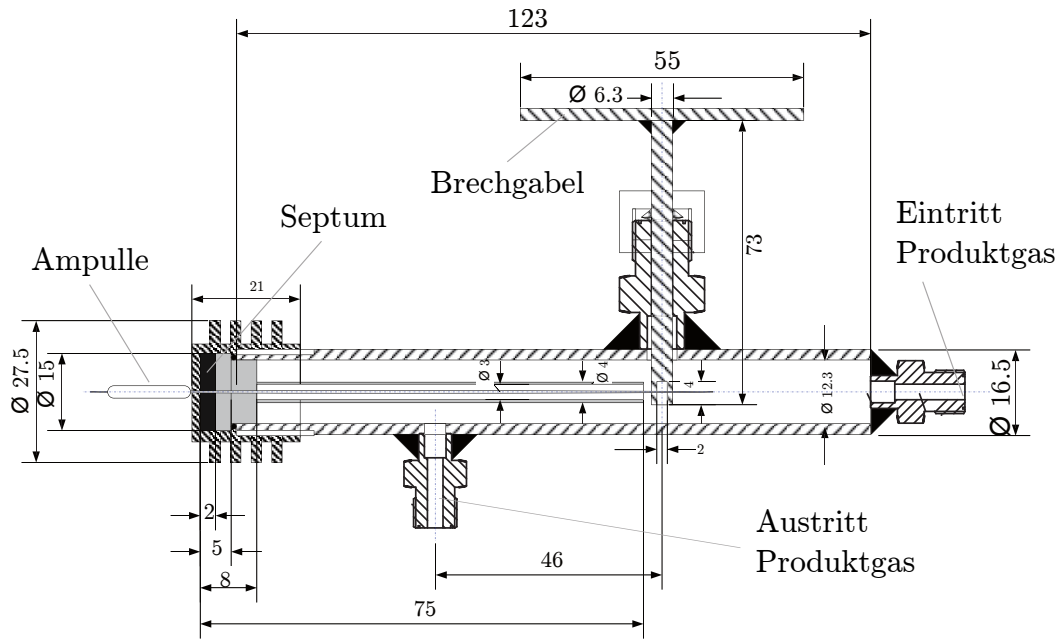


Abb. B.4: Schnittzeichnung des Ampullenprobennehmers nach Schulz et al. (1984)

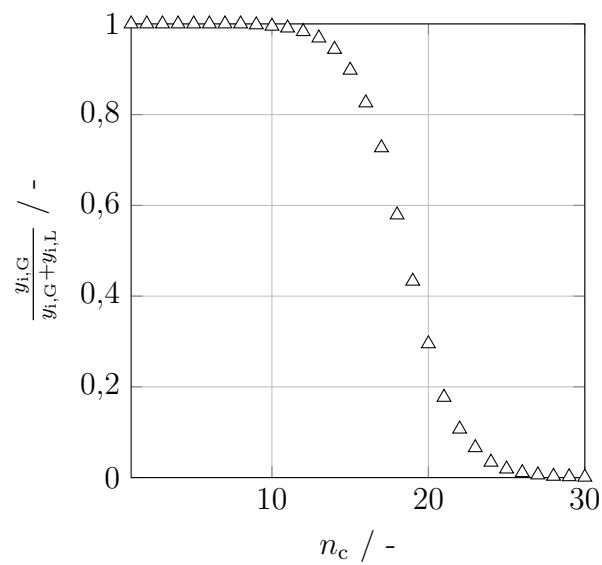


Abb. B.5: Ergebnis der Gleichgewichtsberechnung mit AspenPlus zur Bestimmung des Flüssig-Gas-Gleichgewichts im Heißabscheider, Berücksichtigung der C-Spezies $n_C = 1 - 30$, 140 °C , 2 bar , $X_{CO} = 20\%$, $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 2$, $\alpha_{C1,C1-10} = 0,5$, $\alpha_{C2-30} = 0,8$, Redlich-Kwong-Soave-Zustandsgleichung

Abschätzung des Laborfestbettreaktors auf Randgängigkeit, Rückvermischung und Stofftransportlimitierungen

Im Folgenden wird der Laborfestbettreaktor auf Randgängigkeit, Rückvermischung und Stofftransportlimitierungen überprüft. Die Überprüfung auf Randgängigkeit im Festbettreaktor erfolgt nach Gleichung B.1 (Kapteijn et al. 2008). Anstelle des Reaktordurchmessers wird für den Festbettreaktor die Breite des Ringspalts zwischen Thermoelementführungsrohr und Reaktorwand eingesetzt. Bei Erfüllung der Ungleichung ist Randgängigkeit vernachlässigbar.

$$\frac{d_R}{d_P} = \frac{b_{RS}}{d_P} > 10 \quad (\text{B.1})$$

Zur Überprüfung der angenommenen Kolbenströmung wird die Bodenstein-Zahl berechnet. Zunächst erfolgt die Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten nach Fuller (VDI 2006) mit Gleichung B.2.

$$D_{12} = \frac{0,00143 \cdot T^{1,75} \cdot ((\tilde{M}_1)^{-1} + (\tilde{M}_2)^{-1})^{\frac{1}{2}}}{p \cdot \sqrt{2} \cdot ((\sum \Delta_{v1})^{\frac{1}{3}} + (\sum \Delta_{v2})^{\frac{1}{3}})^2} \quad (\text{B.2})$$

Daraus kann die molekulare Peclet-Zahl berechnet werden (siehe Gleichung B.3) (VDI 2006).

$$Pe_0 = \frac{u_G \cdot d_P}{D_{12}} \quad (\text{B.3})$$

Mit Gleichung B.4 wird daraus die axiale Peclet-Zahl berechnet (VDI 2006).

$$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{D_{Schütt}}{D_{12}} + \frac{1}{K_{ax}} \quad (\text{B.4})$$

mit

$$\frac{D_{Schütt}}{D_{12}} = 1 - \sqrt{1 - \epsilon_G}$$

und

$$K_{ax} = 2$$

Schließlich ergibt sich die Bodenstein-Zahl (Gleichung B.5), die die Konvektion mit der Dispersion ins Verhältnis setzt. Ab Werten von $Bo > 100$ ist die Annahme einer Kolbenströmung gerechtfertigt (VDI 2006).

$$Bo = Pe_{ax} \cdot \frac{L_{Schütt}}{d_P} \quad (\text{B.5})$$

Zur Abschätzung der inneren Stofftransportlimitierung im Laborsuspensions- und Laborfestbettreaktor wird das Weisz-Modul berechnet. Dafür erfolgt zunächst die Berechnung der dynamischen Viskosität des Suspensionsmittels bzw. des FT-Produkts nach Gleichung B.6 (VDI

2006).

$$\ln\left(\frac{\eta_L}{\text{mPa s}}\right) = \ln\left(\frac{\rho_L(20\text{ °C})}{\text{g cm}^{-3}}\right) + \left(\sum \Delta_A + \frac{\sum \Delta_B}{T \text{ K}^{-1}}\right) \quad (\text{B.6})$$

Mit Gleichung B.7 kann der effektive Diffusionskoeffizient mit $D_{i,L}$ aus Gleichung D.11 bestimmt werden. Es wird angenommen, dass der Katalysator in beiden Reaktoren mit Squalan ($\text{C}_{30}\text{H}_{62}$) gefüllt ist.

$$D_{i,\text{eff}} = D_{i,L} \cdot \frac{\epsilon_p}{\tau_L} = D_L \cdot \epsilon_p^{1,5} \quad (\text{B.7})$$

Die Berechnung des Weisz-Moduls erfolgt nach Gleichung B.8. Diese Berechnung gilt strenggenommen nur für eine Reaktion erster Ordnung. Es wird allerdings vereinfachend davon ausgegangen, dass die Reaktion mit einer Kinetik erster Ordnung bezüglich H_2 beschrieben werden kann. Bei Erfüllung der Ungleichung ist keine interne Stofftransportlimitierung zu erwarten (Dittmeyer et al. 2008).

$$\psi = \frac{r_P^2 \cdot r_{i,\text{gem}}}{D_{i,\text{eff}} \cdot c_{i,\text{sl}}} < 0,6 \quad (\text{B.8})$$

Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle B.4 zusammengefasst.

Tab. B.4

Größe	Einheit	Festbettreaktor	Suspensionsreaktor	Gleichung
Geometrie				
d_P	10^{-6} m	50 - 100	50 - 100	-
b_{RS}	10^{-6} m	2000	-	-
$L_{Schütt,Kat}$	m	0,1	-	-
Betriebsbedingungen				
T_R	°C	210	210	-
u_G	$m\ s^{-1}$	0,008	-	-
ϵ_G	-	0,4	-	-
ϵ_P	-	0,5	-	-
$(H_2/CO)_{R,ein}$	-	1 - 15	1 - 2	-
p	MPa	0,2	0,2 - 2	-
Stoffdaten				
H_{H_2}	-	7,3	7,3	D.14
η_L	10^{-4} Pa s	4,97	4,97	B.6
ρ_{Kat}	$kg\ m^{-3}$	1200	1200	-
D_{12}	10^{-5} $m^2\ s^{-1}$	1,75	-	B.2
D_{L,H_2}	10^{-8} $m^2\ s^{-1}$	2,99	2,99	D.11
Randgängigkeit				
$\frac{b_{RS}}{d_P}$	-	20 - 40	-	B.1
Kolbenströmung				
P_{ax}	-	0,095 - 0,182	-	B.4
P_0	-	0,023 - 0,045	-	B.3
Bo	-	182 - 190	-	B.5
innere Stofftransportlimitierung				
$r'_{H_2,exp,max}$	$mol\ m^{-3}$	4,1 - 7,7	2,3 - 8,8	-
D_{eff}	10^{-8} $m^2\ s^{-1}$	1,06	1,06	B.7
ψ	-	0,07 - 0,29	0,01 - 0,18	B.8

C Weitere Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

Ergänzung zu den experimentellen Untersuchungen unter stationären Bedingungen

Das Desaktivierungsverhalten von Co-Katalysatoren aus der Literatur und des eigenen Katalysators ist in Abbildung C.6 dargestellt. Dabei sind die Messpunkte bei denen eine Desaktivierung aufgetreten ist schwarz und die Messpunkte bei denen keine Desaktivierung aufgetreten ist weiß ausgefüllt.

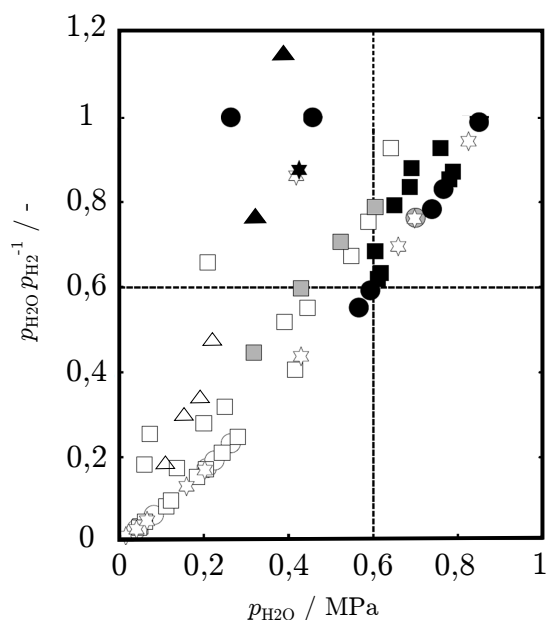


Abb. C.6: Einfluss des H_2O -Partialdrucks und des „Oxidationspotentials“ auf die Desaktivierungsneigung von Kobalt-Katalysatoren nach Rohde (2011), weiß: keine Desaktivierung, grau: reversible Desaktivierung, schwarz: irreversible Desaktivierung, \square $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$: Storsaeter et al. (2005b), Borg et al. (2006), Saib et al. (2006), \circ Co-SiO_2 : Chen et al. (2001), Krishnamoorthy et al. (2002), Kiss et al. (2003), Das et al. (2005), Dalai et al. (2008), Storsaeter et al. (2005a), Co-TiO_2 \star : Bertole et al. (2002), Storsaeter et al. (2005b), $\text{Co/Pt-Al}_2\text{O}_3$ \blacktriangle : eigene Messungen siehe Tabelle 6.1

Tabelle C.5 zeigt die Ergebnisse der Anpassung der kinetischen Parameter an die Versuchsergebnisse im Suspensionsreaktor bei niedrigem Reaktordruck (0,2 MPa).

Tab. C.5: Ermittelte kinetische Parameter des kinetischen Ansatzes nach Yates et al. (1991) mit Gültigkeitsbereich, Versuche im Suspensionsreaktor

Größe	Wert	Einheit
ermittelte kinetische Parameter, Yates et al.		
$k_{FT,Yates}$	$7,63 \cdot 10^{-13}$	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{Pa}^{-2}$
a_{FT}	$2,2 \cdot 10^{-5}$	Pa^{-1}
Gültigkeitsbereich		
T	210	$^{\circ}\text{C}$
$(H_2/CO)_{R,ein}$	1 - 2	-
p	0,2	MPa
X_{CO}	4 - 10	%

Die Güte der Parameteranpassung für Versuche im Festbettreaktor mit einer zweiten Charge des Co-Referenzkatalysators zur Bestimmung der kinetischen Parameter des Ansatzes nach Yates et al. (1991) sind in Abbildung C.7 dargestellt. Es zeigt sich eine hohe Güte der Parameteranpassung über einen großen Umsatzbereich.

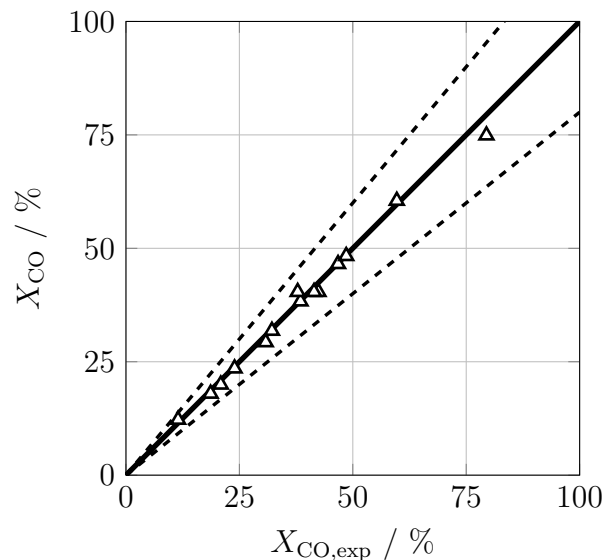


Abb. C.7: Güte der Parameteranpassung des kinetischen Ansatzes nach Yates et al. (1991), Versuche im Festbettreaktor mit zweiter Charge des Co-Referenzkatalysators, Gültigkeitsbereich siehe Tabelle C.6

Die ermittelten kinetischen Parameter des kinetischen Ansatzes nach Yates et al. (1991) im Festbettreaktor mit der zweiten Charge des Co-Referenzkatalysators werden in Tabelle C.6 gezeigt.

Tab. C.6: Ermittelte kinetische Parameter des kinetischen Ansatzes nach Yates et al. (1991) mit Gültigkeitsbereich, Versuche im Festbettreaktor mit zweiter Charge des Co-Referenzkatalysators.

Größe	Wert	Einheit
ermittelte kinetische Parameter, Yates et al.		
$k_{0,Yates}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1} \text{Pa}^{-2}$
a_{FT}	$3,65 \cdot 10^{-5}$	Pa^{-1}
E_A	90	kJ mol^{-1}
Gültigkeitsbereich		
T	190, 200, 210	$^{\circ}\text{C}$
$(H_2/CO)_{R,ein}$	2	-
p	1	MPa
X_{CO}	12 - 60	%

Die Anpassung der kinetischen Parameter eines Ansatzes nach erster Ordnung bezüglich H_2 an die Versuchsergebnisse im Laborsuspensionsreaktor ist in Abbildung C.8 gezeigt. Es zeigt sich keine zufriedenstellende Anpassungsgüte.

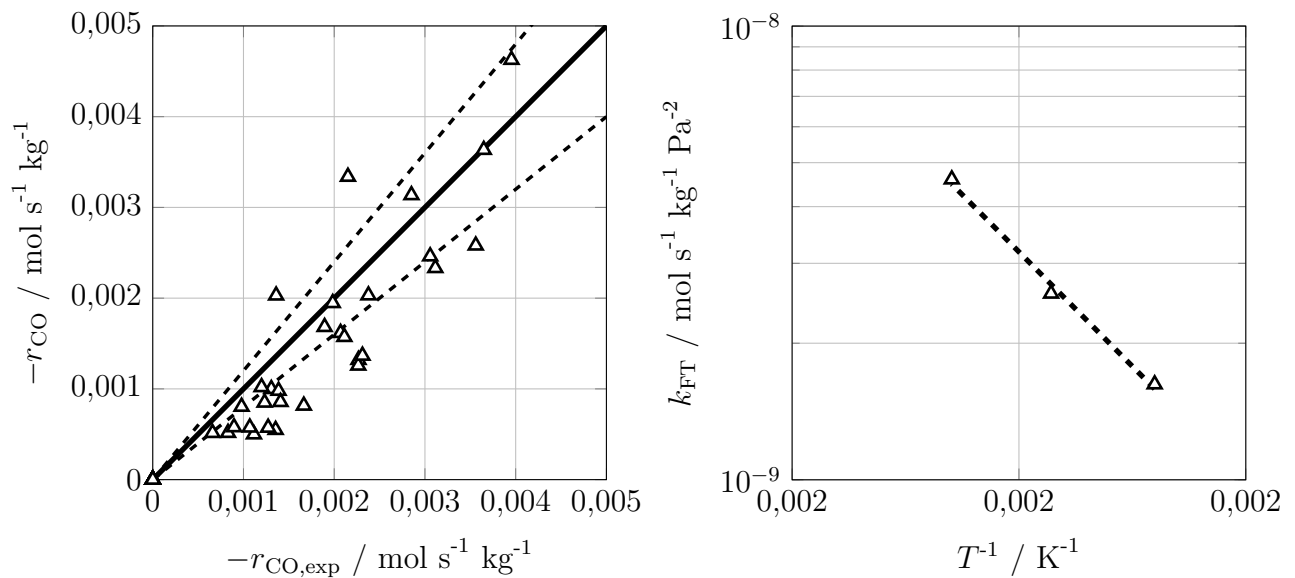


Abb. C.8: Güte der Parameteranpassung der kinetischen Parameter eines kinetischen Ansatzes nach erster Ordnung in H_2 , Versuche im Laborsuspensionsreaktor

In Abbildung C.9 sind die i-Alken-zu-n-Alkan-Verhältnisse über dem $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnis aufgetragen. Eine starke Abnahme des i-Alkenanteils mit steigendem $(H_2/CO)_{R,ein}$ ist für alle dargestellten C-Spezies zu erkennen.

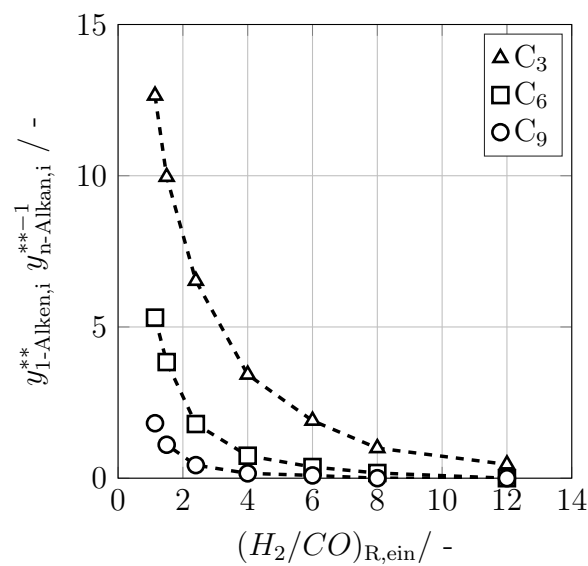


Abb. C.9: Alken-zu-Alken-Verhältnis in Abhängigkeit des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses, Versuche im Festbettreaktor, mit offline-GC gemessen, Bedingungen siehe Tabelle 6.3.

Ergänzung zu experimentellen Untersuchungen mit sprungartiger Änderung der Betriebsparameter

Im Folgenden sind weitere Versuchsergebnisse mit Sprungänderung der Betriebsvariablen gezeigt. Abbildung C.10 zeigt zwei Versuche mit Sprungänderung des Temperatursollwerts im Heißabscheider und Laborsuspensionsreaktor ohne Reaktion. Neben den experimentellen Ergebnissen sind außerdem die Ergebnisse der zugehörigen rechnerischen Untersuchung dargestellt.

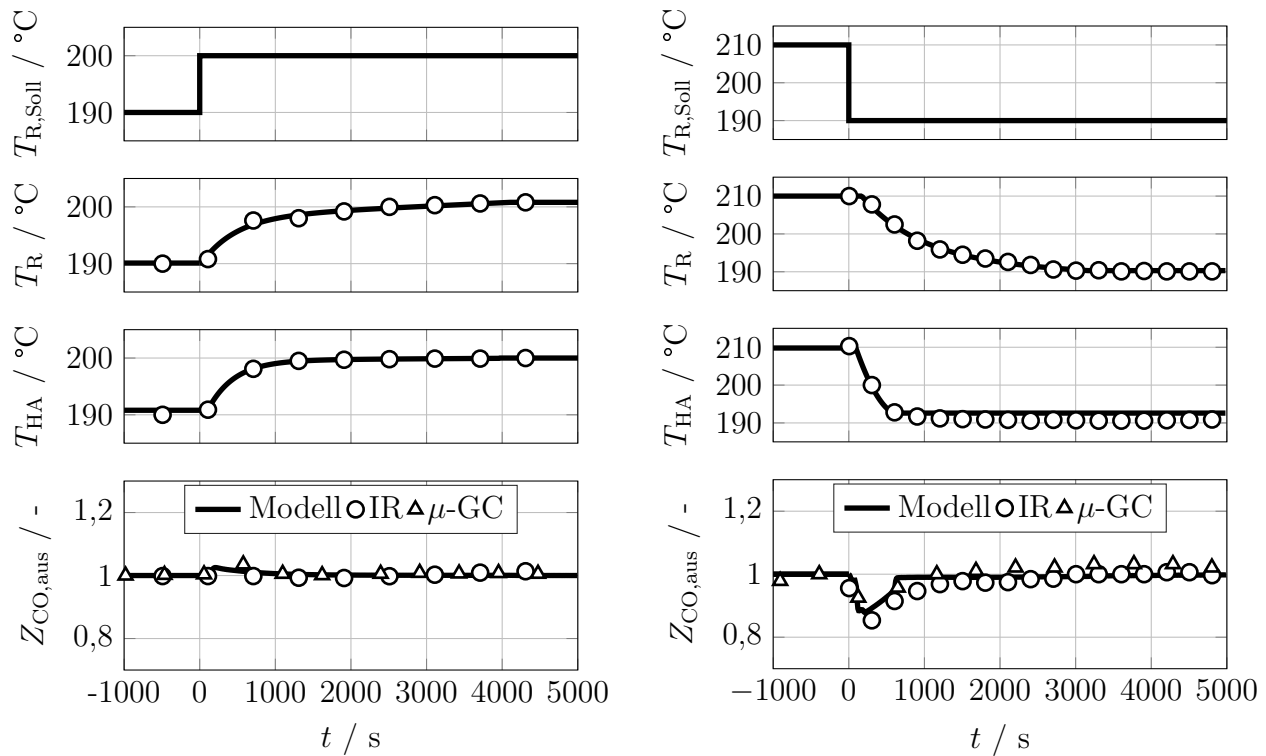


Abb. C.10: Sprungänderung des Temperatursollwerts in Reaktor und Heißabscheider zum Zeitpunkt $t = 0$ s, Versuche im Suspensionsreaktor ohne Reaktion, links: $F_{V,aus,NTP} = 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F_{V,ein,NTP} = 75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 0,5 MPa, rechts: $F_{V,aus,NTP} = 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F_{V,ein,NTP} = 75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 1 MPa

In Abbildung C.11 ist ein weiterer Versuch mit Sprungänderung des Temperatursollwerts im Heißabscheider und Laborsuspensionsreaktor dargestellt.

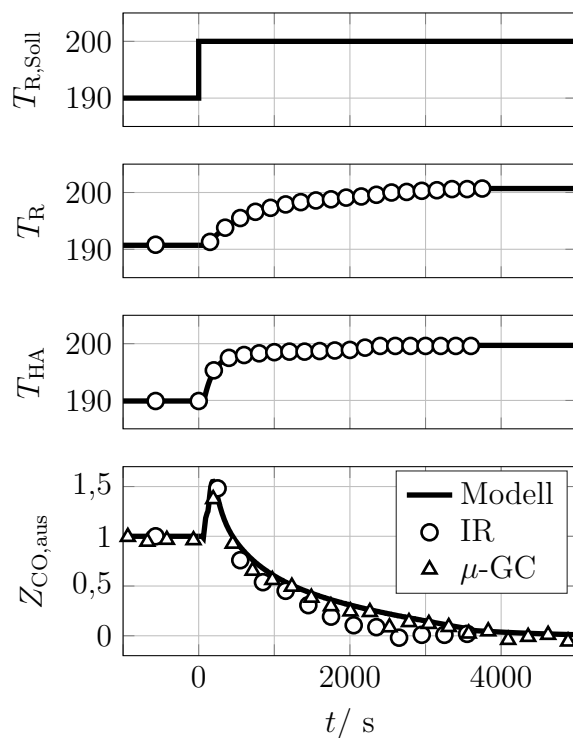


Abb. C.11: Sprungänderung des Temperatursollwerts im Reaktor und im Heißabscheider zum Zeitpunkt $t = 0$ s, Versuche im Suspensionsreaktor mit 2 g des Co-Referenzkatalysators, $F_{V,aus,NTP} = 180 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F_{V,ein,NTP} = 60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 0,5 MPa

Die Ergebnisse eines Versuches mit Sprungänderung des Eintrittsvolumenstromes ist in Abbildung C.12 gezeigt. Die Abbildung C.13 zeigt zwei weitere Versuche mit Sprungänderung des

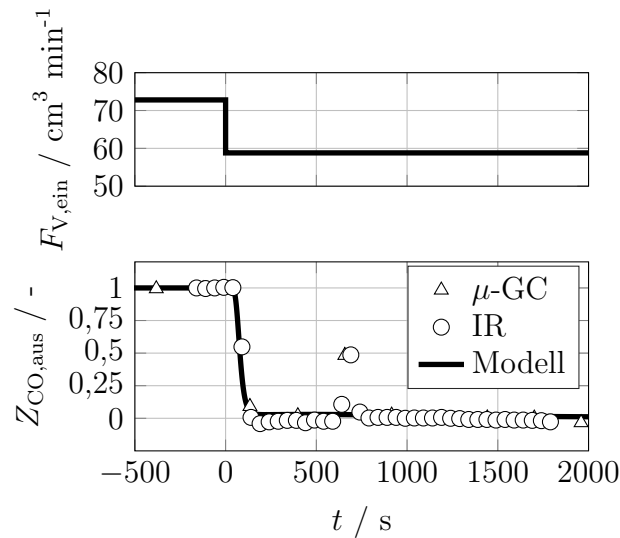


Abb. C.12: Sprungänderung des Eintrittsvolumenstromes zum Zeitpunkt $t = 0$ s, Versuche im Suspensionsreaktor mit 2 g des Co-Referenzkatalysators, $F_{V,aus,NTP} = 180 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 200°C , $0,5 \text{ MPa}$

Eintrittsvolumenstromes im Laborsuspensionsreaktor ohne Reaktion.

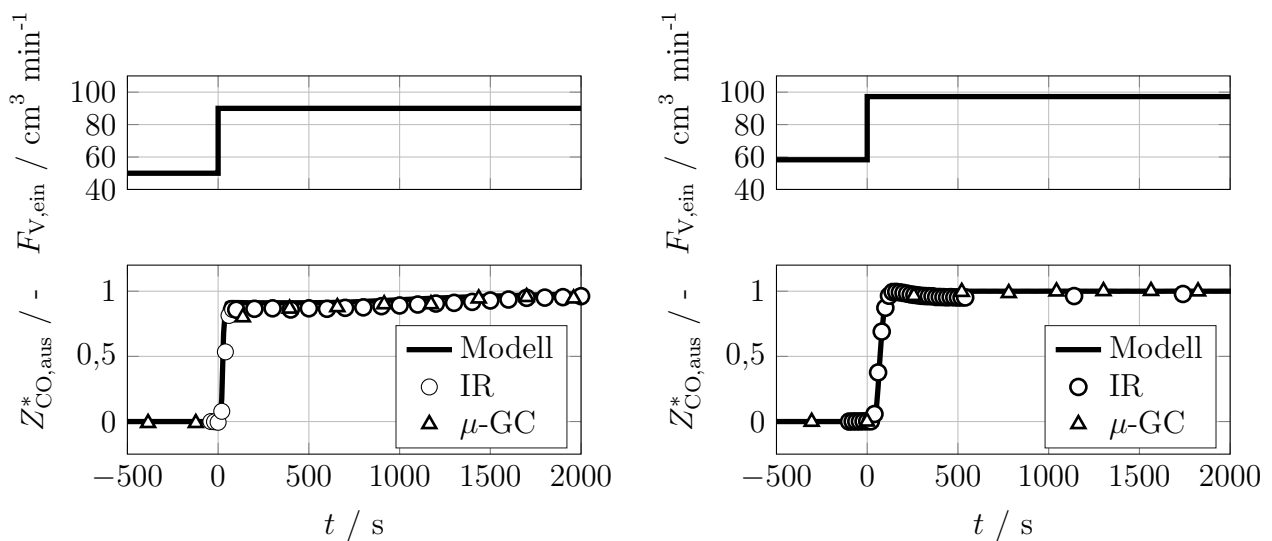


Abb. C.13: Sprungänderung des Eintrittsvolumenstromes zum Zeitpunkt $t = 0$ s, Versuche im Suspensionsreaktor ohne Reaktion, links: $F_{V,aus,NTP} = 500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 200°C , 1 MPa , rechts: $F_{V,aus,NTP} = 180 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 200°C , $0,5 \text{ MPa}$

Zur Validierung des mathematischen Modells der Laborapparatur wurden Versuche mit sprungartiger Änderung der CO-Konzentration durchgeführt. Die Ergebnisse zweier Versuche sind in Abbildung C.14 dargestellt.

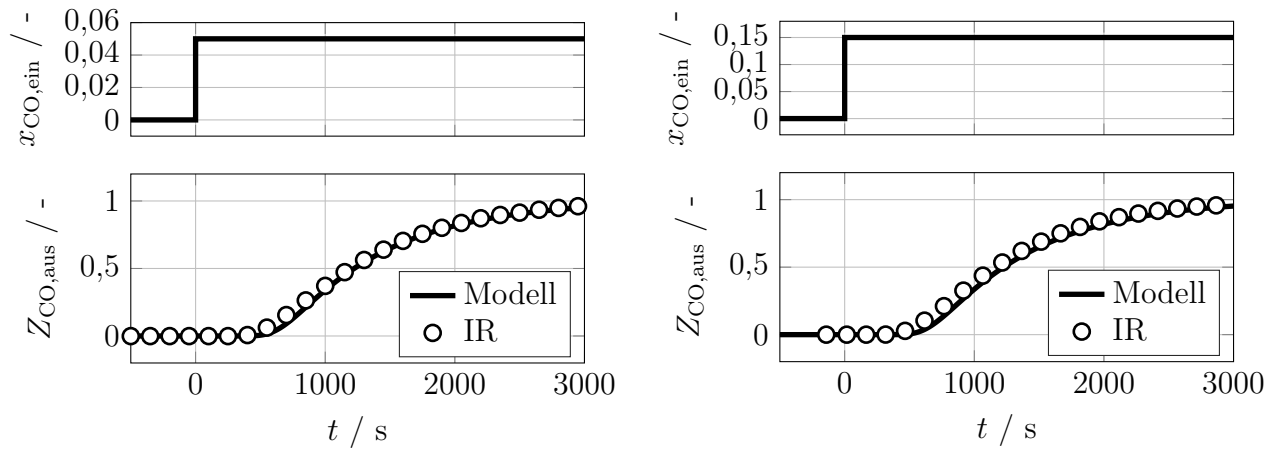


Abb. C.14: Validierung des mathematischen Modells der Laborapparatur, Versuche mit sprungartiger Variation der CO-Konzentration im Anlageneintritt zum Zeitpunkt $t = 0$ s, Berechnung mit mathematischem Modell der Laborapparatur, Suspensionsreaktor ohne Katalysator, ($F_{V,\text{ein,NTP}} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $210 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 MPa)

Ergänzung zu experimentellen Untersuchungen mit periodischer Änderung des $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisses

Abbildung C.15 zeigt moderate periodische Änderungen des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses, die zur Validierung des mathematischen Modells der Laborapparatur durchgeführt wurden.

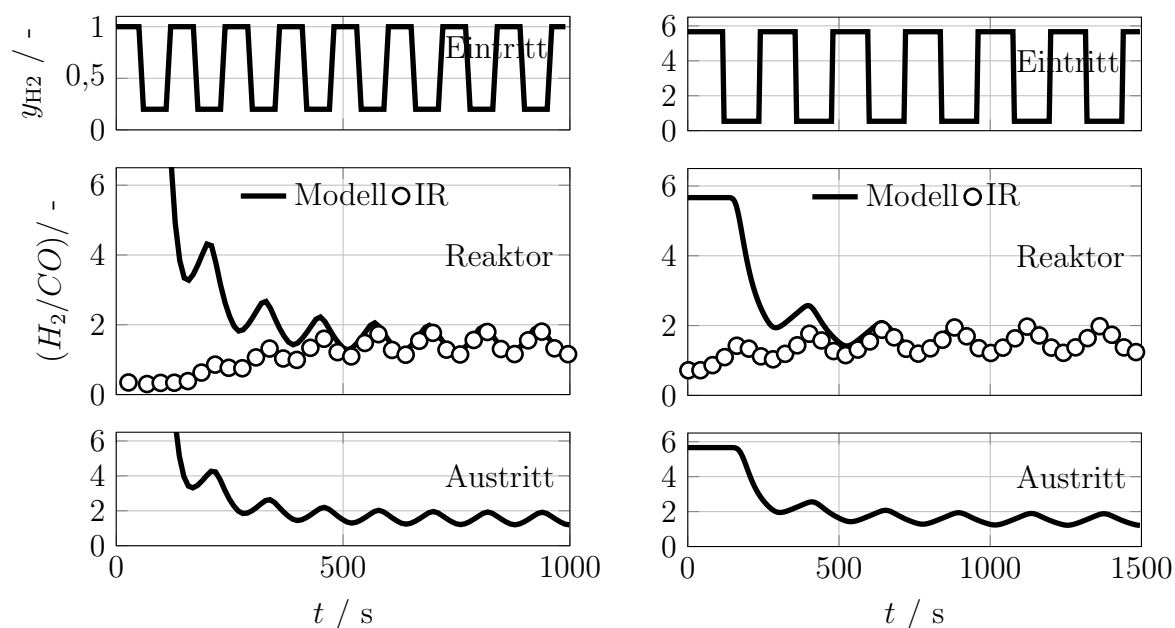


Abb. C.15: Moderate periodische Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses zur Validierung des mathematischen Modells der Laborapparatur bzgl. einzustellender $(H_2/CO)_{R,ein}$ -Verhältnisse für moderate periodische Änderungen des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses, Versuche im Suspensionsreaktor ohne Reaktion, mit IR-Sensor gemessen, $F_{V,aus,NTP} = 400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F_{V,ein,NTP} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 210°C , $0,2 \text{ MPa}$, $t_{per} = 60 \text{ s}$ (links) bzw. 120 s (rechts)

In Abbildung C.16 sind CH_4 -, C_3 - und C_6 -Stoffströme am Austritt des Reaktors bei moderater periodischer Änderung des $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R}}$ -Verhältnisses für eine Periodendauer von $t_{\text{per}} = 240$ s dargestellt. Die linke Abbildung zeigt Versuche, die im Suspensionsreaktor durchgeführt wurden. Auf der rechten Seite sind Versuche im Laborfestbettreaktor dargestellt.

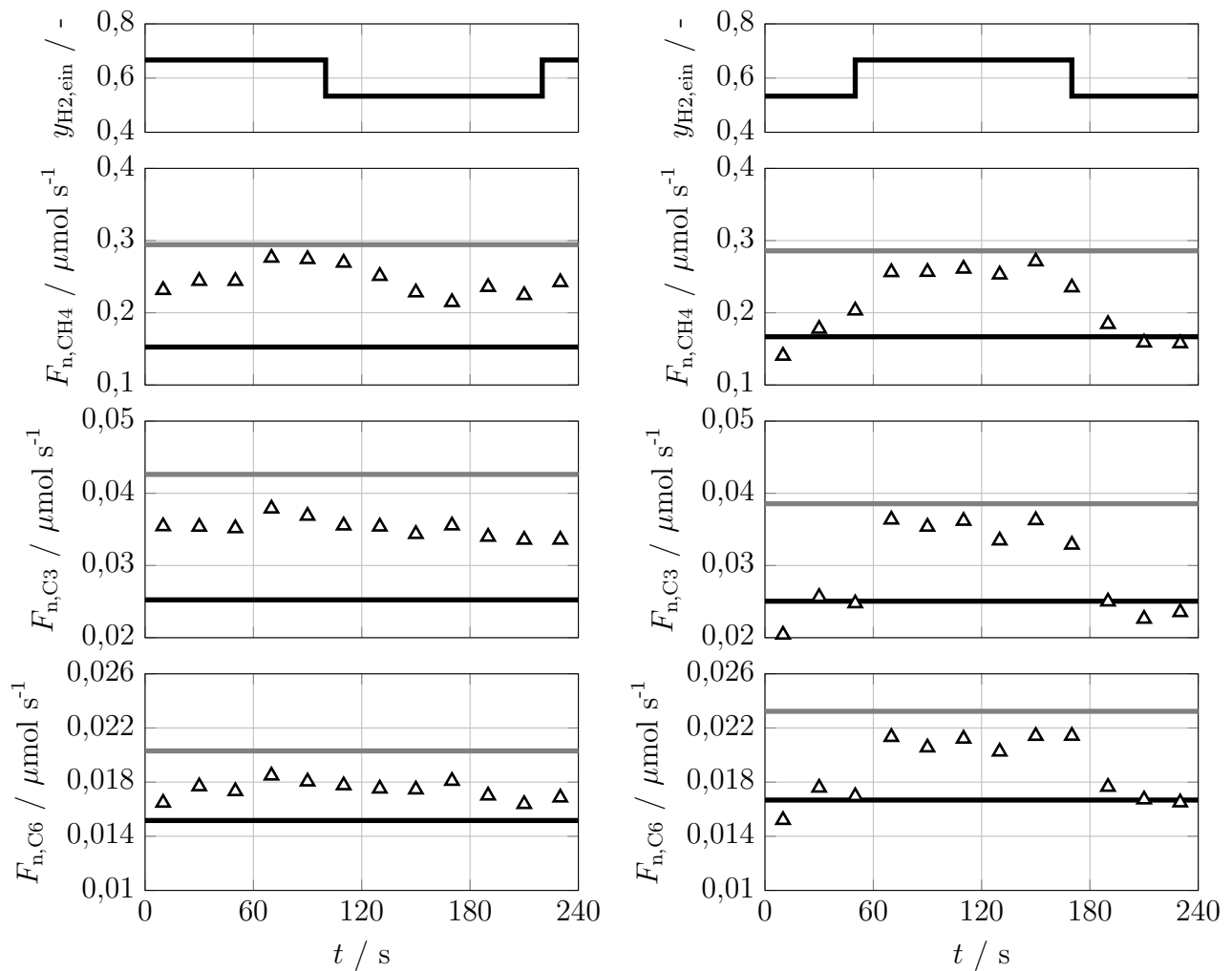


Abb. C.16: CH_4 -, C_3 - und C_6 -Stoffströme am Austritt des Reaktors bei moderater periodischer Änderung des $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R}}$ -Verhältnisses dargestellt über eine Periodendauer im eingeschwungenen Zustand, Versuche im Suspensionsreaktor (links) mit 2 g bzw. im Festbettreaktor (rechts) mit 1 g des Co-Referenzkatalysators, mit online-GC gemessen, —: unter stationären Bedingungen bei $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R}, \text{ein}} = 1,1$, - - -: unter stationären Bedingungen bei $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R}, \text{ein}} = 1,5$, —: unter stationären Bedingungen bei $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R}, \text{ein}} = 2$, $F_{\text{V}, \text{ein}, \text{NTP}} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $210 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,2 \text{ MPa}$, $t_{\text{per}} = 240 \text{ s}$

In Abbildung C.17 sind die CH_4 -, C_3 -, C_6 - und C_9 -Stoffmengenanteile am Austritt des Reaktors bei moderater periodischer Änderung des $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R}}$ -Verhältnisses für den gleichen Versuch wie in Abbildung C.16 dargestellt.

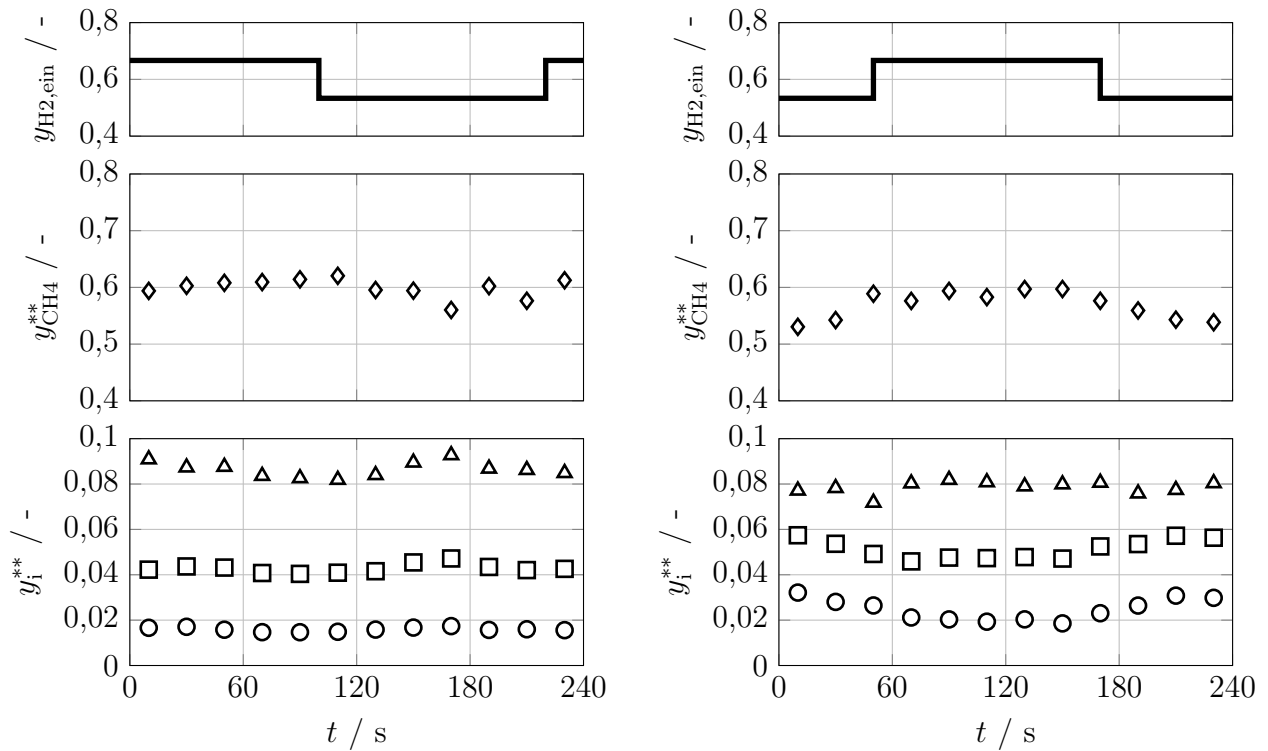


Abb. C.17: CH_4 -, C_3 -, C_6 - und C_9 -Stoffmengenanteile am Austritt des Reaktors bei moderater periodischer Änderung des $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R}}$ -Verhältnisses dargestellt über eine Periodendauer im eingeschwungenen Zustand, Versuche im Suspensionsreaktor (links) mit 2 g bzw. im Festbettreaktor (rechts) mit 1 g des Co-Referenzkatalysators, mit online-GC gemessen, \blacktriangle : C_3 , \square : C_6 , \circ : C_9 , $F_{\text{V,aus,NTP}} = 400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F_{\text{V,ein,NTP}} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $210 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,2 \text{ MPa}$, $t_{\text{per}} = 240 \text{ s}$

Die CO-, H₂- und CH₄-Stoffströme am Austritt des Reaktors bei einer moderaten periodischen Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses sind in Abbildung C.18 über einer Periode aufgetragen. Auf der linken Seite finden sich die im Laborsuspensionsreaktor ermittelten Ergebnisse. Auf der rechten Seite sind die im Festbettreaktor gemessenen Stoffströme aufgetragen.

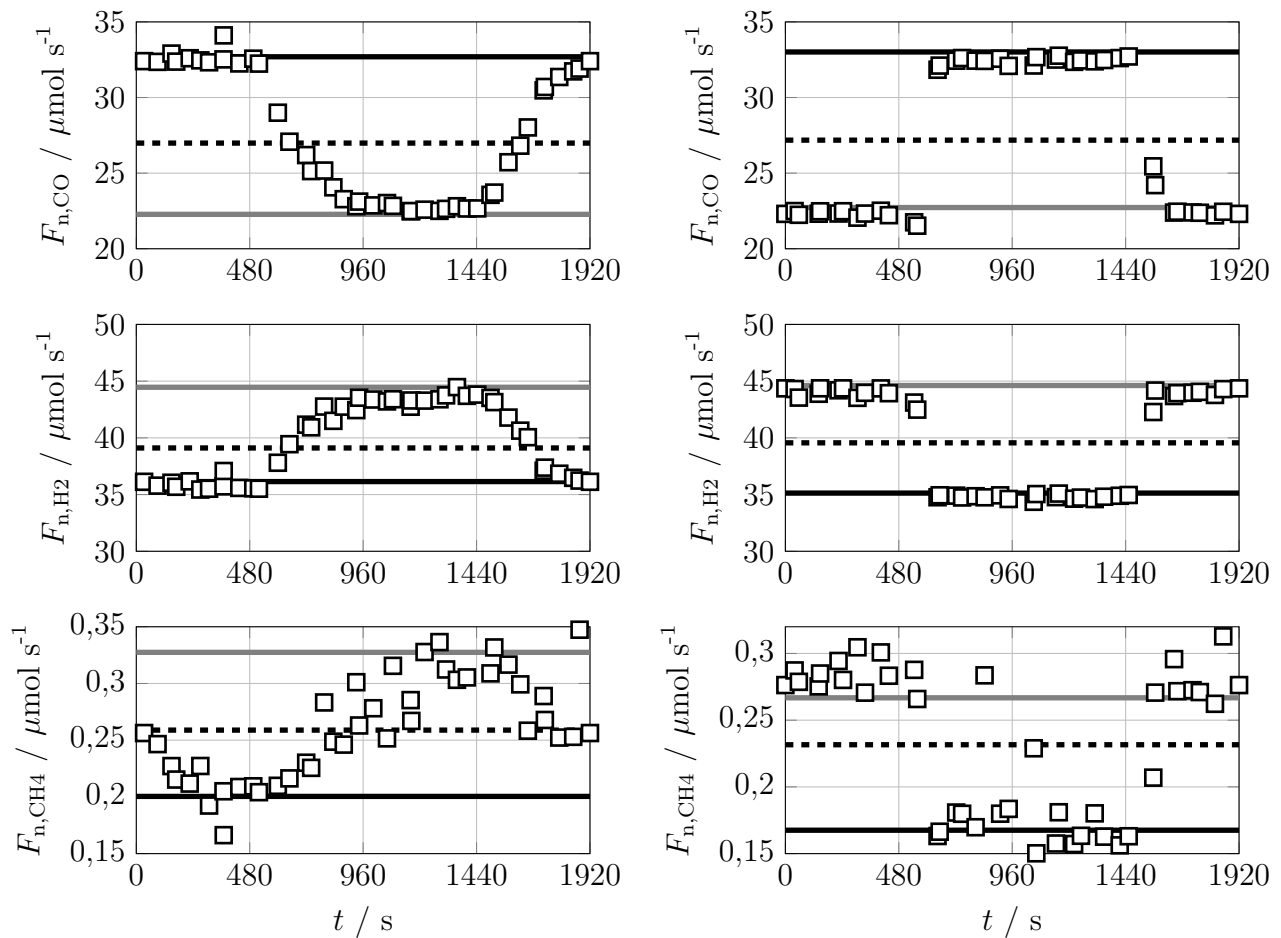


Abb. C.18: CO-, H₂- und CH₄-Stoffströme am Austritt des Reaktors bei moderater periodischer Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses dargestellt über eine Periodendauer im eingeschwungenen Zustand, Versuche im Suspensionsreaktor (links) mit 2 g bzw. im Festbettreaktor (rechts) mit 1 g des Co-Referenzkatalysators, mit online-GC gemessen, —: unter stationären Bedingungen bei $(H_2/CO)_{R,ein} = 1,1$, - - -: unter stationären Bedingungen bei $(H_2/CO)_{R,ein} = 1,5$, —: unter stationären Bedingungen bei $(H_2/CO)_{R,ein} = 2$, $F_{V,ein,NTP} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $210 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,2 \text{ MPa}$, $t_{per} = 1920 \text{ s}$

Die Abbildung C.19 zeigt die Stoffmengenanteile von CH_4 - bzw. der C_3 -, C_6 - und C_9 -Spezies am Austritt des Suspensionsreaktors (links) und des Festbettreaktors (rechts) für den gleichen Versuch wie in Abbildung C.18.

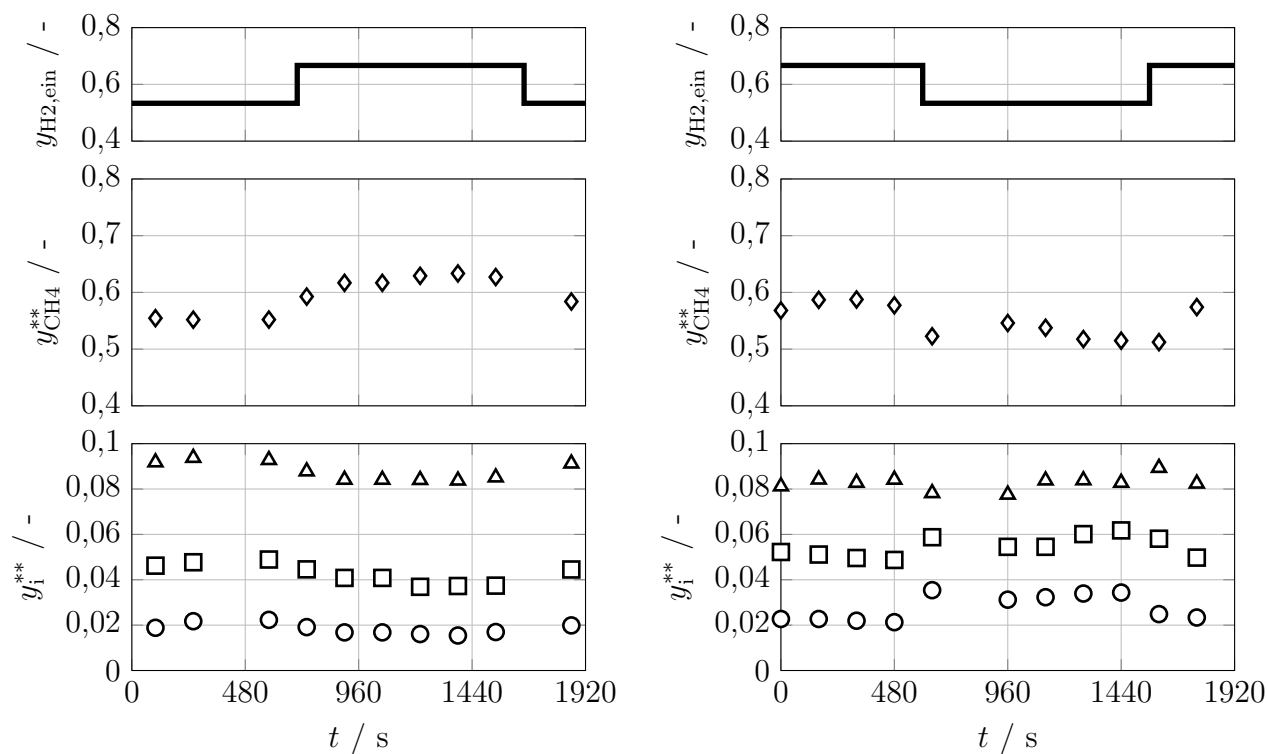


Abb. C.19: CH_4 -, C_3 -, C_6 - und C_9 -Stoffmengenanteile am Austritt des Reaktors bei moderater periodischer Änderung des $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R}}$ -Verhältnisses dargestellt über eine Periodendauer im eingeschwungenen Zustand, Versuche im Suspensionsreaktor (links) mit 2 g bzw. im Festbettreaktor (rechts) mit 1 g des Co-Referenzkatalysators, mit online-GC gemessen, \blacktriangle : C_3 , \square : C_6 , \circ : C_9 , $F_{\text{V,aus,NTP}} = 400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F_{\text{V,ein,NTP}} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $210 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,2 \text{ MPa}$, $t_{\text{per}} = 1920 \text{ s}$

Die gemittelten CO-Verbrauchs- bzw. CH₄-Bildungsgeschwindigkeiten sind in Abhängigkeit der Periodendauer für eine moderate periodische Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses in Abbildung C.20 dargestellt.

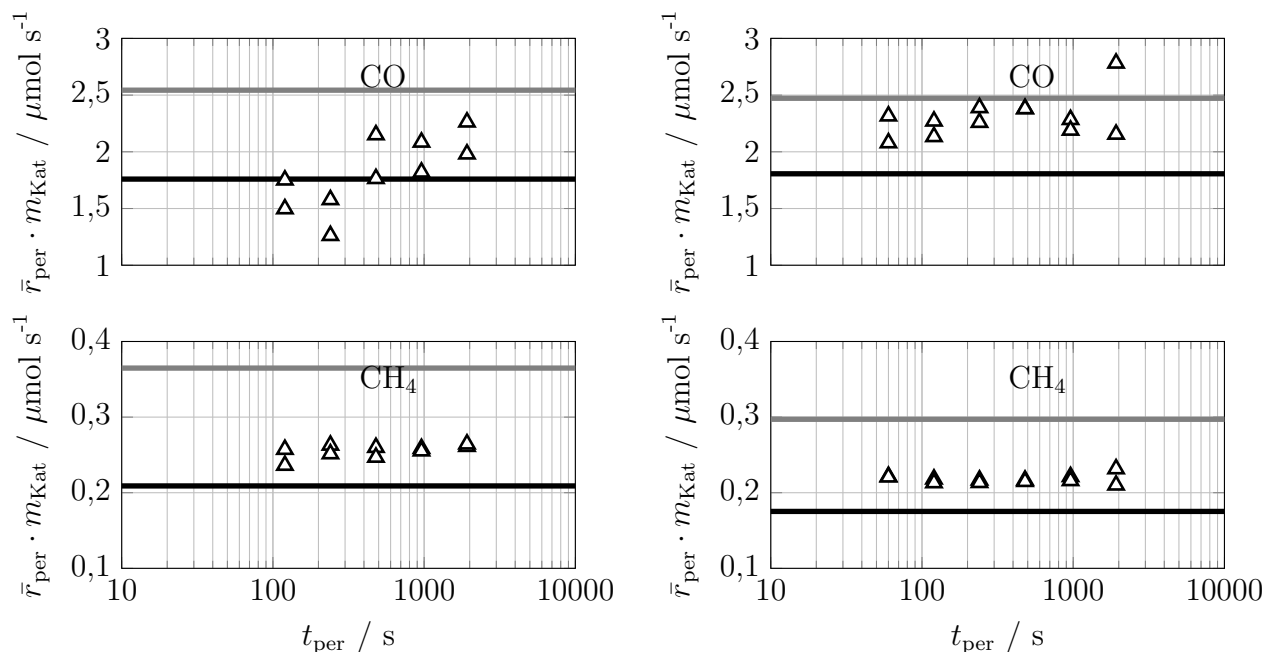


Abb. C.20: Gemittelte integrale CO-Verbrauchs- bzw. CH₄-Bildungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Periodendauer bei moderater $((H_2/CO)_R = 1,1 \leftrightarrow 2)$ periodischer Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses, Versuch im Laborsuspensionsreaktor mit 2 g (links) bzw. im Festbettreaktor mit 1 g (rechts) des Co-Referenzkatalysators, mit online-GC gemessen, —: unter stationären Bedingungen bei $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 1,1$, —: unter stationären Bedingungen bei $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 2$, $F_{V,\text{ein},\text{NTP}} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 210 °C, 0,2 MPa

Abbildung C.21 zeigt die gemittelten CO-Verbrauchs- bzw. CH₄-Bildungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Periodendauer für eine extreme periodische Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses im Laborfestbettreaktor.

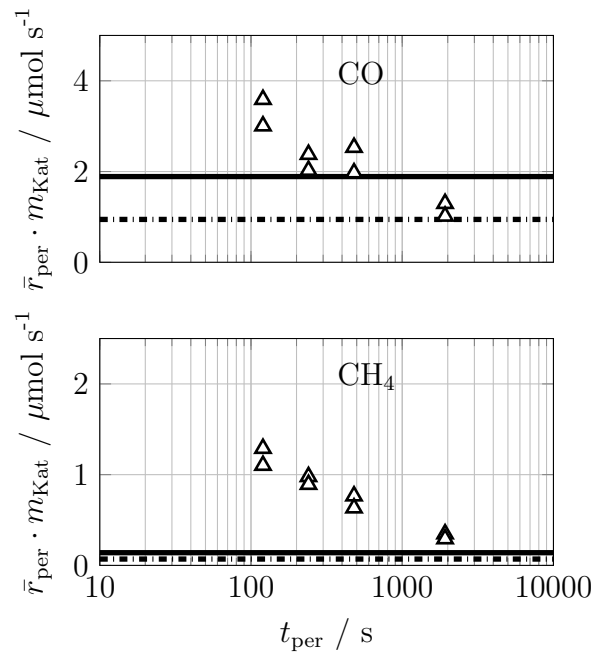


Abb. C.21: Gemittelte CO-Verbrauchs- bzw. CH₄-Bildungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Periodendauer bei extremer ($(H_2/CO)_R = 1,1 \leftrightarrow \infty$) periodischer Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses, Versuche im Festbettreaktor mit 1 g des Co-Referenzkatalysators, mit online-GC gemessen, —: unter stationären Bedingungen bei $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 1,1$, - - - - : $\bar{r}_{\text{per}} = \frac{\bar{r}_{\text{per},(H_2/CO)_{R,\text{ein}}=1,1}}{2}$, $F_{V,\text{ein},\text{NTP}} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 210 °C, 0,2 MPa

Die Ergebnisse aus dem offline-GC bei moderater (links) und extremer (rechts) periodischer Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses sind in den Abbildungen C.22 (Alkane)

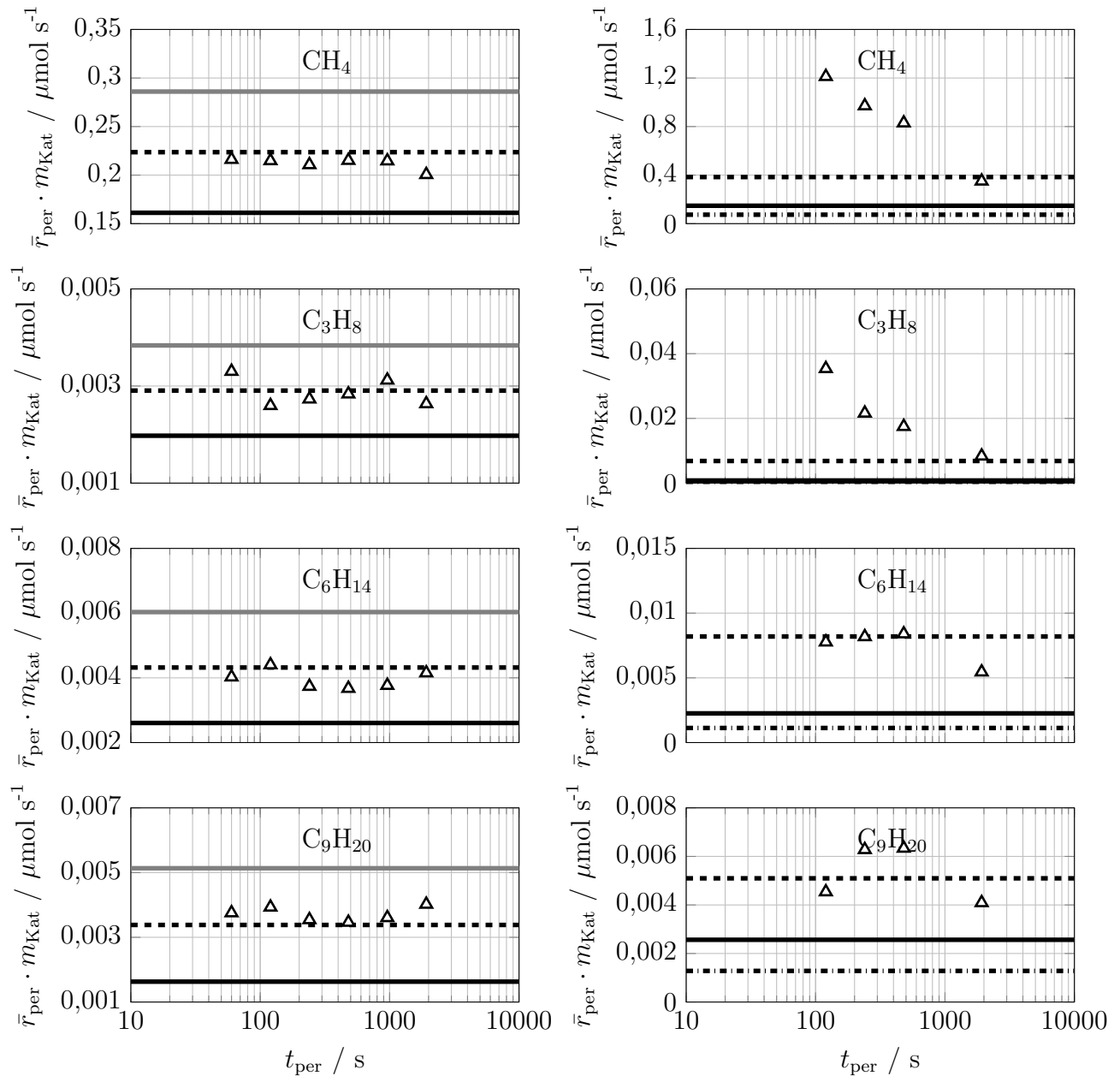


Abb. C.22: Gemittelte Alkan-Stoffströme am Austritt des Reaktors in Abhängigkeit der Periodendauer bei moderater (links, $(H_2/CO)_R = 1,1 \leftrightarrow 2$) und extremer (rechts, $(H_2/CO)_R = 1,1 \leftrightarrow \infty$) periodischer Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses, Versuche im Festbettreaktor mit 1 g des Co-Referenzkatalysators, mit online-GC gemessen, —: unter stationären Bedingungen bei $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 1,1$, - - -: unter stationären Bedingungen bei $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 1,5$ (links) und 3,2 (rechts), ····: $\bar{r}_{\text{per}} = \frac{\bar{r}_{\text{per},(H_2/CO)_{R,\text{ein}}=1,1}}{2}$, —: unter stationären Bedingungen bei $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 2$, $F_{V,\text{ein},\text{NTP}} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 210 °C, 0,2 MPa

und C.23 (Alkene) dargestellt.

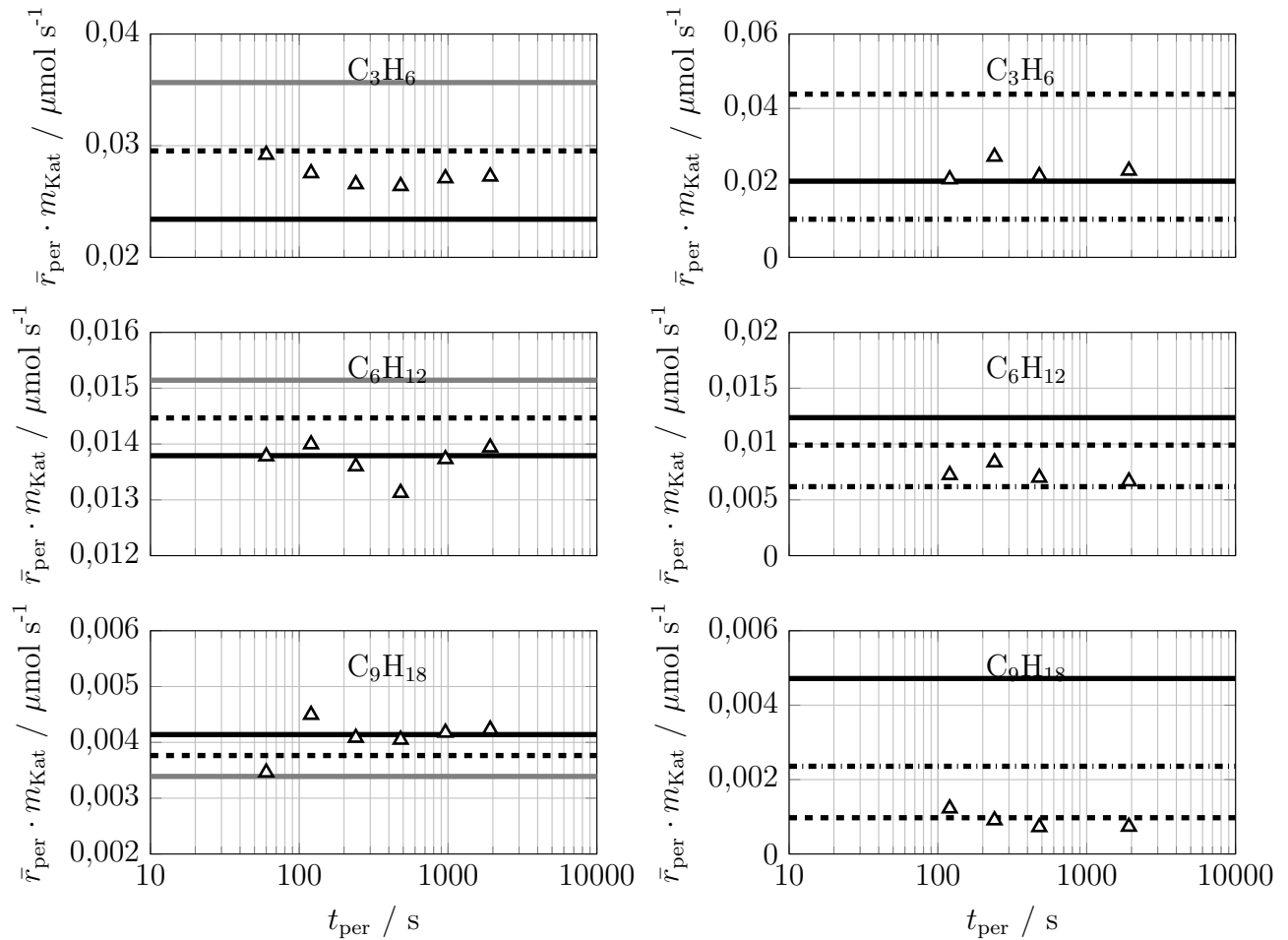


Abb. C.23: Gemittelte integrale C_3H_6 -, C_6H_{12} - und C_9H_{18} -Stoffströme am Austritt des Reaktors in Abhängigkeit der Periodendauer bei moderater (links, $(H_2/CO)_R = 1,1 \leftrightarrow 2$) und extremer (rechts, $(H_2/CO)_R = 1,1 \leftrightarrow \infty$) periodischer Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses, Versuche im Festbettreaktor mit 1 g des Co-Referenzkatalysators, mit online-GC gemessen, —: unter stationären Bedingungen bei $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 1,1$, - - -: unter stationären Bedingungen bei $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 1,5$ (links) und 3,2 (rechts), - · - · -: $\bar{r}_{\text{per}} = \frac{\bar{r}_{\text{per,hhcorein}=1,1}}{2}$, —: unter stationären Bedingungen bei $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 2$, $F_{V,\text{ein,NTP}} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $210 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,2 \text{ MPa}$

In Abbildung C.24 sind die gemittelten Alkan-Bildungsraten in Abhängigkeit der Periodendauer bei moderater periodischer Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses dargestellt.

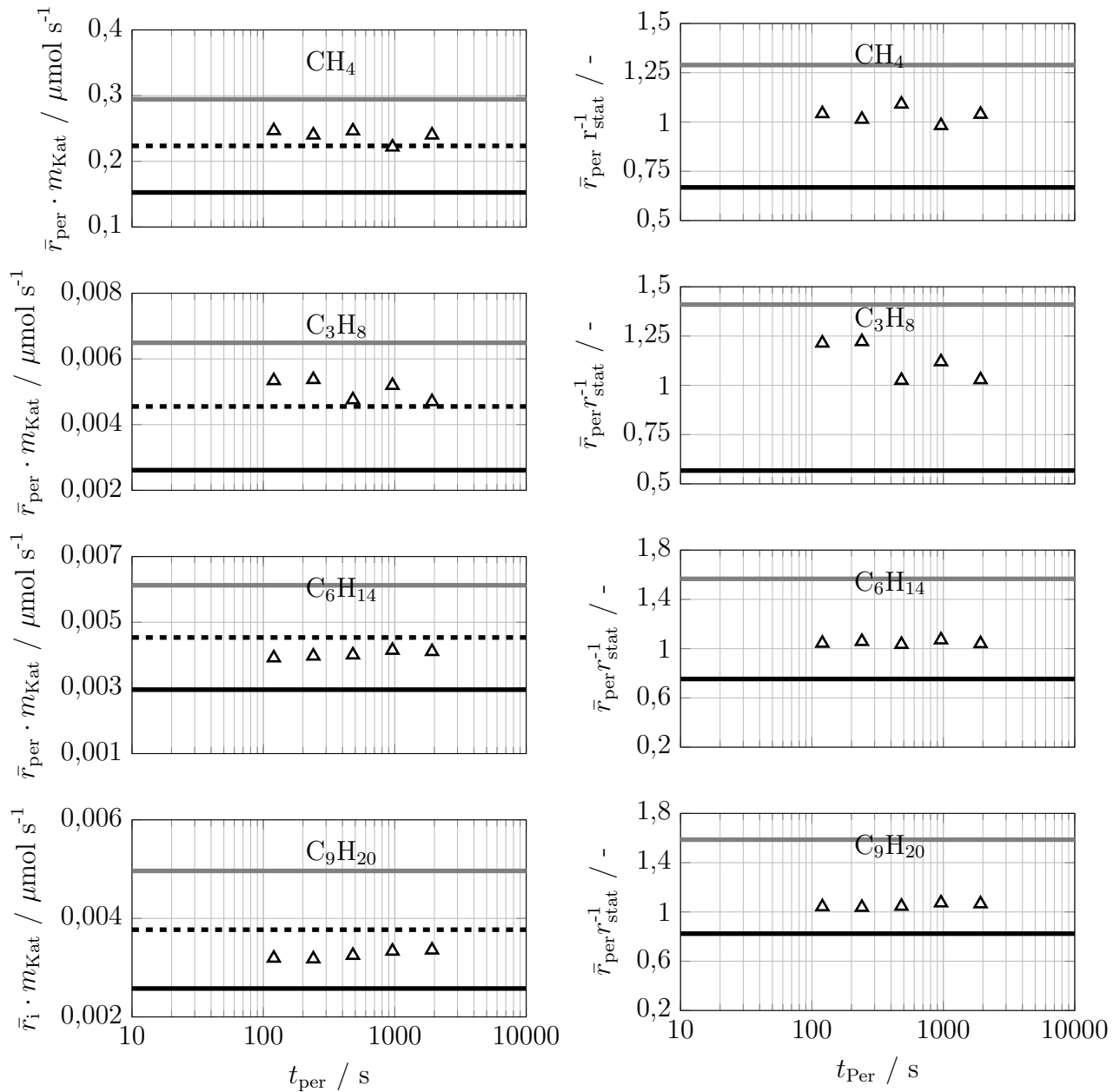


Abb. C.24: Gemittelte Alkan-Bildungsraten in Abhängigkeit der Periodendauer bei moderater $((H_2/CO)_R = 1,1 \leftrightarrow 2)$ periodischer Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses, Versuche im Laborsuspensionsreaktor mit 2 g des Co-Referenzkatalysators, mit offline-GC gemessen, —: unter stationären Bedingungen bei $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 1,1$, - - -: unter stationären Bedingungen bei $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 1,5$, —: unter stationären Bedingungen bei $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 2$, $F_{V,\text{ein},\text{NTP}} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $210 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,2 \text{ MPa}$

Abbildung C.25 zeigt die Bildungsraten der Alkene. In den Abbildungen links werden die

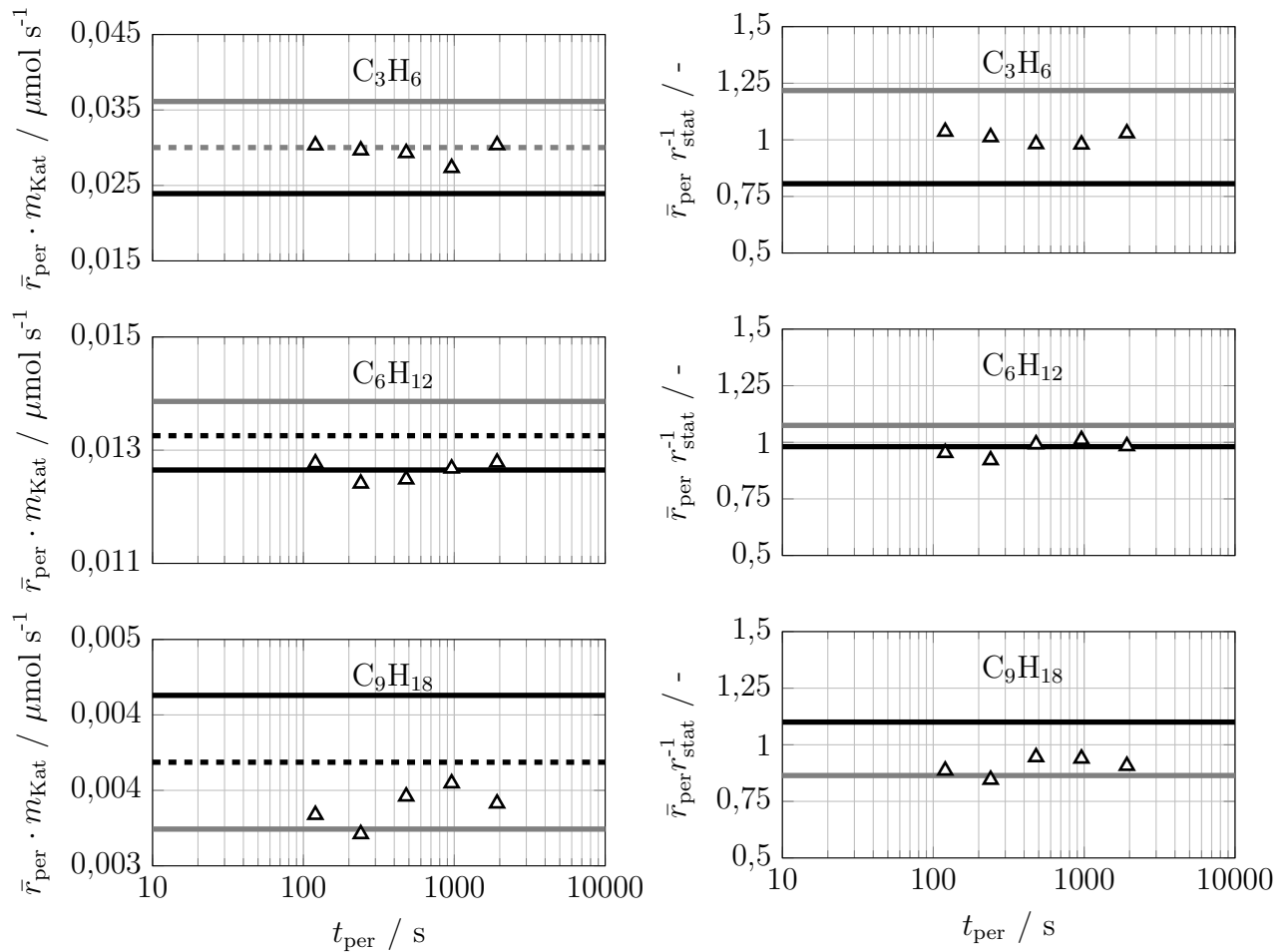


Abb. C.25: Gemittelte Alken-Bildungsraten in Abhängigkeit der Periodendauer bei moderater ($(H_2/CO)_R = 1,1 \leftrightarrow 2$) periodischer Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses, Versuche im Laborsuspensionsreaktor mit 2 g des Co-Referenzkatalysators, mit offline-GC gemessen, —: unter stationären Bedingungen bei $(H_2/CO)_{R,ein} = 1,1$, - - -: unter stationären Bedingungen bei $(H_2/CO)_{R,ein} = 1,5$, —: unter stationären Bedingungen bei $(H_2/CO)_{R,ein} = 2$, $F_{V,aus,NTP} = 300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F_{V,ein,NTP} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $210 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,2 \text{ MPa}$

absoluten Bildungsraten gezeigt. In den Abbildungen rechts sind die auf stationäre Werte normierten Bildungsraten dargestellt.

In Abbildung C.26 werden die Ergebnisse der Berechnungen mit dem mathematischen Modell der Laborapparatur für eine moderate periodische Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses gezeigt. Das Modell wurde für diesen Zweck erweitert und berücksichtigt die Produktverteilung mit einem in der Veröffentlichung von Vervloet et al. (2012) vorgestellten empirischen Ansatz. Für diese spezielle Berechnung wurde angenommen, dass sich die Löslichkeiten der KWSt nicht unterscheiden.

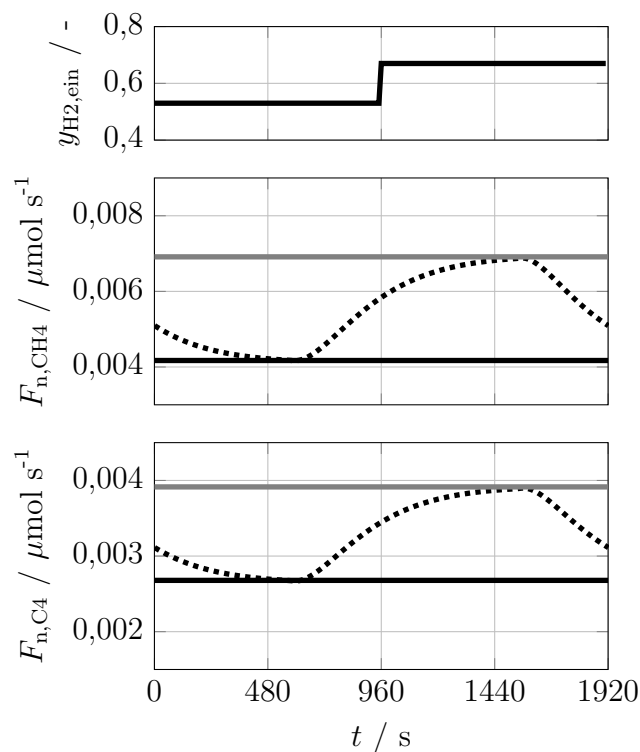


Abb. C.26: Stoffströme berechnet für CH_4 und C_4 am Suspensionsreaktoraustritt, Modellrechnung für eine moderate periodische Änderung des $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ -Verhältnisses, mit $H_{CH_4} = H_{C_4}$, $t_{\text{per}} = 1920$ s, $F_{V,\text{ein},\text{NTP}} = 100$ cm³ min⁻¹, 210 °C, 0,2 MPa, - - -: $(H_2/CO)_R = 1,1 \leftrightarrow 2$, —: $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 2$, —: $(H_2/CO)_{R,\text{ein}} = 1,1$

Abbildung C.27 zeigt die CH_4 -, C_3 - und C_6 -Stoffströme (links) bzw. Stoffmengenanteile (rechts)

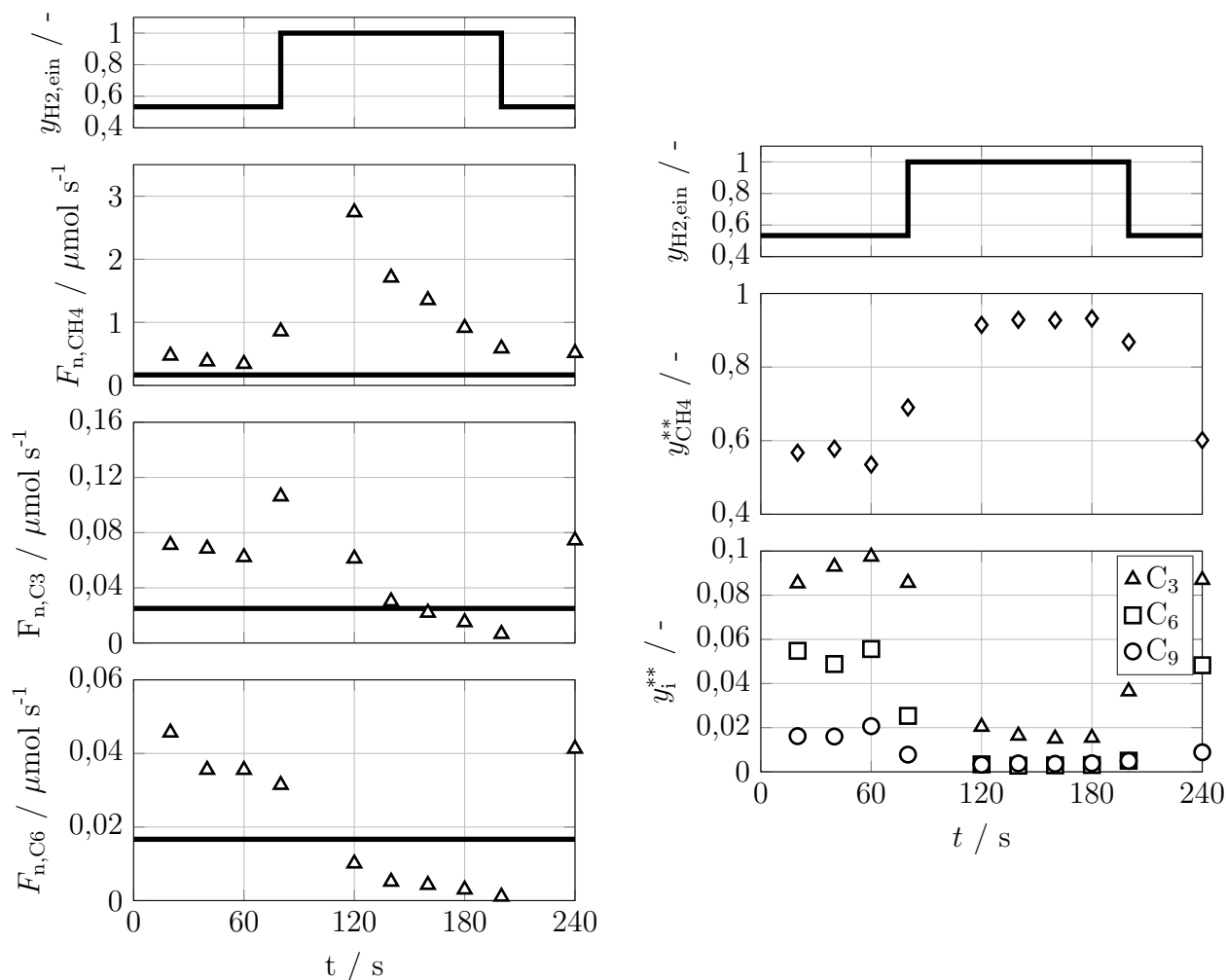


Abb. C.27: CH_4 -, C_3 - und C_6 -Stoffströme (links) bzw. Stoffmengenanteile (rechts) extremer periodischer Änderung des $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R}}$ -Verhältnisses ($(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R}} = 1,1 \leftrightarrow \infty$) dargestellt über eine Periodendauer im eingeschwungenen Zustand am Reaktoraustritt, Versuche im Festbettreaktor mit 1 g des Co-Referenzkatalysators, Änderung im Anlageneintritt nur schematisch bezüglich Zeit dargestellt, mit offline-GC gemessen, $F_{\text{V,ein,NTP}} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $210 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,2 \text{ MPa}$, $t_{\text{per}} = 240 \text{ s}$ (links) bzw. 1920 s (rechts)

(rechts) für eine extreme periodische Änderung des $(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{R}}$ -Verhältnisses im Laborfestbettreaktor.

Abbildung C.28 zeigt einen Versuch bei dem zwischen reinem H_2 und reinem CO periodisch

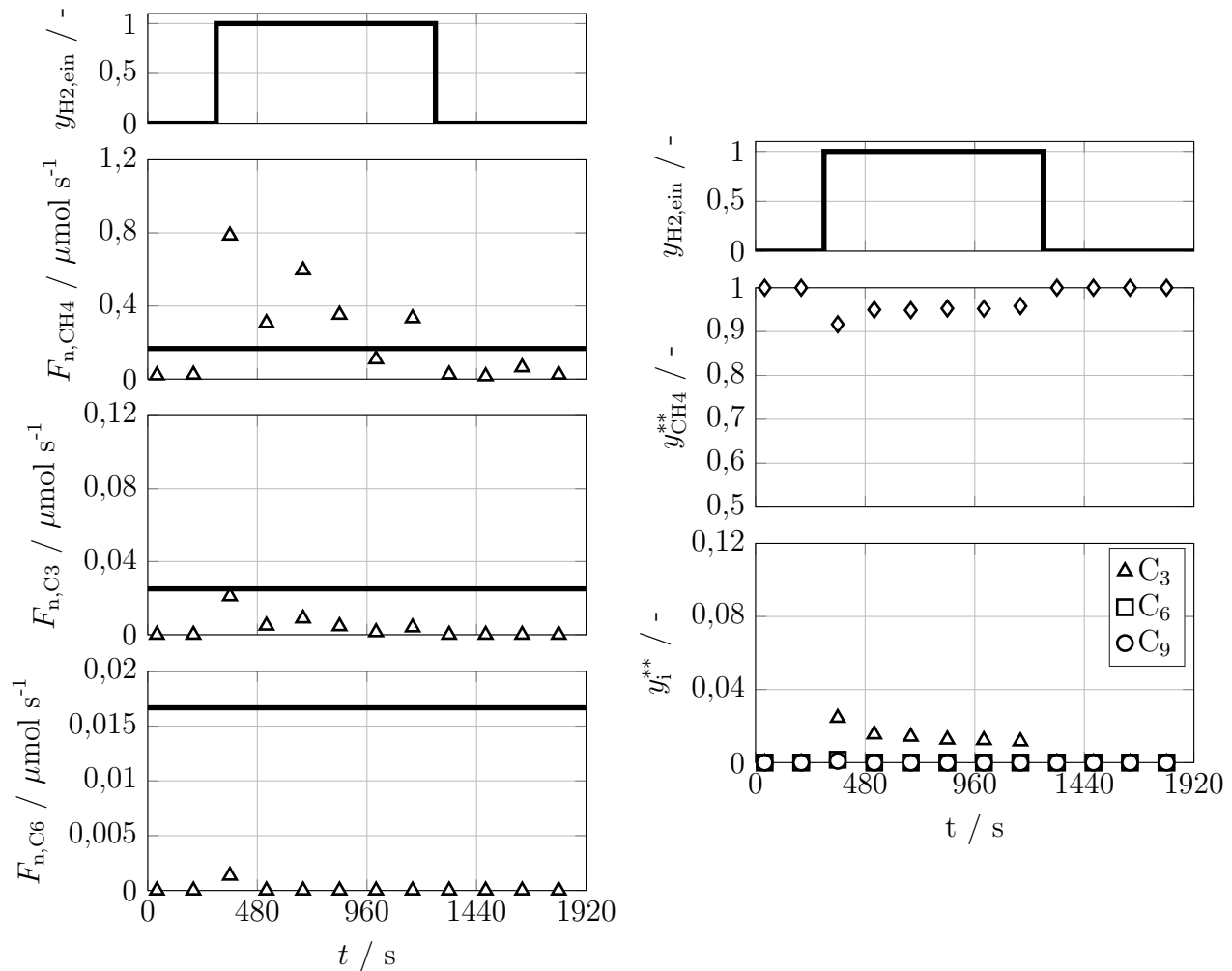


Abb. C.28: CH_4 -, C_3 - und C_6 - Stoffströme (links) bzw. Stoffmengenanteile (rechts) bei periodischem Wechsel zwischen H_2 und CO ($(H_2/CO)_{ein} = 0 \leftrightarrow \infty$) dargestellt über eine Periodendauer im eingeschwungenen Zustand am Reaktorausritt, Versuche im Festbettreaktor mit 1 g des Co-Referenzkatalysators, Änderung im Anlagen-eintritt nur schematisch bezüglich Zeit dargestellt, mit offline-GC gemessen, —: unter stationären Bedingungen bei $(H_2/CO)_{R,ein} = 1,1$, $F_{V,ein,NTP} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $210 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,2 \text{ MPa}$, $t_{per} = 1920 \text{ s}$

gewechselt wurde. Es sind die CH_4 -, C_3 - und C_6 - Stoffströme (links) bzw. Stoffmengenanteile dargestellt. Es wird größtenteils CH_4 gebildet und dies fast ausschließlich während der H_2 -reichen Phase. Außerdem findet eine Bildung von C_3 -Spezies statt. Längere KWSt werden dagegen nur in sehr geringem Umfang gebildet.

In Abbildung C.29 sind die gemittelten Bildungsgeschwindigkeiten der Alkene für eine extreme periodische Änderung des $(H_2/CO)_R$ -Verhältnisses in Abhängigkeit der Periodendauer dargestellt. In dieser Abbildung werden Bildungsgeschwindigkeiten für die CO -reiche Phase gezeigt. Diese wurden dementsprechend über die halbe Periodendauer gemittelt.

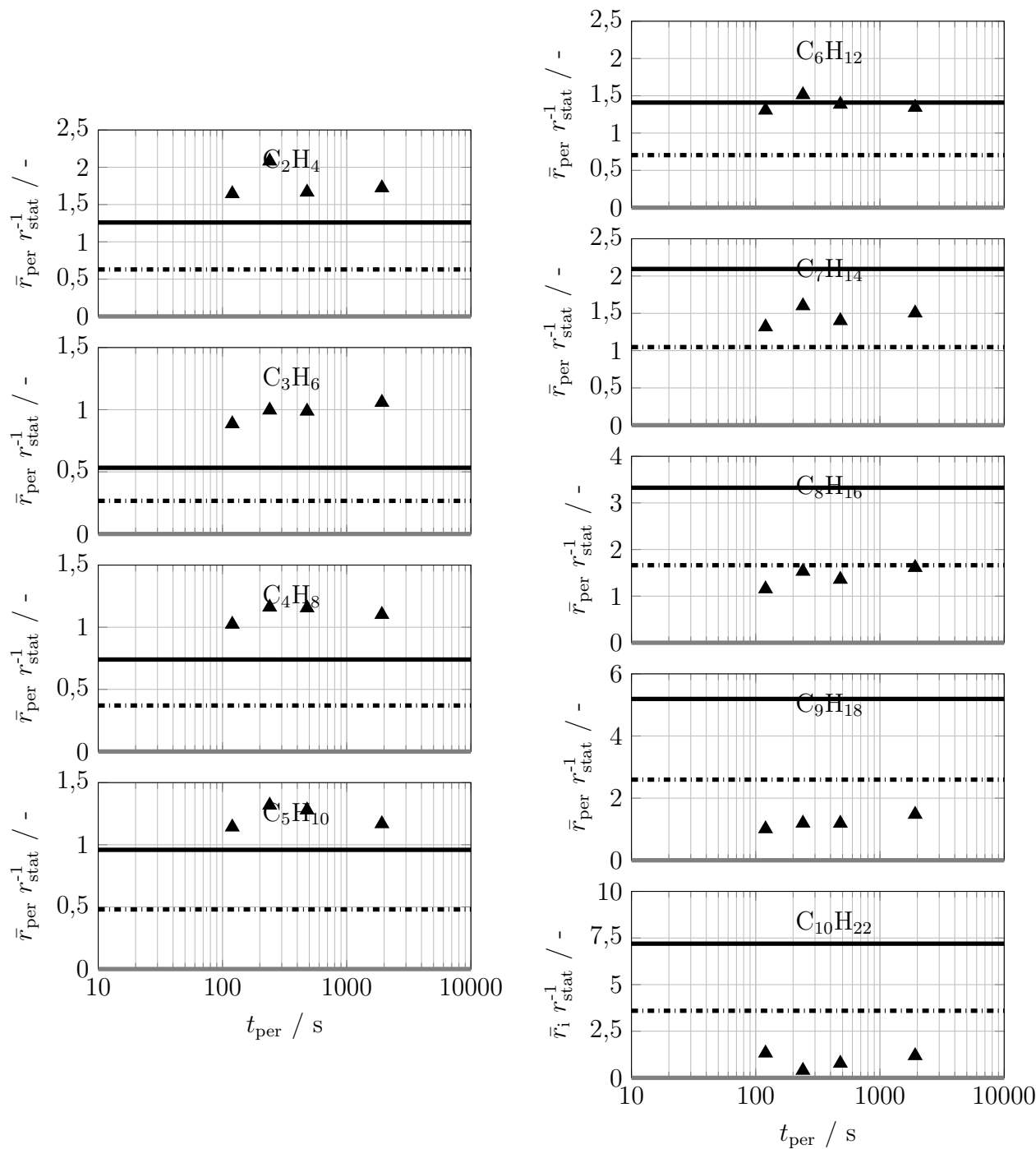


Abb. C.29: Bezogene gemittelte integrale Bildungsgeschwindigkeiten der Alkene in Abhängigkeit der Periodendauer bei extremer ($(H_2/CO)_{\text{ein}} = 1,1 \leftrightarrow \infty$) periodischer Änderung des $(H_2/CO)_{\text{R,ein}}$ -Verhältnisses, \blacktriangle : Bildungsgeschwindigkeiten während CO-reicher Phase gemittelt, — : unter stationären Bedingungen bei $(H_2/CO)_{\text{R,ein}} = 1,1$, - - - : $\bar{r}_{\text{per}} = \frac{\bar{r}_{\text{per},(H_2/CO)_{\text{R,ein}}=1,1}}{2}$, Versuch im Festbettreaktor mit 1 g des Co-Referenzkatalysators, mit offline-GC gemessen, $F_{V,\text{ein,NTP}} = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, 210 °C, 0,2 MPa

D Ergänzungen zur Modellierung des technischen Blasensäulenreaktors

Annahmen für die Bilanzierung des technischen Blasensäulenreaktors

Abbildung D.30 zeigt den schematischen Konzentrationsverlauf in einem dreiphasigen Reaktionssystem nach dem Filmmodell (Saxena et al. 1986).

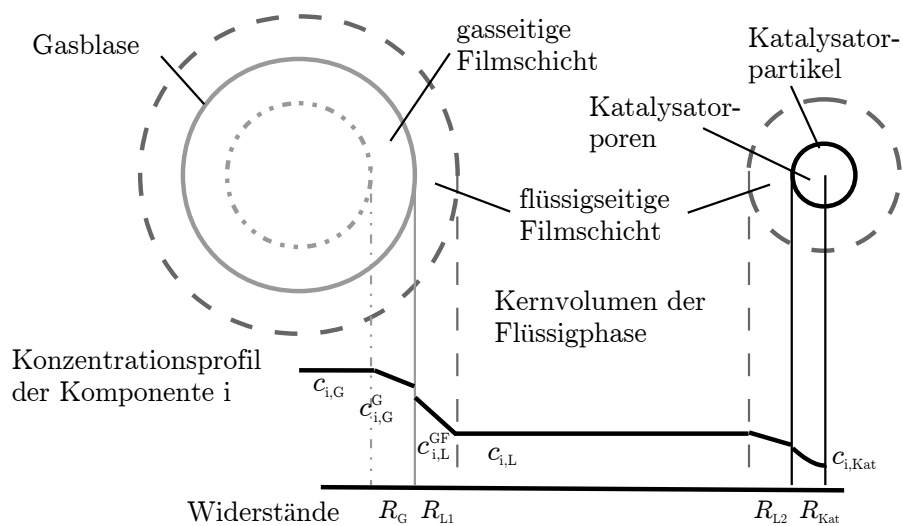


Abb. D.30: Schematischer Konzentrationsverlauf in einem dreiphasigen Reaktionssystem nach Saxena et al. (1986).

In Tabelle D.7 sind die Annahmen für die Vereinfachung der allgemeinen Stoff- und Energiebilanzen für die Modellierung des technischen Blasensäulenreaktors zusammengestellt.

Tab. D.7: Annahmen für die Vereinfachung der allgemeinen Stoff- und Energiebilanzen für die Modellierung des technischen Blasensäulenreaktors

Annahmen	
Hydrodynamik / Rückvermischung	<ul style="list-style-type: none"> • heterogenes Strömungsregime • kl. Blasen vernachlässigbar • Flüssigphase und Katalysator als pseudohomogene Phase • große Blasen: Kolbenströmung (PF) • Suspension: ideal rückvermischt (PMF) • gleichmäßige Verteilung des Katalysators • konstanter Volumenstrom der Suspension über Suspensionshöhe • Einbauten beeinflussen die Hydrodynamik nicht
Stofftransport / Wärmetransport	<ul style="list-style-type: none"> • gaseitiger Stofftransport vernachlässigbar • flüssigseitiger Stofftransport um Katalysatorpartikel vernachlässigbar • Pordendiffusion in Katalysator vernachlässigbar ($\eta_{\text{eff}} = 1$) (Krishna 2000) • keine intrapartikulären Temperaturgradienten • isothermer Reaktor
Reaktion	<ul style="list-style-type: none"> • Produkte: $\text{C}_{60}\text{H}_{120}$ (Modellflüssigkeit) und Wasserdampf • CO-Konvertierung vernachlässigbar • keine Katalysatordeaktivierung • konstante Reaktionsenthalpie der FT-Reaktion im betrachteten Temperaturbereich (Frohning et al. 1977)
Allgemein	<ul style="list-style-type: none"> • ideale Gasphase • Konzentrationen in Suspension nach dem Henry'schen Gesetz über Verteilungskoeffizienten berechenbar • isobarer Reaktor, hydrostatischer Druck vernachlässigbar • Stoffdaten der Flüssigphase und der Reingase im betrachteten Temperaturbereich konstant (Ausnahme: Viskosität der Flüssigphase) • Vernachlässigung der Absorptions- und Desorptionenthalpien und der Wärmeverluste an die Umgebung • Suspension wird ohne absorbierte Gase und bei Betriebstemperatur zugeführt • keine Eduktrückführung • Vernachlässigung der Wärmekapazität absorbierter Gase • vernachlässigbares Volumen der Einbauten im Vergleich zum Reaktorvolumen

Lösung partieller Differentialgleichungen nach der Linienmethode

In Gleichung D.9 ist eine partielle Differentialgleichung dargestellt. Diese kann derart diskretisiert werden, sodass ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen entsteht.

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} = 0 \quad (\text{D.9})$$

Die Diskretisierung nach der vertikalen Linienmethode ist in Gleichung D.10 gezeigt.

$$\frac{df}{dt} + \frac{f^j - f^{j-1}}{\Delta x} = 0 \quad (\text{D.10})$$

Korrelationen und Stoffdaten

Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten in der Flüssigkeit wird Gleichung D.11 nach Wilke-Chang (Green et al. 2008) herangezogen.

$$D_{L,i} = 7,4 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{(\Phi_L \cdot \tilde{M}_L \cdot 10^3 / \text{kg mol}^{-1})^{0,5} \cdot T}{\eta_L \cdot 10^3 / \text{Pa s} \cdot (\theta_i \cdot \tilde{V}_i \cdot 10^6 / \text{m}^3 \text{mol}^{-1})^{0,6}} / \text{m}^2 \text{s}^{-1} \quad (\text{D.11})$$

mit

$$\theta_i = \begin{cases} 1 & \text{CO, H}_2 \\ 4,5 & \text{H}_2\text{O} \end{cases} \quad (\text{D.12})$$

$$\Phi_L = 1 \quad (\text{D.13})$$

Die zur Lösung benötigten Stoffdaten sind in Tabelle D.8 dargestellt.

Tab. D.8: Stoffdaten der Reingase (Green et al. 2008)

Gas	$\tilde{M}_i / \text{kg mol}^{-1}$	$c_{p,i} / 10^3 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\tilde{V}_i / 10^{-6} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$
CO	0,0280101	1,0768	30,7
H ₂	0,00201588	14,596	14,3
H ₂ O	0,01801528	2,0067	18,9

Die Berechnung der Henry-Koeffizienten von Squalan bzw. FT-Produkt erfolgt nach Gleichung D.14 (Marano et al. 1997).

$$H_i = \exp(H_{i,\text{Ceff}} - \Delta H \cdot n_{C,L}) \cdot \frac{10^5 \cdot \tilde{M}_L}{R \cdot T \cdot \rho_L} \quad (\text{D.14})$$

mit

$$H_{i,\text{Ceff}} = C_4 + \frac{C_5}{T / \text{K}} + C_6 \cdot \ln(T / \text{K}) + C_7 \cdot T^2 / \text{K}^2 + \frac{C_8}{T^2 / \text{K}^2} \quad (\text{D.15})$$

Hydrodynamik

Im Folgenden wird die Berechnung des Gasanteils vorgestellt. Diese beruht auf den Ausführun-

gen in der Publikation von Krishna (2000). Der Gasegehalt wird nach Gleichung D.16 über die Leerrohrgeschwindigkeit und die Aufstiegsgeschwindigkeit der großen Blasen berechnet.

$$\epsilon_G = \frac{u_G}{v_{gB}} \quad (\text{D.16})$$

$$\epsilon_{sl} = 1 - \epsilon_G \quad (\text{D.17})$$

Die Aufstiegsgeschwindigkeit berechnet sich dabei über Gleichung D.18.

$$v_{gB} = v_{gB, is} \cdot SF \cdot AF \cdot DF \quad (\text{D.18})$$

Die Aufstiegsgeschwindigkeit der isolierten Großblase kann nach Gleichung D.19 berechnet werden.

$$v_{gB, is} = \sqrt{\frac{g \cdot d_{gB}}{2}} \quad (\text{D.19})$$

Der Scale-Faktor ergibt sich nach Gleichung D.20.

$$SF = \begin{cases} 1 & \frac{d_{gB}}{d_R} < 0,125 \\ 1,13 \cdot \exp\left(-\frac{d_{gB}}{d_R}\right) & 0,125 < \frac{d_{gB}}{d_R} < 0,6 \\ 0,496 \cdot \sqrt{\frac{d_{gB}}{d_R}} & \frac{d_{gB}}{d_R} > 0,6 \end{cases} \quad (\text{D.20})$$

Der erforderliche Großblasendurchmesser kann über die Gleichung D.22 berechnet werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass wegen des hohen Katalysatorvolumenanteils in der Suspension des Blasensäulenreaktors die Übergangsgeschwindigkeit von der homogenen zur heterogenen Blasenströmung sehr klein ist ($u_{trans} \rightarrow 0$).

$$d_{gB} = 0,069 \cdot ((u_G - u_{trans}) / \text{m s}^{-1})^{0,376} \cdot \text{m} \quad (\text{D.21})$$

$$d_{gB} = 0,069 \cdot (u_G / \text{m s}^{-1})^{0,376} \cdot \text{m} \quad (\text{D.22})$$

Der Dichte-Korrekturfaktor wird nach Gleichung D.23 berechnet.

$$DF = \sqrt{\frac{1,29}{\rho_G / \text{kg m}^{-3}}} \quad (\text{D.23})$$

Über Gleichung D.24 wird der Beschleunigungsfaktor berechnet.

$$AF = 2,25 + 4,09 \cdot u_G / \text{m s}^{-1} \quad (\text{D.24})$$

Wärme- und Stoffübergang

Die Berechnung des Wärmetransportkoeffizienten erfolgt nach Gleichung D.25 und D.26 (Deckwer 1980).

$$k_{\text{Kühl}} = 0,1 \cdot u_{G, \text{Kühl}}^{0,25} \cdot \rho_{sl}^{0,75} \cdot c_{p, sl}^{0,5} \cdot g^{0,25} \cdot \eta_{sl}^{-0,25} \cdot \lambda_{sl}^{0,5} \quad (\text{D.25})$$

mit

$$u_{G,Kühl} = \begin{cases} u_G & u_G \leq 0,1 \text{ m s}^{-1} \\ 0,1 \cdot \text{m s}^{-1} & u_G > 0,1 \text{ m s}^{-1} \end{cases} \quad (\text{D.26})$$

Der volumetrische Stoffübergangskoeffizient wird nach Gleichung D.27 berechnet. $D_{L,\text{ref}}$ dient in dieser Gleichung als Referenzwert und wird mit $2 \cdot 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$ angenommen. (Krishna 2000; Maretto et al. 1999)

$$(k_L a)_i = 0,5 \cdot \epsilon_G \cdot \sqrt{\frac{D_{L,i}}{D_{L,\text{ref}}}} / \text{s} \quad (\text{D.27})$$

Die Modellparameter für die Modellierung des technischen Blasensäulenreaktors sind in Tabelle D.9 aufgeführt.

Tab. D.9: Modellparameter für die Modellierung des technischen Blasensäulenreaktors,
 * : eigene Annahmen

Reaktor		
Durchmesser	$d_R = 1$	m
Höhe	$h_R = 8$	m
spezifische Kühlfläche	$a_{\text{Kühl}} = 26^*$	m^{-1}
Kühltemperatur	$T_{\text{Kühl}} = 224 / 231^*$	$^{\circ}\text{C}$
unbegaste Füllhöhe	$h_0 = 3,95^*$	m
Katalysatormasse	$m_{\text{Kat}} = 1300^*$	kg
Reaktion		
Reaktionsenthalpie	$\Delta_R H^{227\text{ }^{\circ}\text{C}} = -165000$ (Kölbel et al. 1980)	J mol^{-1}
stöch. Faktoren	$\nu_{\text{CO}} = -1; \nu_{\text{H}_2} = -2; \nu_{\text{H}_2\text{O}} = 1; \nu_{\text{L}} = 1/60$	-
Flüssigphase		
Dichte	$\rho_L = 685,77$ (Deckwer et al. (1980), Hammer (1968))	kg m^{-3}
dynamische Viskosität	$\eta_L = 0,0052 \cdot \exp \left[-6,905 + \frac{3266}{T / \text{K}} \right]$ (Deckwer et al. (1980), Hammer (1968))	Pa s
Wärmekapazität	$c_{p,L} = 2927$ (Deckwer et al. (1980), Hammer (1968))	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
Oberflächenspannung	$\sigma_L = 0,02321$ (Deckwer et al. (1980), Hammer (1968))	N m^{-1}
Molekularmasse	$\tilde{M}_L = 0,84159$	kg mol^{-1}
Gasphase		
Wärmekapazität	$c_{p,G} = \sum_{j=1}^{N_S} \frac{y_i \cdot \tilde{M}_i}{\tilde{M}_G} \cdot c_{p,i}$ (Green et al. 2008)	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
Diffusionskoeffizienten in der Flüssigphase	Glg. (D.11)	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
Henry-Koeffizienten	Glg. (D.14)	-
Katalysator		
Durchmesser	$d_{\text{kat}} = 50 \cdot 10^{-6}$ (de Swart 1996)	m
Dichte	$\rho_{\text{Kat}} = 1200$ (de Swart 1996)	kg m^{-3}
Wärmekapazität	$c_{p,\text{Kat}} = 993$ (de Swart 1996)	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
Suspension		
dynamische Viskosität	$\eta_{\text{sl}} = \eta_L \cdot \exp \left[\frac{5/3 \cdot c_V}{1 - c_V} \right]$ (Barnea et al. 1973)	Pa s
Dichte	$\rho_{\text{sl}} = c_V \cdot \rho_{\text{Kat}} + (1 - c_V) \cdot \rho_L$ (Deckwer et al. 1982)	kg m^{-3}
Wärmekapazität	$c_{p,\text{sl}} = c_m \cdot c_{p,\text{Kat}} + (1 - c_m) \cdot c_{p,L}$ (Deckwer et al. 1982)	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
Volumenanteil an Kat. in der Susp.	$c_V = \frac{m_{\text{Kat}}}{V_{\text{sl}} \cdot \rho_{\text{Kat}}}$	-
Massenanteil an Kat. in der Susp.	$c_m = \frac{m_{\text{Kat}}}{V_{\text{sl}} \cdot \rho_{\text{sl}}}$	-

Berechnung der begasten Suspensionshöhe

Die Höhe der begasten Suspensionshöhe hängt vom Suspensionsvolumen und dem Gasanteil ab. Damit ist die Suspensionshöhe beispielsweise abhängig vom Eintrittsvolumenstrom. Im Folgenden wird kurz zusammengefasst, wie die Suspensionshöhe innerhalb des mathematischen Modells des technischen Blasensäulenreaktors berechnet wird.

1. Integration der differentiellen Bilanzen über die gesamte Reaktorhöhe ($z = 0$ bis $z = h_R$),
2. Festlegung einer Genauigkeit Δz_B ,
3. Unterteilung der Reaktorhöhe in $h_R/\Delta z_B$ Abschnitte,
4. vom Reaktoreingang beginnendes Aufsummieren der nach Gleichung D.28 berechneten Suspensionsvolumina in diesen Abschnitten

$$V_{sl, \text{Abschnitt}} = A_R \cdot \Delta z_B \cdot \epsilon_{sl, \text{Abschnitt}} \quad (\text{D.28})$$

5. Abbrechen der Aufsummierung bei Erfüllung der Bedingung $\sum_{i=1}^{N_{\text{Abschnitt}}} V_{sl, \text{Abschnitt}, i} \geq V_{sl}$,
6. Berechnung der Höhe der begasten Suspension nach Glg. (D.29).

$$h_B = \Delta z_B \cdot (N_{\text{Abschnitt}} - 1) \quad (\text{D.29})$$

E Weitere Ergebnisse der mathematischen Modellierung des technischen Blasensäulenreaktors

Im Folgenden sind weitere Ergebnisse der rechnerischen Untersuchung des technischen Blasensäulenreaktors aufgeführt.

Die Verläufe des Gasgehaltes über die Zeit bei einer Sprungänderung des Eintrittsvolumenstromes (links) bzw. des $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ -Verhältnisses (rechts) sind Abbildung E.31 dargestellt.

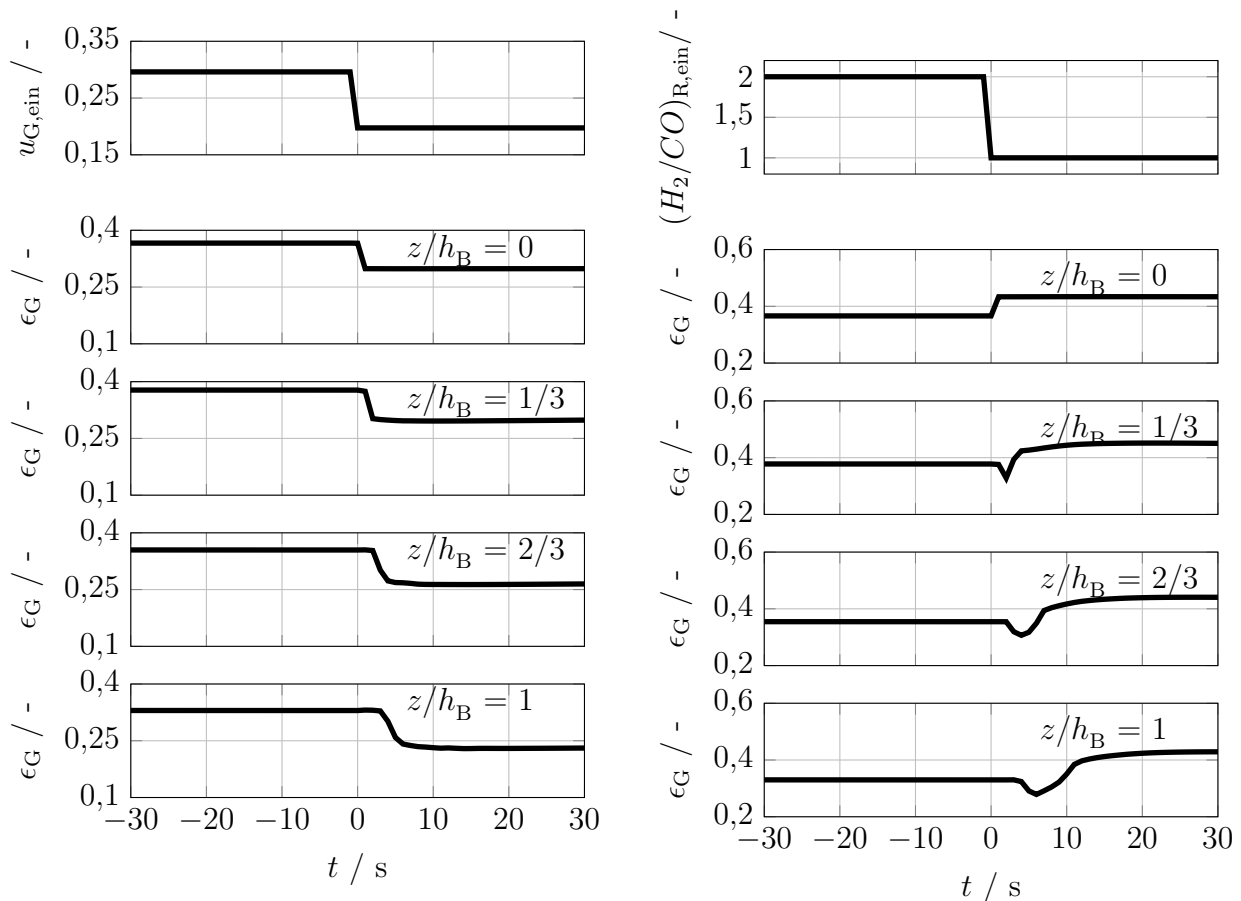


Abb. E.31: Verlauf des Gasgehaltes an verschiedenen Stellen im Reaktor über die Zeit für eine sprunghafte Änderung des Eintrittsvolumenstromes (Fall 1a zu Fall 1b, links) bzw. des $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ -Verhältnisses (Fall 1a zu Fall 2a, rechts) bei $t = 0$ s (siehe Tabelle 6.4)

Abbildung E.32 zeigt die H_2 -, CO - und CH_4 -Stoffströme bzw. Konzentrationen für eine periodische Änderung des $(H_2/CO)_{R,\text{ein}}$ -Verhältnisses im technischen Blasensäulenreaktor.

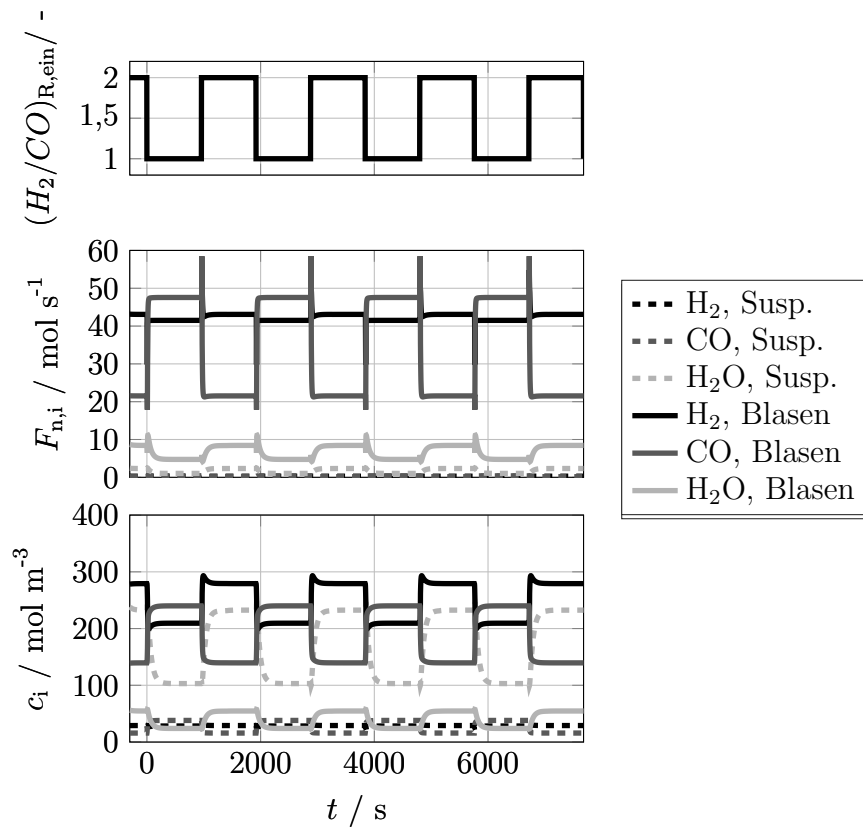


Abb. E.32: Verlauf der H_2 -, CO - und CH_4 -Stoffströme bzw. Konzentrationen in den Blasen und in der Suspension für $z = h_B$ über die Zeit für eine periodische Änderung zwischen den Eintrittsbedingungen der Fälle 1a und 2a mit einer Periodendauer von $t_{\text{per}} = 1920$ s (siehe Tabelle 6.4)