

Dezentrale Synthese strombasierter flüssiger Kraftstoffe über die Fischer-Tropsch Route

Zur Erlangung des akademischen Grades einer
DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

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

DISSERTATION

von
Hannah Kirsch, M. Sc.
aus München

Tag der mündlichen Prüfung: 26.01.2021

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Roland Dittmeyer

Zweitgutachter: Prof. Dr. techn. Reinhard Rauch



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 Doktorandin am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) von Juni 2017 bis November 2020.

Da dies der letzte Abschnitt meiner Arbeit ist, den ich schreibe, möchte ich mir einen Moment Zeit nehmen, um über die letzten dreieinhalb Jahre nachzudenken. Es war eine Zeit harter Arbeit, fachlicher und persönlicher Weiterentwicklung, mit einigen Höhen und Tiefen. An dieser Stelle möchte ich gerne die Gelegenheit nutzen, mich bei denjenigen zu bedanken, die mich während dieser Zeit begleitet und unterstützt haben.

An erster Stelle danke ich Prof. Dr.-Ing. Roland Dittmeyer und Prof. Dr.-Ing. Peter Pfeifer für die Unterstützung, Förderung und den Freiraum, den Sie mir bei meiner Arbeit gelassen haben. Prof. Dr. techn. Reinhard Rauch danke ich zum einen für die anregenden Gespräche während meiner Arbeit und zum anderen für die Übernahme des Zweitgutachtens. Der Peter und Luise Hager-Stiftung danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Promotion.

Ich danke allen Institutsangehörigen des IMVT, denen ich während meiner Zeit am Institut begegnet bin und die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders verbunden bin ich Cornelia Schorle für die Unterstützung bei der Lösung meiner praktischen Probleme im Technikum und Andrea Schäfer für die schnelle Erledigung der Verwaltungsaufgaben. Danke an Dr.-Ing. Michael Klumpp für die Hilfestellung bei Fragen rund ums Publizieren und Problemen mit Origin und Latex.

Allen Doktoranden danke ich für die gute Atmosphäre, die kollegiale Hilfsbereitschaft, die Diskussionen über Fachliches und nicht so Fachliches, und die schönen Momente am Institut.

Danke an meine langzeitigen Bürokollegen Marcel Loewert und Michael Riedinger für das gute Büroklima und danke an die „Mittagspausen-Gruppe“, insbesondere die „Pastatag-Gruppe“, für die abwechslungsreichen Mittagspausen in der Institutsküche oder bei gutem Wetter draußen vor dem Institut.

Ein besonderer Dank geht an Giulia, Fabian und Tabea, die für mich sehr gute Freunde geworden sind. Ich bin froh, dass sich unsere Wege am IMVT gekreuzt haben.

Allen Studierenden danke ich, die durch die Anfertigung ihrer Bachelor- und Masterarbeiten zu meiner Arbeit beigetragen haben; vor allem Christiane Staudt, Natalie Lochmahr, Ulrich Sommer und Santiago Salas Ventura, die mich nach ihren Abschlussarbeiten noch als Hilfwissenschaftler/innen unterstützten. Danke für eure gute Arbeit, hohe Motivation und kritischen Nachfragen, die mich voranbrachten. Die Zusammenarbeit mit euch hat mir viel Spaß gemacht.

Ein Dank geht auch an alle hilfsbereiten Mitarbeiter/innen anderer Institute des KIT, die mich beim Siebdrucken oder bei der Charakterisierung meiner selbstsynthetisierten Katalysatoren tatkräftig unterstützten, insbesondere an Nicole Bohn (IAM), Daniela Merz (ITC), Florian Maurer (ITCP), Malina Burcea (CVT) und Michael Zimmermann (IKFT).

Danke auch an alle anderen Menschen, die mich bei meiner Arbeit über das normale Maß hinausgehend unterstützten.

Danke an meinen ehemaligen Kollegen Lars Kiewiedt, der mir mit seinem Fachwissen über Simulationen bei dem ein oder anderen Problem, auf das ich während meiner Arbeit gestoßen bin, geholfen hat.

Da Schreiben eine einsame Arbeit ist, die in einiger Hinsicht „blind“ macht, danke ich allen, die mich bei der Ausarbeitung meiner Veröffentlichungen und dieser Arbeit durch Korrekturlesen und konstruktives Feedback unterstützten.

Danke auch an Martha und Thomas aus dem Sonnenbad, die mir stets Mut zugesprochen haben. Danke an alle Mitglieder des Rudervereins KRV Wiking, die regen Anteil an dem Fortschritt meiner Arbeit genommen haben.

Während meiner Promotion habe ich am „X-Ment“-Mentoring Programm des KIT teilgenommen. Ich danke alle anderen Mentees für die netten und produktiven Workshop-Tage und den offenen Austausch.

Ein besonderer Dank geht an meine beiden Mentoren Dr. Jürgen Dahlhaus und Dr. Simon Zühlke, die immer ein offenes Ohr für mich haben und mich an ihren jahrelangen Erfahrungen teilhaben lassen. Durch unsere Gespräche habe ich viele Anregungen erhalten und viel gelernt.

Besonders am Herzen liegt mir der Dank an meine Eltern und alle meine Freunde, die an mich glauben, mir den Rücken freihalten und mit denen ich schöne Zeiten außerhalb des Instituts verbracht habe. Ihr seid die Besten! Ihr seid zahlreich, aber ein paar unter euch, die ich noch nicht erwähnt habe, muss ich noch nennen... Tina, mit der ich gemeinsam durch alle Höhen und Tiefen eines Studiums und einer Promotion gegangen bin; Francesca, die eine super Mitbewohnerin ist und Wiebke, die mehr als eine Klasse Ruderpartnerin ist.

Zu guter Letzt danke an alle, die ich vergessen habe zu erwähnen, die aber finden, sie hätten es verdient...

Abstract

Motivation

Global climate change and its consequences threaten both human livelihoods and the environment on our planet. In order to limit global warming to 1.5 °C compared to pre-industrial level, emission of greenhouse gases, in particular CO₂, must be drastically reduced within the next three decades and brought down to virtually zero in the long run.

CO₂-neutral synthetic liquid fuels support defossilization of the transport sector, contributing to achieve the ambitious aim of the ‘Energiewende‘ (transformation of the energy sector). Compared to other mobility concepts, liquid fuels are interesting for medium-term use in road vehicles currently in circulation, and as a sustainable solution for heavy-duty, shipping and air traffic due to their high volumetric energy densities. In particular, heavy-duty traffic heavily relies on diesel fuel.

The thesis focuses on producing diesel substituents (middle distillates) by combining Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) and Hydrocracking (HC). The synthesis route based on FTS allows the production of fuel for direct use in terms of a drop-in solution.

Objectives

The thesis aims to explore the possibility of producing diesel substituents by combining or integrating FTS and HC. Even though FTS and HC have been in use on an industrial scale for many years, the thesis seeks to clarify specific questions regarding the practical and economic implication of applying both reactions as a component of a Power-to-Liquid (PtL)-process.

Electricity from renewable energy is characterized by local availability and volatility. In the context of the ‘Energiewende‘ discussions of the PtL-process revolve small-scale modular container-based plants at favored locations within a decentralized production structure. Resulting special requirements for the FT/HC-process are scalability to different capacities and load flexibility. Compact and simple processes must be developed by minimizing process steps while maintaining or even improving process efficiency.

The thesis focuses on experimental investigations of integrating FTS and HC in microstructured reactors starting from syngas. In addition, the direct CO₂ activation in FTS is explored. Another focus of the thesis is modeling of FTS and HC as well as other selected process steps of the PtL-process. The mathematical models are validated by experimental data. Based on the modeling of individual process units a process simulation

of the PtL-process is carried out. Finally, guidelines for the design of integrating FTS and HC at reactor level as well as for the PtL-process based on FTS are derived.

Background

PtL-processes convert CO₂ and water with energy from regenerative sources into synthetic liquid (electricity-based) fuels. CO₂ can be filtered directly from air or from industrial exhaust gases. Synthesis gas as reactant of FTS is provided by electrolysis of water coupled with Reverse Water-Gas-Shift Reaction (RWGS) or in a single process step by co-electrolysis.

FTS is a catalytic process converting synthesis gas into hydrocarbons of different chain length and type. The cobalt-catalyzed low-temperature FTS investigated produces mainly linear saturated hydrocarbons.

In the subsequent HC, the long chain hydrocarbons produced in the FTS should be, under hydrogen atmosphere, selectively cracked into shorter hydrocarbons of the targeted chain length and hydrogenated to increase the yield of the overall process. Hydrocracking is always accompanied by isomerization, which improves the cold flow properties of the fuel.

Catalysts and experimental studies

The catalysts of FTS and HC were synthesized by wet impregnation of commercial catalyst carriers. Co/Re- γ -Al₂O₃ was used as FT-catalyst. Pt-ZSM-5-catalyst was used as HC-catalyst.

Experimental investigations were performed in a micro fixed-bed reactor and a microstructured reactor with catalytically active wall coating. For coating the reaction channels of the latter reactor, a screen-printing paste was produced from powdery catalysts. For integrating FTS and HC in a single reactor the two catalysts were arranged sequentially or in a hybrid mixture. The microreactors could be operated quasi-isothermally and with low pressure drop. Gas chromatography was used to analyze the product phases (gas, liquid, solid).

The influence of the reaction conditions pressure, temperature, modified residence time and H₂/CO-ratio as well as the influence of the catalyst arrangement on the yield and characteristics of the fuel was investigated following a statistical design of experiments.

Mathematical modeling and process simulation

In addition to mathematical models for FTS and HC, models for RWGS and product separation in a flash were developed. Due to the complexity of the processes, several simplifying assumptions have to be made. Nevertheless, the models described experimental data with sufficient accuracy to predict the behavior of the process within the respective validity range of the models.

Based on the mathematical models of individual process units, a process simulation of the PtL-process based on RWGS, FTS and HC was carried out. Different process configurations were compared regarding the liquid fuel yield.

Conclusions

The thesis demonstrates that combining or integrating FTS and HC to produce diesel substituents is technically feasible in a simple and compact process. Results of experimental investigations and mathematical modeling show process designs for practical application of small-scale plants.

FT- and HC-catalyst show sufficient stability even under suboptimal operation conditions. The process of FTS and HC integrated in a single reactor is characterized by a high yield of liquid fuel with satisfactory characteristics, when using suitable catalysts and operating conditions. Integrating FTS and HC in a micro fixed-bed reactor with hybrid catalyst arrangement is favored. The integrated process is mainly influenced by the operating conditions temperature and modified residence time.

Combining FTS and HC in the PtL-process, direct coupling of FTS and HC without intermediate product separation is favored. Recycling of gas into the synthesis gas production can significantly increase the CO₂-conversion yield of the process.

However, direct CO₂ activation in cobalt-based FTS is challenging due to thermodynamic limitations.

Outlook

Based on the conclusions, tests of favored reactor and process configurations on a pilot scale are of interest to investigate the long-term stability of the process under changing operating conditions and, if necessary, regeneration of catalysts. The FT/HC-product as a potential diesel substituent should be characterized in more detail regarding drop-in quality and aging properties. The mathematical models could be further developed on a larger basis of experimental data.

To become a competitive alternative in the future, it is crucial that the price of synthetic liquid fuels be reduced, inter alia, by curbing the costs of technologies that are currently still in development. Political strategy decisions can also boost synthetic liquid fuels compared to conventional petroleum-based fuels. Synthetic liquid fuels can contribute to a sustainable mobility in future.

Kurzzusammenfassung

Motivation

Der globale Klimawandel und seine Folgen gefährden die Natur und die Lebensgrundlage der Menschen. Um die Erderwärmung auf 1,5 °C gegenüber dem vorindustriellen Niveau zu begrenzen, muss die Emission von Treibhausgasen, insbesondere CO₂, in den nächsten drei Jahrzehnten drastisch reduziert werden und auf lange Sicht eine Treibhausgasneutralität angestrebt werden.

CO₂-neutrale synthetische flüssige Kraftstoffe können zur Dekarbonisierung des Verkehrssektor und damit zum Erreichen der Ziele der Energiewende beitragen. Flüssige Kraftstoffe sind gegenüber alternativen Mobilitätskonzepten für den mittelfristigen Einsatz in Bestandsfahrzeugen und, insbesondere aufgrund ihrer hohen volumetrischen Energiedichten, für einen nachhaltigen Schwerlast-, Schiffs- und Flugverkehr interessant. Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf der Herstellung von Dieselsubstituenten (Kohlenwasserstoffe der Mitteldestillatfraktion) über die Syntheseroute der Fischer-Tropsch Synthese (FTS) in Kombination mit Hydrocracken (HC). Dieseldieselkraftstoff ist eines der wichtigsten Mineralölprodukte und vorwiegender Kraftstoff im Schwerlastverkehr. Die Syntheseroute auf Basis der FTS ermöglicht die Herstellung eines direkt einsetzbaren Kraftstoffes im Sinne einer Drop-in Lösung.

Zielsetzung

Ziel der Arbeit ist die Untersuchung der Herstellung von Dieselsubstituenten durch die Kombination bzw. Integration von FTS und HC. Auch wenn die FTS und das HC bereits seit Jahren im industriellen Maßstab entwickelte Verfahren sind, leistet die Arbeit einen Beitrag, konkrete Fragestellungen bezüglich der praktischen und wirtschaftlichen Anwendung beider Reaktionen als Baustein eines sogenannten Power-to-Liquid (PtL)-Prozesses zu klären.

Vor allem aufgrund der lokalen Verfügbarkeit und Volatilität von Strom aus erneuerbaren Energiequellen werden im Rahmen der Energiewende für PtL-Prozesse kleinskalige modulare containerbasierte Anlagen an begünstigten Standorten in einer dezentralen Produktionsstruktur diskutiert. Besondere Anforderungen an den FT/HC-Prozess liegen dabei in der Skalierbarkeit auf unterschiedliche Kapazitäten und der Lastflexibilität. Es müssen kompakte und einfache Prozesse durch Minimierung der Prozessschritte entwi-

ckelt werden und gleichzeitig die Prozesseffizienz aufrechterhalten oder sogar verbessert werden.

Ein Schwerpunkt der Arbeit liegt auf den experimentellen Untersuchungen der Integration von FTS und HC in mikrostrukturierten Reaktoren ausgehend von Synthesegas. Ein zusätzlicher Aspekt ist die Untersuchung der direkten CO₂-Aktivierung bei der FTS, um den Gesamtprozess weiter zu verschlanken. Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit liegt auf der Modellierung der FTS und des HC sowie weiteren ausgewählten Prozessschritten des PtL-Prozesses. Die mathematischen Modelle sollen dabei durch die experimentellen Daten validiert werden. Im Anschluss an die Modellierung der einzelnen Prozesseinheiten wird eine Prozesssimulation des PtL-Prozesses durchgeführt. Abschließend sollen Gestaltungsrichtlinien für die Integration der FTS und des HC auf Reaktorebene sowie für den PtL-Prozess abgeleitet werden.

Hintergrund

PtL-Prozesse wandeln CO₂ und Wasser mit regenerativ erzeugtem Strom in synthetische flüssige (strombasierte) Kraftstoffe um. Das CO₂ kann dabei direkt aus der Luft oder aus Industrieabgasen abgeschieden werden. Synthesegas als Edukt der FTS kann durch Elektrolyse von Wasser gekoppelt mit der rückwärtigen Wasser-Gas-Shift Reaktion (RWGS) oder in einem einzigen Prozessschritt durch Co-Elektrolyse bereitgestellt werden.

Die FTS ist ein katalytisches Verfahren zur Umwandlung von Synthesegas in Kohlenwasserstoffe unterschiedlicher Kettenlänge und Art. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchte kobaltkatalysierte Niedertemperatur-FTS zeichnet sich durch eine hohe Selektivität zu länger-kettigen linearen gesättigten Kohlenwasserstoffen aus.

Im anschließenden HC sollen die in der FTS synthetisierten langkettigen Kohlenwasserstoffe unter Beteiligung von Wasserstoff möglichst selektiv in kürzerkettige Kohlenwasserstoffe der Zielfraktion gespalten und hydriert werden, um die Ausbeute des Gesamtprozesses zu erhöhen. Hydrocracken wird stets durch Isomerisieren begleitet, wodurch die Kaltfließigenschaften des Kraftstoffes verbessert werden.

Katalysatoren und experimentelle Untersuchungen

Die Katalysatoren der FTS und des HC wurden durch Nassimpregnierung kommerzieller Träger selbst synthetisiert. Als FT-Katalysator wurde ein Co/Re- γ -Al₂O₃-Katalysator verwendet. Als HC-Katalysator wurde ein Pt-ZSM-5-Katalysator eingesetzt.

Die experimentellen Untersuchungen wurden in einem Mikrofestbettreaktor und einem mikrostrukturierten Reaktor mit katalytisch aktiver Wandbeschichtung durchgeführt. Für die Beschichtung der Reaktionskanäle des letzteren Reaktors wurde aus den pulverförmigen Katalysatoren eine Siebdruckpaste hergestellt. Zur Integration von FTS und HC in einen Reaktor wurden die beiden Katalysatoren sequentiell oder in einer hybriden Mischung angeordnet. Die Mikroreaktoren konnten quasi-isotherm und mit geringem Druckverlust betrieben werden. Die Analyse der Produktphasen (gas, flüssig, fest) erfolgte durch gaschromatographische Methoden.

Es wurden die Einflüsse der Reaktionsbedingungen Druck, Temperatur, modifizierte Verweilzeit und H_2/CO -Verhältnis sowie der Katalystoranordnung auf die Ausbeute und die Eigenschaften des Kraftstoffes anhand eines statistischen Versuchsplans untersucht.

Mathematische Modellierung und Prozesssimulation

Neben mathematischen Modellen für die FTS und das HC wurden auch Modelle für die RWGS und die Produkttrennung in einem Flash aufgestellt. Aufgrund der Komplexität der Prozesse sind dabei eine Vielzahl von Vereinfachungen notwendig. Dennoch beschreiben die Modelle die experimentellen Daten mit ausreichender Genauigkeit, so dass das Verhalten des Prozesses im Gültigkeitsbereich der Modelle vorhergesagt werden kann. Aufbauend auf den mathematischen Modellen der einzelnen Prozesseinheiten wurde eine Prozesssimulation eines PtL-Prozesses auf Basis der RWGS, der FTS und des HC durchgeführt. Dabei wurden verschiedene Prozesskonfigurationen hinsichtlich der Ausbeute an Zielprodukt verglichen.

Zusammenfassung

Die Kombination bzw. Integration von FTS und HC zur Herstellung von Dieselsubstituenten ist in einem einfachen und kompakten Prozess technisch möglich. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen und der mathematischen Modellierung zeigen praktisch anwendbare Prozessdesigns für kleinskalige Anlagen auf.

FT- und HC-Katalysator weisen auch bei suboptimalen Reaktionsbedingungen eine ausreichende Stabilität auf.

Der in einen Reaktor integrierte Prozess von FTS und HC zeichnet sich beim Einsatz geeigneter Katalysatoren und bei ausgewählten Betriebsbedingungen durch eine hohe Ausbeute an potenziellen Dieselsubstituenten aus, deren Eigenschaften zufriedenstellend sind. Es wird die Integration von FTS und HC in einen Mikrofestbettreaktor mit hybrider Katalystoranordnung favorisiert. Der integrierte Prozess wird hauptsächlich durch die Betriebsbedingungen Temperatur und modifizierte Verweilzeit beeinflusst.

Für die Kombination von FTS und HC im Rahmen des PtL-Prozesses wird die direkte Kopplung von FTS und HC ohne intermediäre Produkttrennung favorisiert. Eine Rückführung von Gas in die Synthesegasherstellung kann den CO_2 -Umsatzgrad und die Ausbeute des Prozesses erheblich steigern.

Die direkte CO_2 -Aktivierung bei der kobaltbasierten FTS ist allerdings aufgrund thermodynamischer Limitierungen herausfordernd.

Ausblick

Auf die vorliegende Arbeit aufbauend sind Tests favorisierter Reaktor- und Prozesskonfigurationen im Pilotmaßstab von Interesse, um unter anderem die Langzeitstabilität des Prozesses bei wechselnden Betriebsbedingungen und gegebenenfalls eine Regenerierung der Katalysatoren zu untersuchen. Das FT/HC-Produkt als potenzieller Dieselsubstituent sollte tiefergehend hinsichtlich der Drop-in Qualität und den Alterungseigenschaften charakterisiert werden. Die mathematischen Modelle können auf einer größeren Basis

experimenteller Daten weiterentwickelt werden.

Damit sich in Zukunft synthetische flüssige Kraftstoffe gegenüber konventionellen erdölbasierten Kraftstoffen durchsetzen können, ist es wichtig, dass ihr Preis durch die Kostenentwicklung der derzeit noch im Entwicklungsstadium befindlichen Technologien oder/und durch politische Strategieentscheidungen gesenkt wird. Jedenfalls können synthetische flüssige Kraftstoffe ein Baustein für eine nachhaltige Mobilität der Zukunft sein.

Veröffentlichungen

Teile der vorliegenden Arbeit wurden von der Verfasserin federführend bereits in begutachteten Fachzeitschriften veröffentlicht:

1. H. Kirsch, L. Brübach, M. Loewert, M. Riedinger, A. Gräfenhahn, T. Böltken, M. Klumpp, P. Pfeifer, R. Dittmeyer: "CO₂-neutrale Fischer-Tropsch Kraftstoffe aus dezentralen modularen Anlagen: Status und Perspektiven", *Chemie Ingenieur Technik* 92 (2019), S. 91-99, DOI: 10.1002/cite.201900120.
2. H. Kirsch, N. Lochmahr, C. Staudt, P. Pfeifer, R. Dittmeyer: "Production of CO₂-neutral Liquid Fuels by Integrating Fischer-Tropsch Synthesis and Hydrocracking in a Single Micro-structured Reactor: Performance Evaluation of Different Configurations by Factorial Design Experiments", *Chemical Engineering Journal* 393 (2020), S. 124553, DOI: 10.1016/j.cej.2020.124553.
3. H. Kirsch, U. Sommer, P. Pfeifer, R. Dittmeyer: "Power to Fuel Conversion Based on Reverse Water-Gas-Shift, Fischer-Tropsch Synthesis and Hydrocracking: Mathematical Modeling and Simulation in Matlab/Simulink", *Chemical Engineering Science* 227 (2020), S. 115930, DOI: 10.1016/j.ces.2020.115930.

Aus eigenen Arbeiten verwendete Daten

Einige Abbildungen und Tabellen der vorliegenden Arbeit wurden bereits in ähnlicher Form in eigenen Arbeiten veröffentlicht. An dieser Stelle werden die betreffenden Abbildungen und Tabellen aufgelistet - auf eine Zitation in der folgenden Schrift wird dann verzichtet.

- Abbildungen 2.1, 5.2, 5.4, G.17 und Tabellen 3.1, 3.2 und 5.1 wurden adaptiert aus [1], ©(2020) mit Genehmigung von Elsevier
- Abbildungen 6.2, 6.12, 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5, 7.7, 7.8, 7.9, 7.10 und Tabelle 7.1 wurden adaptiert aus [2], ©(2020) mit Genehmigung von Elsevier

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Potenzial CO ₂ -neutraler flüssiger Kraftstoffe in der Energiewende	1
1.2	Ziel und Aufbau der Arbeit	4
2	Hintergrund	7
2.1	Power-to-Liquid Prozesse in dezentralen Anlagen	7
2.2	Eigenschaften flüssiger Kraftstoffe	15
2.3	Fischer-Tropsch Synthese (FTS)	16
2.3.1	Allgemeiner Überblick	16
2.3.2	Katalysatoren	18
2.3.3	Reaktionsmechanismen	19
2.3.4	Produktselektivitäten	20
2.3.5	Reaktoren	22
2.4	Hydrocracken (HC)	24
2.4.1	Allgemeiner Überblick	24
2.4.2	Katalysatoren	25
2.4.3	Reaktionsmechanismen	26
2.4.4	Produktselektivitäten	28
2.5	Kombination von Fischer-Tropsch Synthese und Hydrocracken	30
3	Experimentelle Methoden	35
3.1	Aufbau der Versuchsanlage und Reaktoren	35
3.2	Versuchsdurchführung und Versuchsplan	38
3.3	Analytik	42
3.4	Auswertung der Messdaten und Definitionen	44
4	Katalysatorsynthese und -charakterisierung	49
4.1	Auswahl der Katalysatoren	49
4.2	Herstellung der Katalysatoren	52
4.3	Siebdrucken	53
4.4	Charakterisierung der Katalysatoren	57
5	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	67
5.1	Integration von FTS und HC im Mikrofestbettreaktor	67

5.1.1	FT-Referenzversuche	68
5.1.2	Integrierte FT/HC-Versuche	75
5.1.3	Vergleich verschiedener Anordnungen	83
5.2	Integration von FTS und HC im mikrostrukturierten Reaktor	91
6	Mathematische Modellierung	99
6.1	Betrachtete chemische Spezies und deren physikalische Eigenschaften . . .	99
6.2	Gleichgewichtsreaktor zur Modellierung der Rückwärtigen Wassergas- Shift Reaktion (RWGS)	101
6.3	Propfstromreaktor zur Modellierung der FTS und des HC	104
6.3.1	Kinetik der FTS	106
6.3.2	Kinetik des HC	106
6.3.3	Ermittlung kinetischer Parameter für FTS und HC	107
6.3.4	Vergleich experimenteller und modellierter Daten für die Versuche im Mikrofestbettreaktor	116
6.3.5	Analyse idealer Betriebsbedingungen für die Integration von FTS und HC	123
6.4	Flash zur Modellierung des Phasengleichgewichts	127
7	Prozesssimulation	137
7.1	Betrachtete Prozesskonfigurationen und Betriebsbedingungen	137
7.2	Basisfälle mit und ohne Produkttrennung zwischen FTS und HC	138
7.3	Wachsrückführung in das HC	145
7.4	Gasrückführung in die RWGS	150
7.5	Wachs- und Gasrückführung	152
7.6	Hybrider Reaktor	152
8	Direkte CO₂-Aktivierung	159
8.1	Kombination von RWGS und FTS	159
8.2	Thermodynamische Limitierungen der RWGS unter FT-Bedingungen	160
8.3	Mathematische Modellierung zur Integration von RWGS und FTS	162
8.4	Experimentelle Ergebnisse zur Integration von RWGS und FTS	165
8.4.1	Integration von RWGS und FTS auf Reaktorebene	165
8.4.2	Integration von RWGS und FTS auf Katalysatorebene	167
9	Zusammenfassung und Ausblick	171
A	Anlagenfließschema	177
B	Analyse der Produktphasen mittels Gaschromatographie	179
C	Fehlerbetrachtung	185

D	Rezeptur zur Katalysatorherstellung	187
E	Ergänzende Charakterisierung der Katalysatoren	189
F	Deaktivierung der Katalysatoren	193
G	Ergänzende experimentelle Ergebnisse	197
H	Abschätzung der Stofftransportkriterien für den Mikrofestbettreaktor	217
	H.1 Abschätzung der internen Stofftransportlimitierungen	217
	H.2 Abschätzung des Druckverlusts	219
	H.3 Abschätzung der axialen Dispersion	220
	H.4 Abschätzung der radialen Dispersion	222
I	Abschätzung der Kraftstoffeigenschaften	223
J	Numerische Lösung in <i>Matlab</i>® und <i>Simulink</i>	227
K	Peng-Robinson (PR)-Zustandsgleichung	231
L	Kinetik der FTS nach Kwack et al.	233
M	Kinetik des HC nach Gambaro et al.	235
N	Varianzbasierte Sensitivitätsanalyse nach Sobol	239
O	Ergänzende Modellierungsergebnisse	241
	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	249
	Literaturverzeichnis	255

1.1 Potenzial CO₂-neutraler flüssiger Kraftstoffe in der Energiewende

Die globale Erderwärmung ist seit dem Beginn der Industrialisierung kontinuierlich angestiegen und beträgt laut Angaben des International Panel on Climate Change (IPCC) derzeit ungefähr 1 °C bezogen auf die Jahre 1850-1900 (Daten aus dem Jahr 2017) [3]. Insbesondere die Zunahme der Erwärmung hat sich immer mehr beschleunigt. Die Durchschnittstemperaturen der erdnahen Atmosphäre und der Meeresoberflächen steigen gegenwärtig mit einer Rate von 0,2 °C pro Jahrzehnt an [3]. Dieser Anstieg ist mehr als doppelt so schnell wie noch Ende des 19. Jahrhunderts [4]. Vorwiegend in den letzten Jahren konnten einige Temperaturrekorde seit Beginn der Wetteraufzeichnungen vermerkt werden. Die mittleren gemessenen Oberflächentemperaturen der vergangenen Zehnjahresperiode (2010-2019) sowie Fünfjahresperiode (2015-2019) sind die höchsten jemals gemessenen Werte [5]. Die drei wärmsten bisher erfassten Jahre sind die Jahre 2015, 2019 und 2016 (in aufsteigender Reihenfolge) [4].

Die Hauptursache des globalen Klimawandels ist die Emission von anthropogenen Treibhausgasen. Kohlenstoffdioxid ist dabei neben Methan und Stickoxiden das wichtigste Treibhausgas [6]. Es entsteht hauptsächlich durch die Nutzung fossiler Energieträger wie Kohle, Erdöl und Erdgas. $38,0 \cdot 10^9$ t CO₂ wurden weltweit 2019 durch die Verbrennung fossiler Energieträger emittiert. Im Jahr 1990 lag der Wert noch 40 % niedriger bei $22,7 \cdot 10^9$ t CO₂ [7]. Durch die stark zunehmenden CO₂-Emissionen ist die CO₂-Konzentration in der Atmosphäre auf 409,8 ppm (2019) gestiegen. Sie ist damit heute so hoch wie zu keinem anderen Zeitpunkt in den letzten 800.000 Jahren [8].

Der stattfindende Klimawandel und die damit einhergehenden Folgen gefährden die Natur und den Menschen. Zu den Folgen des Klimawandels zählen unter anderem die Ausbreitung der Wüsten, das Abschmelzen der Polkappen, der Anstieg des Meeresspiegels und die Zunahme von extremen Wetterereignissen [9]. Dadurch werden globale und lokale Ökosysteme sowie die biologische Artenvielfalt nachhaltig beeinträchtigt [10]. Aber auch der Lebensraum vieler Menschen sowie die Grundlage des Wirtschaftens und die Ernährungssicherung werden zum Beispiel durch Überschwemmungen und Wasserknappheit bedroht [10]. Auf politischer Ebene drohen internationale Spannungen durch eine potenzielle klimabedingte Flüchtlingswelle [9].

In einem im Oktober 2018 veröffentlichten Bericht ruft der Weltklimarat IPCC nachdrücklich dazu auf, die globale Erderwärmung auf 1,5 °C zu beschränken, da die klimabeding-

ten Risiken stark von der Höhe und Geschwindigkeit der Erwärmung abhängig sind [3]. Die prognostizierten Gefährdungen sind erheblich geringer bei einer Erderwärmung um 1,5 °C verglichen mit einer Erwärmung um 2 °C. Viele Auswirkungen des Klimawandels werden ohnehin aufgrund der Trägheit des Klima- und Ökosystems noch Jahre später spürbar sein, selbst wenn die Erwärmung in den kommenden Jahren begrenzt wird. Zudem ist das Auftreten einer Reihe sogenannter Tipping-Points wahrscheinlich, jenseits derer selbst ein dramatischer Rückgang der jährlichen Treibhausgasemissionen nicht mehr ausreicht, um die Entwicklung zu stoppen oder umzukehren [9]. Wenn die globale Erderwärmung weiterhin mit der aktuellen Rate steigt, dann wird diese voraussichtlich in den Jahren 2030 bis 2052 1,5 °C erreichen [3]. Daher ist es durchaus noch möglich, die Erwärmung auf 1,5 °C zu begrenzen. Dafür müssen jedoch die Treibhausgasemissionen innerhalb der nächsten Jahre signifikant reduziert werden. Auf lange Sicht muss eine Treibhausgasneutralität angestrebt werden.

Auf Grundlage der Fakten zum globalen Klimawandel haben sich daher Regierungen sowohl auf internationaler als auch nationaler Ebene zum Ziel gesetzt, die globale Erderwärmung einzudämmen. Mit der Unterzeichnung des Pariser Klimaabkommens Ende 2015 verpflichteten sich die teilnehmenden 197 Länder Maßnahmen zu ergreifen, um den Anstieg der weltweiten Durchschnittstemperatur bis zum Ende des 21. Jahrhunderts auf deutlich unter 2 °C, bevorzugt 1,5 °C, gegenüber dem vorindustriellen Niveau zu begrenzen [11]. Demzufolge legt die Europäische Union (EU) in der „Roadmap 2050“ fest, die Treibhausgasemissionen bis 2050 um mindestens 80 % (bezogen auf die Emissionen von 1990) zu verringern [12]. Die Bundesrepublik Deutschland (BRD) dokumentiert ihr ehrgeiziges Ziel einer Verringerung von 80 % bis 90 % im „Klimaschutzplan 2050“ [10]. Als Zwischenziel sollen die Treibhausgasemissionen bis 2030 um 55 % reduziert werden. Darüber hinaus setzen sich auch zunehmend Individuen für den Klimaschutz ein. Die schwedische Klimaaktivistin Greta Thunberg zum Beispiel initiierte die Bewegung Fridays for Future (FFF), die mittlerweile weltweit Beachtung findet [13]. Sie fordert die Politik dazu auf, mehr für den Klimaschutz zu tun und damit verantwortungsbewusster zu handeln, insbesondere gegenüber der jungen Generation.

Um die im Rahmen der Energiewende definierten Klimaschutzziele einzuhalten, kann der Verkehrssektor einen erheblichen Beitrag leisten. Der Verkehrssektor ist weltweit für etwa 23 % der energiebezogenen CO₂-Emissionen verantwortlich [6]. Außerdem sind die weltweiten verkehrsbedingten Treibhausgasemissionen seit dem Jahre 1970 um 250 % gestiegen [6]. Diese Emissionen werden voraussichtlich aufgrund der stetig wachsenden Weltbevölkerung und des zunehmenden Lebensstandards in den nächsten Jahren sogar noch weiter ansteigen, wenn der Verkehrssektor weiterhin auf fossilen Kraftstoffen basiert. Über 53 % des weltweiten Primärölverbrauchs im Jahr 2010 sind dem Verkehrssektor zuzuschreiben [6]. Eine Umstellung des Verkehrssektors von fossilen Kraftstoffen auf alternative Antriebstechnologien würde somit vorwiegend Erdöl ersetzen. Erdöl hat

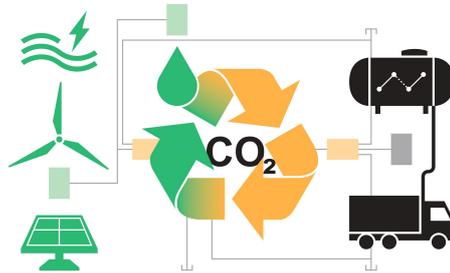
einen höheren spezifischen CO₂-Footprint als zum Beispiel Erdgas, welches vor allem im Wärmesektor verwendet wird [14]. Der Ersatz von Erdöl im Verkehrssektor bietet daher ein großes CO₂-Einsparpotenzial. Es wird auch von Dekarbonisierung gesprochen. Abgeleitet aus dem „Klimaschutzplan 2050“ definiert die BRD spezifische (Etappen-)Ziele für einzelne Sektoren. So müssen im Verkehrssektor bis 2030 die Treibhausgasemissionen um 40 % bis 42 % (bezogen auf 1990) gesenkt werden [10]. Gleichzeitig soll der Anteil der erneuerbaren Energien im Verkehrssektor schon bis 2020 auf 10 % ansteigen [15]. Erdöl ist derzeit nach wie vor mit rund 43 % (2016) der größte Primärenergieträger [16]. Jedoch verläuft die Umstellung des Transportsektors von fossilen Kraftstoffen auf alternative CO₂-neutrale Antriebstechnologien schleppend. Der Ausstoß an Treibhausgasemissionen durch den Verkehr blieb in Deutschland zwischen den Jahren 1990 und 2014 praktisch unverändert [10]. Zudem stagnierte der Anteil erneuerbarer Energien in den letzten Jahren bei 5 % bis 6 % [15]. In den nächsten Jahren müssen sich also die Entwicklungen im Verkehrssektor erheblich beschleunigen, um die definierten Ziele rechtzeitig zu erreichen.

Synthetische flüssige Kraftstoffe können bei der nachhaltigen Mobilität der Zukunft eine wichtige Rolle spielen. Daher stehen diese im Fokus der vorliegenden Arbeit. Flüssige Kraftstoffe zeichnen sich durch hohe volumetrische Energiedichten aus und können einfach nahezu verlustfrei gespeichert werden. Diese Eigenschaften machen sie insbesondere für den Schwerlastverkehr, Schiffsverkehr und Flugverkehr interessant [17]. Diese Verkehrszweige sind auf große Reichweiten angewiesen, weshalb alternative Konzepte wie Elektro- oder Wasserstoffantriebe weniger geeignet sind und sich vorwiegend auf den bodengebundenen Individualverkehr beschränken. Die Herstellung synthetischer flüssiger Kraftstoffe erfolgt durch sogenannte Power-to-Liquid (PtL)-Prozesse. Diese wandeln unter Verwendung von erneuerbarer elektrischer Energie Kohlenstoffdioxid und Wasser in flüssige Kraftstoffe um. Somit sind die synthetisierten Kraftstoffe CO₂-neutral. Das heißt, das CO₂, das bei der Verbrennung des Kraftstoffes freigesetzt wird, wird zuvor für die Herstellung eingesetzt. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die CO₂-Bilanz der Kraftstoffe nur null ist, wenn die CO₂-Emissionen der vorgeschalteten Prozesse, wie zum Beispiel der Anlagenherstellung, vernachlässigt werden können. Für eine genaue Aussage bezüglich der Umweltwirkung der Kraftstoffe muss eine Lebenszyklusanalyse (englisch: life cycle assessment) (LCA) durchgeführt werden. Da bei der Herstellung der Kraftstoffe regenerativer Strom zum Einsatz kommt, werden diese auch als strombasierte Kraftstoffe bezeichnet.

1.2 Ziel und Aufbau der Arbeit

Ziel

Wie im vorhergehenden Abschnitt erläutert, müssen die CO₂-Emissionen in den nächsten drei Jahrzehnten drastisch reduziert werden, um die globale Klimaerwärmung zu begrenzen und deren gravierende Auswirkungen auf die Natur und den Menschen zu mindern. CO₂-neutrale synthetische flüssige Kraftstoffe können zur Dekarbonisierung des Verkehrssektors und damit zur Reduktion der CO₂-Emissionen beitragen. Diese werden durch PtL-Prozesse aus Kohlenstoffdioxid und Wasser unter Verwendung von erneuerbarer elektrischer Energie hergestellt.



Die Ziele dieser Arbeit sind:

- Auswahl und Herstellung geeigneter Katalysatoren zur Herstellung von synthetischen flüssigen Kraftstoffen durch die Fischer-Tropsch Synthese und Hydrocracken
- Reaktionstechnische Untersuchung der Herstellung von synthetischen flüssigen Kraftstoffen durch die Integration von Fischer-Tropsch Synthese und Hydrocracken in mikrostrukturierten Reaktoren ausgehend von Synthesegas. Verschiedene Anordnungen beider Katalysatoren in einen Reaktor werden unter verschiedenen Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Ausbeute und der Eigenschaften des Zielprodukts verglichen. Ein weiterer Punkt ist die Untersuchung der direkten CO₂-Aktivierung bei der Fischer-Tropsch Synthese.
- Mathematische Modellierung eines integrierten Verfahrens bestehend aus Fischer-Tropsch Synthese und Hydrocracken. Hierzu wird ein Reaktormodell implementiert und validiert. Mit Hilfe des Modells sollen Gestaltungsrichtlinien für den integrierten Prozess abgeleitet werden.
- Prozesssimulation des gesamten PtL-Prozesses. Hierbei sollen unterschiedliche Prozesskonfigurationen hinsichtlich der Ausbeute an Zielprodukt aber auch der Eignung zur Anwendung in dezentralen kleinskaligen Anlagen bewertet werden.

In den folgenden Kapiteln werden die oben genannten Punkte näher betrachtet. Dabei werden die konkreten Fragestellungen der vorliegenden Arbeit erläutert.

¹**Über das Bild:** Das Bild zeigt die grundlegende Idee hinter dem Ansatz synthetischer Kraftstoffe. Das CO₂, das bei der Verbrennung des Kraftstoffes freigesetzt wird, wird für dessen Herstellung eingesetzt.

Aufbau

Nach einer allgemeinen Einführung in Kapitel 2 werden in Kapitel 3 die verwendete Versuchsinfrastruktur sowie die Versuchsplanung und -auswertung erläutert. Kapitel 4 behandelt die Synthese der Katalysatoren. Der Kern dieser Arbeit ist Kapitel 5, in dem die erzielten experimentellen Ergebnisse dargestellt und diskutiert werden. Auf diesen basiert die Reaktorsimulation in Kapitel 6 und die Prozesssimulation in Kapitel 7. Kapitel 8 behandelt die direkte CO₂-Aktivierung bei der Fischer-Tropsch Synthese. Am Ende jedes Kapitels ist eine Kurzzusammenfassung mit den wichtigsten Inhalten des jeweiligen Kapitels zu finden. Abschließend wird in Kapitel 9 die Arbeit zusammengefasst, wichtige Schlussfolgerungen werden hervorgehoben und zukünftige Fragestellungen vorgestellt, die sich aus der vorliegenden Arbeit ergeben.

Von der Verfasserin initiierte und betreute studentische Arbeiten

Während der Anfertigung dieser Arbeit wurden von der Verfasserin neun studentische Arbeiten initiiert und betreut. Thematisch befassen sich die studentischen Arbeiten mit dem Inhalt der vorliegenden Arbeit. Daher wurden einige Erkenntnisse und Ergebnisse, die in dieser Arbeit wiedergegeben werden, aus den studentischen Arbeiten übernommen.

1. T. Holtkamp: "Direktsynthese flüssiger Kraftstoffe auf der Basis von CO₂ und H₂ durch Prozessintegration von Wassergas-Shift-Reaktion und Fischer-Tropsch-Synthese", Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik (CIW), 2018.
2. C. Staudt: "Herstellung flüssiger Kraftstoffe mittels Fischer-Tropsch Synthese und Hydrocracken – Untersuchung verschiedener Prozesskonfigurationen", Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik (CIW), 2018.
3. Y. Sellami: "Process Simulation of different process configurations of Fischer-Tropsch-Synthesis and Hydrocracking using Aspen[®]", Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik (CIW), 2019.
4. J. Schnitzius: "Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Direktaktivierung von CO₂ mittels eines Kobalt-Eisen-Spinell-Katalysators", Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik (CIW), 2019.
5. N. Lochmahr: "Herstellung CO₂-neutraler flüssiger Kraftstoffe mittels Fischer-Tropsch Synthese und Hydrocracken - Untersuchung verschiedener Prozesskonfigurationen", Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik (CIW), 2019.

6. U. Sommer: "Herstellung CO₂-neutraler flüssiger Kraftstoffe mittels Fischer-Tropsch Synthese und Hydrocracken – Simulation verschiedener Prozesskonfigurationen mittels Matlab®", Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik (CIW), 2019.
7. S. Irahimli: "Production of CO₂-neutral liquid fuels by Fischer-Tropsch synthesis and hydrocracking - techno-economic evaluation of decentralised PtL processes", Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik (CIW), 2020.
8. Y. Neudeck: "Herstellung CO₂-neutraler flüssiger Kraftstoffe mittels Fischer-Tropsch Synthese und Hydrocracken in einem mikrostrukturierten Reaktor mit katalytisch aktiver Beschichtung", Bachelorarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik (CIW), 2020.
9. S. Salas Ventura: "Herstellung CO₂-neutraler flüssiger Kraftstoffe mittels Fischer-Tropsch Synthese und Hydrocracken – Reaktorsimulation mittels Matlab®", Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik (CIW), 2020.

Eine Bemerkung zu Einheiten

In dieser Arbeit wird für physikalische Größen das internationale Einheitensystem (Système international d'unités (SI)) verwendet. Wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, müssen alle Gleichungen mit SI-Einheiten ausgewertet werden, um korrekte Ergebnisse zu erhalten. Dennoch werden Zahlenwerte oft in praktischen Einheiten angegeben, wie z.B. mm statt m. Des Weiteren werden bei Angabe von Betriebsbedingungen oder Ergebnissen häufig die Nicht-SI-Einheiten °C und bar für Temperatur und Druck verwendet, da diese üblicherweise in der chemischen Verfahrenstechnik verwendet werden. Die Umwandlung von °C und bar in die SI-Einheiten K und Pa erfolgt über den Zusammenhang $0\text{ °C} = 273,15\text{ K}$, $\Delta T/\text{°C} = \Delta T/\text{K}$ und $1\text{ bar} = 1 \cdot 10^5\text{ Pa}$. Weiterhin wird eine Temperatur von 273,15 K und ein Druck von 1 bar als Standardbedingungen (STP) verwendet (nach der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)). Für relative Maßeinheiten wird die Abkürzung beliebige Einheit (au, englisch: arbitrary unit) verwendet. Die Reaktionsgeschwindigkeiten und Bildungs-/Verbrauchsgeschwindigkeiten sind stets auf die Katalysatormasse bezogen.

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über Power-to-Liquid (PtL)-Prozesse. Es erhebt dabei keinen Anspruch auf Vollständigkeit, sondern orientiert sich vor allem an den Forschungsprojekten, an denen das Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) zusammen mit unterschiedlichen Projektpartnern beteiligt war/ist. Beispielfhaft sei hier auf das 2016 vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) ins Leben gerufene Kopernikus Projekt „Power-to-X“ verwiesen [18]. Darüber hinaus werden flüssige Kraftstoffe als Zielprodukt des PtL-Prozesses näher definiert. Im Fokus des Kapitels stehen die in der vorliegenden Arbeit untersuchten chemischen Reaktionen, die Fischer-Tropsch Synthese (FTS) und das Hydrocracken (HC), sowie die Kombination beider Reaktionen.

2.1 Power-to-Liquid Prozesse in dezentralen Anlagen

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wandeln PtL-Prozesse Kohlenstoffdioxid und Wasser unter Verwendung von Energie aus erneuerbarer Stromerzeugung in flüssige Kraftstoffe um. Durch die von Politik und Gesellschaft angestrebte Energiewende sind PtL-Prozesse derzeit Gegenstand der Forschung und werden in Pilotanlagen erprobt. Für PtL-Prozesse sind verschiedene Konzepte denkbar, siehe Abbildung 2.1. Derzeit werden vor allem folgende vier Syntheserouten diskutiert [19, 20]:

- FTS ggf. in Kombination mit HC
- Methanol Synthese
- Oxymethylenether (OME) Synthese
- Dimethylether (DME) Synthese

Die vorliegende Arbeit fokussiert sich auf die erstgenannte Syntheseroute auf Basis der FTS. Im Folgenden bezieht sich daher der Begriff „PtL“ immer auf den PtL-Prozess auf Basis der FTS. Vorteile dieses Konzepts liegen unter anderem darin, dass die FTS ein bereits seit Jahren im industriellen Maßstab entwickeltes Verfahren ist. Darüber hinaus ist es möglich, aus dem Produkt der FTS einen direkt einsetzbaren Kraftstoff im Sinne einer Drop-in Lösung herzustellen [17]. Schon vorhandene Infrastrukturen können weiterhin genutzt werden. Die Kraftstoffe sind beispielsweise in Bestandsfahrzeugen einsetzbar und können über das bestehende Tankstellennetz vertrieben werden. Ersteres ist insbesondere im Hinblick auf die Anzahl und das durchschnittliche Alter zugelassener

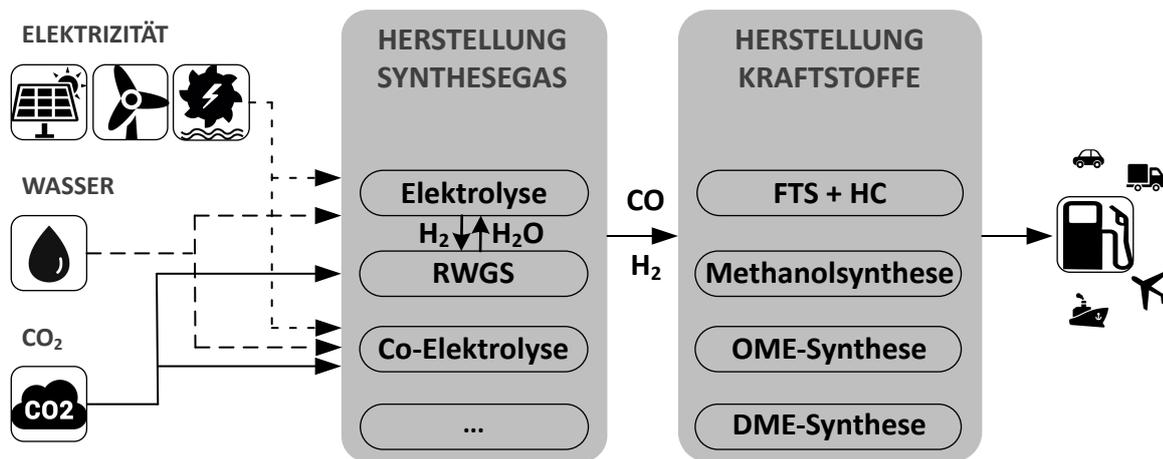


Abb. 2.1: Überblick über verschiedene Konzepte des PtL-Prozesses zur Herstellung von synthetischen flüssigen Kraftstoffen aus Kohlenstoffdioxid, Wasser und erneuerbarer elektrischer Energie. In einem ersten Prozessschritt wird meist Synthesegas als Edukt der anschließenden chemischen Reaktionen zur Kraftstoffherstellung erzeugt.

Fahrzeuge von Bedeutung. In Deutschland sind aktuell $58,2 \cdot 10^6$ Kraftfahrzeuge zugelassen [21], deren durchschnittliches Alter bei 9,5 Jahren [22] liegt. Das heißt, dass im Jahr 2030 noch ein Großteil der heute gekauften Fahrzeuge auf der Straße sein wird.

Die Methanol Synthese ist auch ein im großen Maßstab etabliertes Verfahren. Allerdings darf Methanol nach derzeitigen Kraftstoffnormen nur in Form eines maximal 3 %-igen Zusatzes beigemischt werden.

Die Herstellung von OME oder DME ist bislang nur in kleinerem Maßstab realisiert. Die Synthese ist aufwendiger, da mehrere Schritte über Zwischenprodukte nötig sind. Die Verbrennung von OME verursacht zwar sehr geringe Emissionen an Ruß und NO_x, jedoch sind zum Beispiel nicht alle gängigen Dichtungsmaterialien mit OME kompatibel, was eine Anpassung der Infrastruktur erforderlich macht.

Grundsätzlich weisen alle oxygenierten synthetischen Kraftstoffe deutlich geringere Energiedichten als Fischer-Tropsch (FT)-Kraftstoffe auf. Die volumenbezogenen Energiedichten von FT-Kraftstoffen sind ungefähr 30mal höher als die von Lithium-Ionen Batterien und 10mal höher als die von komprimiertem Wasserstoff bei 700 bar oder komprimiertem Erdgas bei 200 bar.

Unabhängig von der gewählten Syntheseroute muss zunächst Kohlenstoffdioxid bereitgestellt werden. Darüber hinaus wird in einem ersten Prozessschritt meist Synthesegas erzeugt. Das Synthesegas, eine Mischung aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid, dient als Edukt der nachfolgenden oben genannten Reaktionen. Die direkte Aktivierung des reaktionsträgen Kohlenstoffdioxids zu flüssigen Kraftstoffen erfordert maßgeschneiderte Katalysatoren und ist derzeit noch Gegenstand der Forschung. Hier sei auch auf Kapitel 8 der vorliegenden Arbeit verwiesen. Ausgewählte Verfahren zur Bereitstellung von Kohlenstoffdioxid und der Erzeugung von Synthesegas werden in den nächsten Abschnitten vorgestellt. Die FTS und das HC, als Herzstück des in der vorliegenden

Arbeit behandelten PtL-Prozesses, werden in den folgenden Unterkapiteln ausführlich behandelt.

Kohlenstoffdioxid dient als Kohlenstoffquelle zur Herstellung synthetischer flüssiger Kraftstoffe im Rahmen des PtL-Prozesses. CO₂ kann entweder aus Industrieabgasen oder direkt aus der Luft abgetrennt werden. Eine weitere Alternative ist die Gewinnung von CO₂ aus Biomasse, zum Beispiel als Koppelprodukt in der Biogasproduktion. Hierauf soll jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht weiter eingegangen werden.

Einige industrielle Verfahren, wie zum Beispiel die Stahl-, Klinker- oder Zementherstellung, emittieren große Mengen an CO₂, die sich ohne radikalen Technologiewechsel nicht vermeiden lassen. Die CO₂-Konzentration der Abgase (10 vol% bis 15 vol%) ist deutlich höher als die CO₂-Konzentration in der Luft (~ 400 ppm). Dadurch wird der energetische Aufwand für die Abtrennung im Vergleich zur Abtrennung aus der Luft verringert. Allerdings können die Abgase Verunreinigungen enthalten, was eine Aufreinigung des abgetrennten CO₂ erforderlich machen kann und auch zur Vergiftung von gegebenenfalls verwendeten Adsorptionsmitteln führen kann. Im Hinblick auf eine angestrebte Treibhausgasneutralität ist jedoch anzumerken, dass bei der Nutzung von fossilem CO₂ aus Industrieabgasen lediglich die Emission von CO₂ in die Umwelt verzögert wird. Nur bei der Gewinnung des CO₂ aus der Luft wird bereits in der Atmosphäre vorhandenes CO₂ wiederverwendet, ohne dass neues fossiles CO₂ entsteht. Das bestehende CO₂ wird im Kreis geführt und die CO₂-Bilanz der Gesamtprozesskette von der Kohlenstoffdioxidgewinnung bis zur Verbrennung der synthetischen Kraftstoffe ist, unter Vernachlässigung der CO₂-Emissionen der Vorkette, gleich null. [23–25]

CO₂ kann aus der Luft mittels sogenannten Direct Air Capture (DAC) abgetrennt werden. Dabei finden verschiedene Gasabtrennungstechnologien Anwendung. Neben Technologien wie Absorption, basiert die Abtrennung vorwiegend auf Adsorption von CO₂ an einem festen Sorptionsmittel. Die Adsorptionstechnologien unterscheiden sich bezüglich des verwendeten Gas-Feststoff-Kontakts, des eingesetzten Sorptionsmittels sowie der angewendeten Regenerierungsmethode. Für einen Überblick sei auf [26–28] verwiesen. Das Schweizer Start-up „Climeworks AG“ [29] zum Beispiel entwickelte eine innovative Technologie zur CO₂-Abtrennung aus der Luft und betreibt in Hinwil in der Nähe von Zürich die erste kommerzielle Anlage weltweit (siehe Abbildung 2.2). Die Anlagen von Climeworks sind modular aufgebaut und damit leicht über einen großen Kapazitätsbereich skalierbar. Ein CO₂-Kollektor der Bauart wie in Hinwil eingesetzt, hat ungefähr eine Kapazität von 135 kg_{CO2}/Tag abhängig von der Temperatur und Feuchtigkeit der Luft. Ein Kollektor besteht aus einem Ventilator, der Luft durch einen aminfunktionalisierten Zellulosefilter bläst. Die Filterstrukturen weisen dabei im Vergleich zu herkömmlichen Filterstrukturen einen sehr geringen Druckverlust auf. Das reduziert den energetischen Aufwand für das Filtern großer Mengen an Luft. Aufgrund der geringen Konzentration von CO₂ in der Luft (~ 400 ppm) muss für die Gewinnung von 1 t CO₂ ungefähr



Abb. 2.2: Die erste kommerzielle Anlage zur Abtrennung von CO₂ aus der Luft, gebaut vom Schweizer Start-up Climeworks in Hinwil, in der Nähe von Zürich [29]. Die Anlage liefert jährlich ungefähr 900 t CO₂ an ein nahe gelegenes Gewächshaus. Bild entnommen aus [29].

1,4 · 10⁶ m³ Luft gefiltert werden. Der Prozess verläuft diskontinuierlich. Wenn der Filter gesättigt ist, findet eine thermische Regenerierung statt. Das CO₂ wird dabei bei relativ geringen Temperaturen von 100 °C desorbiert. Dadurch kann Niedertemperaturwärme, die zum Beispiel in benachbarten Industriestandorten abfällt, als Energiequelle genutzt werden. Je nach Anwendung kann das gewonnene CO₂ in Gasspeichern zwischengespeichert werden. [29–33]

Synthesegas wird traditionell aus Kohle, Erdöl und Erdgas durch Vergasung, Reformierung oder partielle Oxidation gewonnen [34]. Über alternative Verfahren kann Synthesegas jedoch auch aus Wasser bzw. Dampf und Kohlenstoffdioxid hergestellt werden.

Ein zumindest im Labormaßstab weitverbreitetes Verfahren zur Synthesegasherstellung auf diesem Weg ist die Elektrolyse von Wasser in Kombination mit der rückwärtigen Wassergas-Shift (RWGS)-Reaktion. Bei der Elektrolyse wird Wasser mittels elektrischen Stroms in Sauerstoff und Wasserstoff gespalten (siehe Gleichung 2.1). Im Rahmen des PtL-Prozesses muss der elektrische Strom natürlich aus erneuerbaren Energiequellen bereitgestellt werden.



Die RWGS-Reaktion wandelt schließlich unter Zufuhr thermischer Energie CO₂ und H₂ in CO und Wasser um (siehe Gleichung 2.2).



Gängige Wasserelektrolysetechnologien sind die Alkalische Elektrolyse (AEL) und die Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse (PEM). Abbildung 2.3 skizziert schematisch

deren Funktionsweise.

Die Elektrolysezelle der AEL enthält ein Gemisch aus Wasser und Kalilauge als sogenannten Elektrolyten. An der Kathode (Minuspole) wird aus den Wassermolekülen unter Bildung von OH⁻-Ionen gasförmiger Wasserstoff gebildet. Die gebildeten OH⁻-Ionen werden durch die angelegte Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden durch ein Diaphragma (permeable Membran) von der Kathode zur Anode transportiert. An der Anode (Pluspole) werden diese nun mit den Wasserstoffatomen aus dem Wasser wieder zu Wasser rekombiniert, wobei gasförmiger Sauerstoff gebildet wird. Beide Produktgase lösen sich von den Elektrodenoberflächen und steigen nach oben, wo sie in getrennten Kanälen die Zelle verlassen. Für den kontinuierlichen Betrieb einer AEL muss das Wasser auf der Kathodenseite nachgespeist werden.

Das Funktionsprinzip der PEM unterscheidet sich von dem der AEL, obwohl die gleichen chemischen Reaktionen zugrunde liegen. Das Wasser wird der PEM-Elektrolysezelle ohne Zumischung von Lauge auf der Anodenseite zugeführt. An der Anode wird unter Bildung von H⁺-Ionen Sauerstoffgas erzeugt. Die H⁺-Ionen gelangen durch eine ionenleitfähige Kunststoffmembran zur Kathodenseite. Für den Transport der Ionen ist ein saurer Elektrolyt verantwortlich, der fester Bestandteil des Membrankunststoffes ist. Daher wird die PEM-Elektrolyse auch als saure Elektrolyse bezeichnet. An der Kathode wird das Wasserstoffgas erzeugt. Im Gegensatz zur AEL gibt es auf der Kathodenseite kein flüssiges Wasser mehr.

Die AEL ist die derzeit technisch am weitesten entwickelte Technologie. Sie zeichnet sich durch eine hohe Langzeitstabilität und geringe Investitionskosten aus. Vor dem Hintergrund der Nutzung volatiler Stromangebote bei erneuerbarer Stromerzeugung besteht jedoch das Problem eines trägen Lastwechselverhaltens und eines relativ geringen Teillastbereichs. Im Hinblick auf diese Aspekte bietet die PEM erhebliche Vorteile. Allerdings ist die PEM-Technologie noch nicht so etabliert wie die AEL-Technologie. Sie hat damit eine geringere Langzeitstabilität und höhere Investitionskosten. Darüber hinaus ist der Einsatz von Elektroden aus Edelmetallen erforderlich, um Korrosion im sauren Milieu zu vermeiden. Die AEL und PEM arbeiten normalerweise bei Temperaturen bis zu 80 °C und Drücken bis zu 30 bar. Aber sogar der Betrieb im Hochdruckbereich bei Drücken über 100 bar kann realisiert werden. Der Wirkungsgrad liegt bei beiden Technologien zwischen 60 % und 70 %.

Eine weitere Wasserelektrolysetechnologie ist die Hochtemperatur-Elektrolyse, auch Festoxid Elektrolyse (SOEC, englisch: solid oxide electrolyzer cell) genannt (siehe Abbildung 2.3). An der Kathode wird Wasserdampf zu H₂ reduziert. Die dabei entstehenden O²⁻-Ionen werden durch ein festes Oxid zur anderen Halbzelle transportiert. Daher auch der Name SOEC. An der Anode entsteht Sauerstoff. Das Besondere dieser Technologie ist, dass durch die Verwendung einer keramischen Festelektrolytmembran mit sehr hohen Temperaturen gearbeitet wird. Der Temperaturbereich der SOEC liegt bei 600 °C bis 900 °C. Bei diesen hohen Temperaturen kann ein Teil der benötigten Energie zur

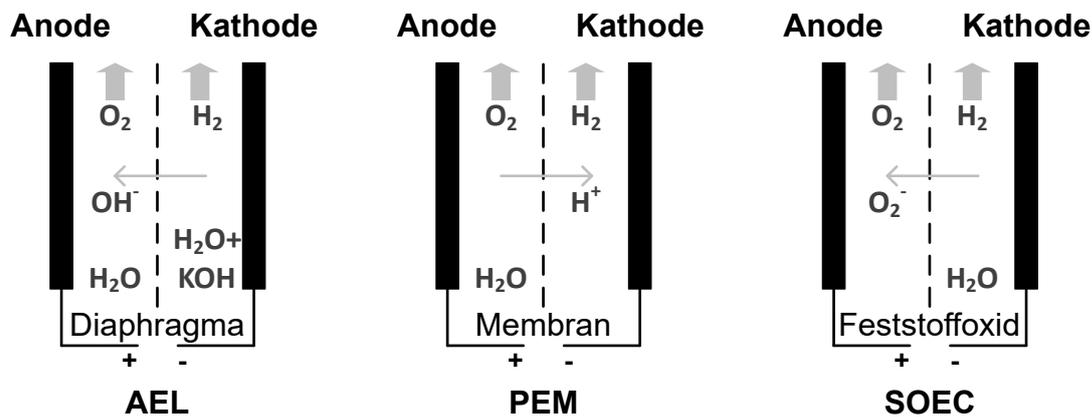


Abb. 2.3: Funktionsprinzip verschiedener Elektrolysetechnologien.

Spaltung des Wassers durch die vorgeschaltete Verdampfung des Wassers bereitgestellt werden. Diese Verdampfungswärme kann als thermische Energie in den Elektrolyseprozess eingekoppelt werden und verringert dadurch den elektrischen Energieaufwand. Das ist insbesondere im Hinblick auf die Kopplung mit Wärmeanwendungen und die Nutzung vorhandener Abwärme interessant. Allerdings befindet sich diese Technologie noch im Entwicklungsstadium und es gibt lediglich erste industrielle Anwendungen. Das Potenzial der SOEC liegt jedoch in ihrem hohen Wirkungsgrad von über 80 % sowie ihrem schnellen Lastwechselverhalten. [35–37]

Das Deutsche Start-up „Sunfire“ [38] zum Beispiel setzt die SOEC (siehe Abbildung 2.4) als Co-Elektrolyse ein. Dabei werden Wasserdampf und CO₂ in einem einzigen Prozessschritt in H₂ und CO, sprich Synthesegas, umgewandelt (siehe Gleichung 2.3). Dadurch wird die Effizienz der Synthesegasherstellung im Vergleich zum zweistufigen Prozess über Wasserelektrolyse und anschließender RWGS verbessert. Außerdem reduziert sich der Platzbedarf der Synthesegasherstellung. Allerdings kann die SOEC nach jetzigem Stand der Technik nur bei Umgebungsdruck betrieben werden. Der Betrieb bei höheren Drücken ist derzeit Gegenstand der Forschung. Im Co-Elektrolysemodus wird die Gefahr der Koksbildung durch höheren Druck deutlich erhöht. Außerdem erfordert der Druckbetrieb der keramischen Zellen den Einsatz kostenintensiver Druckbehälter, welche die Zellstapel aufnehmen.



Darüber hinaus gibt es auch noch weitere alternative Konzepte zur Synthesegasherstellung. Ein Spin-off der ETH Zürich zum Beispiel demonstriert die Synthesegasherstellung über einen thermochemischen Reaktionspfad durch die Nutzung von konzentrierter Sonnenenergie. Der zweistufige Prozess basiert auf der Redoxreaktion von Cerium(oxiden). Zwei mit einem keramischen Schaum aus Ceroxid ausgekleidete Reaktoren werden simultan betrieben. In einem ersten Schritt wird ein Reaktor auf etwa 1400 °C aufgeheizt.



Abb. 2.4: SOEC-Stack von Sunfire. Bild entnommen aus [38].

Bei diesen hohen Temperaturen wird Ceroxid zu elementarem Cerium reduziert. Die erforderliche thermische Energie wird dabei durch Sonnenlicht bereitgestellt, das durch Heliostate reflektiert und gebündelt wird. In einem zweiten Schritt werden die Heliostate auf den anderen Reaktor fokussiert, in dem wiederum die Reduktion von Ceroxid zu Cerium stattfindet. Der erste Reaktor kühlt auf 800 °C bis 1000 °C ab. Dann werden Wasserdampf und CO₂ in den Reaktor geleitet, die zu H₂ und CO reduziert werden. Das Cerium wird dabei zu Ceroxid oxidiert. Der Kreislauf kann von neuem beginnen. [39–43]

PtL-Technologien tragen zur Dekarbonisierung der Wirtschaft bei, indem sie einen Beitrag zur Sektorkopplung leisten. Unter Sektorkopplung versteht man die Verknüpfung des Stromsektors mit anderen Sektoren wie zum Beispiel Gebäude, Verkehr oder Industrie. Diese gewinnt im Rahmen der Energiewende immer mehr an Bedeutung. Durch die Umwandlung und Speicherung erneuerbarer elektrischer Energie in synthetische Energieträger kann die erneuerbare elektrische Energie auch Bereichen zur Verfügung gestellt werden, in denen die direkte Nutzung von elektrischer Energie schwierig ist. Hierbei sei insbesondere wieder auf den Schwerlastverkehr, die Schiff- und Luftfahrt verwiesen. [23, 44, 45]

Im Zusammenhang mit PtL-Prozessen wird häufig der Bau und Betrieb von dezentrierten Anlagen an begünstigten Standorten innerhalb einer dezentralen Produktionsstruktur diskutiert [17, 19, 20, 46, 47].

Die Stromproduktion aus erneuerbaren Energiequellen, zum Beispiel durch Windkraft- oder Photovoltaikanlagen, unterliegt Schwankungen. Windstärke, Wolkenbildung und Tag/Nacht-Wechsel führen zu Fluktuationen auf verschiedenen Zeitskalen. Dieses volatile Stromangebot stellt große Anforderungen an die Lastflexibilität von PtL-Anlagen sowohl im Hinblick auf die Skalierbarkeit auf unterschiedliche Kapazitäten als auch im Hinblick auf die Möglichkeit eines dynamischen Betriebs.

Darüber hinaus wird Strom aus erneuerbaren Energiequellen stärker lokal generiert als aus konventionellen Energiequellen. In Deutschland sind die (Off-shore) Windanlagenparks beispielsweise meist im Norden angesiedelt. Wird das CO₂ nicht aus der Luft,

sondern aus Industriegasen gewonnen, dann fällt dieses auch in sogenannten Punktquellen an Industriestandorten an.

Diese Aspekte verdeutlichen, dass für PtL-Anlagen andere Produktionskonzepte als für konventionelle industrielle Großanlagen erforderlich sind. Kleinskalige Anlagen sollen eine dezentrale Produktion von synthetischen Kraftstoffen direkt am Ort des Rohstoff- oder Energieanfalls ermöglichen. Dadurch werden Transportverluste und -kosten minimiert. Es wird der Einsatz von containerbasierten Anlagen diskutiert (siehe Abbildung 2.5). Diese Container sollen ein vollintegriertes System zur Herstellung synthetischer Kraftstoffe beinhalten und autark funktionieren. Eine der Herausforderungen dabei besteht darin, dass Prozesse, die in großem Maßstab kommerziell betrieben werden, im kleinen Maßstab meist nicht wirtschaftlich umgesetzt werden können. Daher müssen neue Prozesskonzepte entwickelt werden. Eine wichtige Anforderung hierbei ist die Minimierung der Anzahl der Prozessschritte, ohne die Prozesseffizienz zu verlieren. Dadurch können die Investitionskosten gesenkt und der Platzbedarf verringert werden. Die Vereinfachung und Intensivierung der Prozesse spielen daher eine zentrale Rolle. Darüber hinaus bringen die containerbasierten Anlagen zwei weitere Vorteile mit sich. Erstens lassen sich diese durch einfache Vervielfältigung, sogenanntes Numbering-Up, auf einen großen Kapazitätsbereich skalieren. Im Vergleich zum klassischen Scale-Up wird hierbei das technologische und damit finanzielle Risiko erheblich reduziert. Eine Skalierung derzeitiger Pilotanlagen auf eine relevante Größenordnung sollte also wirtschaftlich umsetzbar sein. Zweitens erlaubt die Größe und das spezielle Design der Anlagen kurze An- und Abfahrzeiten oder sogar einen dynamischen Betrieb im Sinne einer Lastflexibilität.



Abb. 2.5: Container mit einem vollintegrierten System aus DAC, SOEC, FTS und HC zur Herstellung synthetischer flüssiger Kraftstoffe. Aufbau und Betrieb durch die Projektpartner Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Ineratec, Climeworks und Sunfire im Rahmen des Kopernikus Projekts „Power-to-X“ des BMBF. Bild entnommen aus [48].

2.2 Eigenschaften flüssiger Kraftstoffe

Konventionelle fossile flüssige Kraftstoffe sind Benzin, Diesel und Kerosin. Chemisch betrachtet sind diese Kraftstoffe Gemische aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen, die bei Raumtemperatur flüssig vorliegen. In der vorliegenden Arbeit werden synthetische flüssige Kraftstoffe über die FT-Route hergestellt. Dabei wird die Herstellung eines synthetischen Kraftstoffes im Sinne einer Drop-in Lösung angestrebt. Das erfordert, dass die Eigenschaften des synthetischen Kraftstoffes sehr ähnlich zu denen des fossilen Kraftstoffes sind. Aus diesem Grund wird im Folgenden auf ausgewählte Eigenschaften fossiler flüssiger Kraftstoffe eingegangen. Es wird kurz diskutiert, welche notwendigen Eigenschaften nach jetzigem Stand der Technik mit FT-Kraftstoffen meist gut erfüllt werden und welche nicht.

Die vorliegende Arbeit fokussiert sich auf die Herstellung von Dieselsubstituenten. Dieseldieselkraftstoff ist in Deutschland das wichtigste Mineralölprodukt. Mehr als doppelt so viel Mineralöl wird zur Herstellung von Dieseldieselkraftstoff verwendet wie zur Herstellung von Benzin [16]. Moderne Dieselmotoren ermöglichen einen effizienten Antrieb mit weniger CO- und CO₂-Emissionen im Vergleich zu Benzinmotoren [49]. Ein wichtiger Verbraucher von Diesel ist der Schwerlastverkehr, der zu 94 % auf Dieselmotoren basiert [49]. Eine Elektrifizierung des Schwerlastverkehrs ist aufgrund der erforderlichen langen Reichweiten trotz Überlegungen zu Oberleitungen auf Autobahnen schwierig [19].

Die europäische Norm DIN-EN 590 [50] schreibt die Mindesteigenschaften des Dieseldieselkraftstoffes vor. Die DIN-EN 15940 [51] bezieht sich speziell auf synthetischen Dieseldieselkraftstoff. Die Spezifikationen für Dieseldieselkraftstoff sind komplex und beziehen sich sowohl auf den Kraftstoff selbst als auch auf die Additive. Neben der Energiedichte und den Verbrennungseigenschaften sind zum Beispiel auch die Kompatibilität mit Dichtungsmaterialien und die Langzeitstabilität wichtig. Daher sei an dieser Stelle für Details auf die jeweiligen Normen verwiesen.

Die Dichte von Dieseldieselkraftstoff muss zwischen 820 kg m^{-3} und 845 kg m^{-3} (bei 15 °C) liegen. Der genaue Verlauf der Destillationskurven ist in den Normen festgelegt. Annähernd kann man jedoch sagen, dass Kohlenwasserstoffe der sogenannten Mitteldestillatfraktion mit einer Kettenlänge von ungefähr 10-20 C-Atomen potenziell als Dieselsubstituent fungieren können.

Der Dieseldieselkraftstoff muss eine minimale Cetanzahl (CN) von 51 aufweisen. Die Cetanzahl ist ein Maß für die Zündwilligkeit des Dieseldieselkraftstoffes [52]. Die Zündwilligkeit quantifiziert den Zündverzug, das heißt die Zeitdifferenz zwischen dem Einspritzen des Kraftstoffes in den Motor und dessen Entzündung. Je höher die CN ist, desto kürzer der Zündverzug. Dieses Kriterium wird jedoch durch die meisten FT-Kraftstoffe erfüllt [34]. Der hohe Anteil an linearen Kohlenwasserstoffen in FT-Kraftstoffen führt zu einer hohen CN.

Darüber hinaus ist bei Dieselkraftstoffen der maximale Anteil an Aromaten beschränkt, um die Bildung von Koks bei der Verbrennung zu vermeiden. Auch dieses Kriterium kann durch FT-Kraftstoffe gut erfüllt werden.

Ein genereller Vorteil synthetischer flüssiger Kraftstoffe gegenüber fossilen Kraftstoffen ist, dass diese nahezu keine Verunreinigungen wie zum Beispiel Schwefel oder stickstoffhaltige Verbindungen enthalten. Daher verbrennen sie emissionsärmer (NO_x, Schwefel, Ruß) im Vergleich zu fossilen Kraftstoffen [17].

Eine weitere wichtige Charakteristik von Kraftstoffen ist die Fließeigenschaft des Kraftstoffes, insbesondere bei kalten Temperaturen. Die Viskosität von Dieselkraftstoffen muss zwischen 2 mm s^{-2} und $4,5 \text{ mm s}^{-2}$ (bei 40 °C) liegen. Bei Dieselkraftstoffen werden die Kaltfließeigenschaften meist durch den sogenannten Cloudpoint bzw. Pourpoint charakterisiert. Der Cloudpoint ist ein Maß für die minimale Temperatur, unterhalb der erste Komponenten des Kraftstoffes beginnen auszukristallisieren [53]. Der Pourpoint ist ein Maß für die minimale Temperatur, unterhalb der der Kraftstoff nicht mehr fließt [53]. Der Pourpoint liegt demnach unterhalb des Cloudpoints. Bei Dieselkraftstoffen liegt der Cloudpoint je nach Klasse (Sommer- oder Winterdiesel) zwischen -10 °C und -20 °C . FT-Kraftstoffe erfüllen die geforderten Kaltfließeigenschaften oft nicht [34]. FT-Kraftstoffe zeichnen sich durch einen hohen Anteil linearer Kohlenwasserstoffe aus, die einen hohen Gefrierpunkt besitzen.

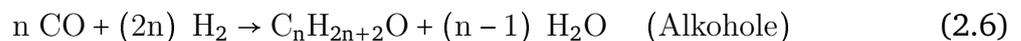
Auch die Langzeitstabilität des Kraftstoffes ist wichtig. Diese bezieht sich unter anderem auf die Fähigkeit des Kraftstoffes der Autooxidation während der Lagerung zu widerstehen. Daher müssen Verunreinigungen des Kraftstoffes mit Metallen als potenzielle Autooxidationskatalysatoren vermieden werden [34]. In Hinblick auf FT-Kraftstoffe sollte der Gehalt an Olefinen im Kraftstoff möglichst gering sein, da auch Olefine die Langzeitstabilität des Kraftstoffes negativ beeinflussen können [54]. Der Olefinanteil der FT-Kraftstoffe kann jedoch je nach Prozessbedingungen bei über 20 wt% liegen.

2.3 Fischer-Tropsch Synthese (FTS)

2.3.1 Allgemeiner Überblick

Die FTS wurde von Franz Fischer und Hans Tropsch in den 1920er Jahren entwickelt. Die FTS ist ein Verfahren zur katalytischen Umwandlung von Synthesegas in Kohlenwasserstoffe. Seit der Entdeckung der FTS fand diese durch wirtschaftliche und politische Umstände immer wieder starke Beachtung - zum Beispiel durch die Ölpreiskrisen in den 70er Jahren und in den letzten Jahren durch die angestrebte Dekarbonisierung der Wirtschaft im Rahmen der Energiewende. Einen guten Überblick über die Forschungstätigkeiten und Entwicklungen auf dem Gebiet der FTS über die Jahrzehnte geben [34, 55–62]. Soweit nicht anders erwähnt, stammen die Informationen des Kapitels 2.3 aus diesen Literaturquellen.

Das Produktspektrum der FTS ist eine komplexe Mischung zahlreicher Kohlenwasserstoffe. Die synthetisierten Kohlenwasserstoffe können ein C-Atom (CH₄) bis über 100 C-Atome aufweisen. Es können lineare und verzweigte, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen sowie sauerstoffhaltige Produkte, wie zum Beispiel Alkohole. Das Produktspektrum ist abhängig von den Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Verweilzeit, H₂/CO-Verhältnis) und dem verwendeten Katalysator. Die Hauptprodukte sind allerdings meist lineare Paraffine und α -Olefine. Die Hauptreaktionen der FTS sind in den Gleichungen 2.4 bis 2.6 dargestellt.



Wie aus den Reaktionsgleichungen 2.4 bis 2.6 ersichtlich, wird Wasser als Hauptnebenprodukt der FTS produziert. Andere Nebenprodukte können gegebenenfalls CO₂ und elementarer Kohlenstoff, gebildet durch die Wassergas-Shift (WGS)-Reaktion (Gleichung 2.7) bzw. Boudouard-Reaktion (Gleichung 2.8), sein.



Die FTS ist eine stark exotherme Reaktion. Die freiwerdende Wärmemenge ist abhängig von der Art und Kettenlänge der synthetisierten Kohlenwasserstoffe. Bei der Entstehung von n-Decan aus Synthesegas zum Beispiel beträgt die Reaktionsenthalpie ungefähr $\Delta_R H (298 \text{ K}) = -158 \text{ kJ/mol}_{\text{CO}}$.

Typische Reaktionsbedingungen der FTS sind ein erhöhter Druck von 10 bar bis 60 bar sowie erhöhte Temperaturen von 200 °C bis 350 °C. Insbesondere die Reaktionstemperatur ist stark abhängig vom eingesetzten Katalysator, siehe Kapitel 2.3.2. Wie aus der Reaktionsgleichung 2.4 ersichtlich ist, beträgt das theoretische molare H₂/CO-Verhältnis des Synthesegases für die Produktion von unendlich langen Alkanen 2:1.

2.3.2 Katalysatoren

Als Katalysatoren der FTS können Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems verwendet werden, wie Ruthenium, Nickel, Eisen und Kobalt. Ruthenium ist ein sehr teures Metall mit geringer Verfügbarkeit. Die Verwendung von Nickel, auch bekannt als typischer Katalysator für die Methanisierung, führt zu einem hohen Anteil an Methan im Produktspektrum, insbesondere bei ausreichend hohen Reaktionstemperaturen zur Vermeidung der Bildung von Nickelcarbonylen. Eine hohe Selektivität zu Methan ist im Hinblick auf die gewünschte Bildung von länger-kettigen Kohlenwasserstoffen als Kraftstoff unerwünscht. Aus diesen Gründen werden industriell vorwiegend Eisen und Kobalt als Katalysatoren eingesetzt.

Kobalt ist dabei ungefähr 1000mal teuer als Eisen. Der entscheidende Unterschied zwischen den beiden Katalysatoren liegt jedoch in ihrer Selektivität. Eisen produziert im Allgemeinen ein Produktspektrum mit einer kürzeren mittleren Kettenlänge, das auch mehr Olefine und Oxygenate enthält. Kobalt dahingegen produziert hauptsächlich lineare gesättigte Alkane mit einer längeren mittleren Kettenlänge. Darüber hinaus ist Eisen WGS-aktiv, wohingegen Kobalt WGS-inaktiv ist. Das heißt, auf der einen Seite bietet ein Eisen-Katalysator Vorteile bei Eduktsynthesegasströmen, die auch CO_2 enthalten oder deren H_2/CO -Verhältnis über einen großen Bereich schwankt. Auf der anderen Seite wird bei Eisen-Katalysatoren nicht der gesamte eingesetzte Kohlenstoff in Kohlenwasserstoffe umgesetzt, sondern ein Teil des eingesetzten Kohlenstoffs geht immer durch die Produktion von CO_2 verloren.

Wie bereits im vorausgehenden Abschnitt angedeutet, werden die beiden Katalysatoren gängigerweise bei unterschiedlichen Temperaturbereichen verwendet. Eisen zeigt erst bei höheren Temperaturen von 300 °C bis 350 °C eine ausreichende Aktivität. Deshalb kann Eisen neben der Niedertemperatur (NT)-FTS auch bei der Hochtemperatur (HT)-FTS eingesetzt werden. Kobalt ist bereits bei niedrigeren Temperaturen von 200 °C bis 250 °C aktiv. Bei höheren Temperaturen steigt dahingegen die Selektivität zu Methan stark an. Daher wird Kobalt nur bei der NT-FTS eingesetzt. Weitere Unterschiede der beiden Katalysatoren sind, dass Kobalt in der Regel eine höhere Beständigkeit gegenüber Wasser(dampf) und der damit einhergehenden Deaktivierung des Katalysators aufweist. Daher sind längere Betriebsintervalle möglich. Allerdings ist Kobalt empfindlicher gegenüber Verunreinigungen im Synthesegasstrom.

In der vorliegenden Arbeit wird Kobalt als Katalysator verwendet. Grund dafür ist vor allem die hohe Selektivität zu linearen langkettigen gesättigten Alkanen, die sich gut zu hochwertigem synthetischen Dieselkraftstoff weiterverarbeiten lassen, sowie die WGS-Inaktivität, wodurch die Bildung von CO_2 vermieden wird. Das im Rahmen des PtL-Prozesses regenerativ gewonnene Synthesegas weist keine katalysatorschädlichen Verunreinigungen auf – insbesondere bei der Verwendung von CO_2 aus der Luft. Des Wei-

teren kann das H_2/CO -Verhältnis gut eingestellt werden. Weiterführende Informationen zu Kobalt-Katalysatoren sind in Kapitel 4.1 zu finden.

2.3.3 Reaktionsmechanismen

Chemisch betrachtet ist die FTS im Grunde genommen eine Polymerisierungsreaktion. Der genaue Reaktionsmechanismus der FTS ist immer noch Gegenstand der Forschung. In der Literatur werden hauptsächlich drei grundlegende Mechanismen diskutiert, siehe Abbildung 2.6: a) Carbid-Mechanismus (ursprünglich formuliert von Fischer und Tropsch), b) Enol-Kondensations-Mechanismus (vorgeschlagen von Storch in den 1950er Jahren), c) CO-Insertions-Mechanismus (vorgeschlagen von Pichler und Schulz in den 1970er Jahren).

Die Elementarreaktionen aller drei Mechanismen lassen sich in drei makroskopische Hauptschritte unterteilen: die Adsorption und Ketteninitiierung, das Kettenwachstum und der Kettenabbruch mit anschließender Desorption. Die Mechanismen unterscheiden sich hauptsächlich darin, welches Monomer für das Kettenwachstum angenommen wird. In jedem Fall muss die CO-Bindung unter Zugabe von Wasserstoff in eine C-C-Bindung umgewandelt werden. Alle drei Mechanismen nehmen an, dass das H_2 dissoziativ an der Aktivkomponente des Katalysators adsorbiert wird.

Nach dem Carbid-Mechanismus adsorbiert das CO dissoziativ am Katalysator. Durch die Kombination von einem O-Atom mit zwei H-Atomen wird Wasser gebildet, das anschließend desorbiert. Das adsorbierte C-Atom wird partiell zu einer Methylen-Einheit hydriert. Das Kettenwachstum erfolgt durch Kombination dieser Methylen-Einheiten.

Nach dem Enol-Kondensations-Mechanismus adsorbiert das CO nicht dissoziativ am Katalysator. Durch die Anlagerung von H-Atomen an das adsorbierte CO wird eine Hydroxymethyl-Einheit gebildet. Das Kettenwachstum erfolgt durch eine Kondensationsreaktion dieser Hydroxymethyl-Einheiten unter der Abspaltung von Wasser.

Nach dem CO-Insertions-Mechanismus adsorbiert das CO auch nicht dissoziativ am Katalysator. Das Kettenwachstum erfolgt jedoch durch direkten Einschub von CO und anschließende Entfernung des O-Atoms durch Hydrierung. Bei allen drei genannten Mechanismen können durch verschiedene Kettenabbrüche unterschiedliche Produkte der FTS erklärt werden.

Allerdings kann keiner der Mechanismen die Entstehung aller Produkte erklären. Zum Beispiel können durch den Carbid-Mechanismus keine sauerstoffhaltigen Produkte entstehen. Daher wird in der Realität von einer Kombination verschiedener Mechanismen ausgegangen. Des Weiteren berücksichtigt keiner der Mechanismen sogenannte Sekundärreaktionen. Unter Sekundärreaktionen versteht man die Readsorption von Primärprodukten der FTS. Insbesondere bei Kobalt-Katalysatoren wurde zum Beispiel die Readsorption von 1-Alkenen beobachtet [63–66]. Dies resultiert vor allem in sekun-

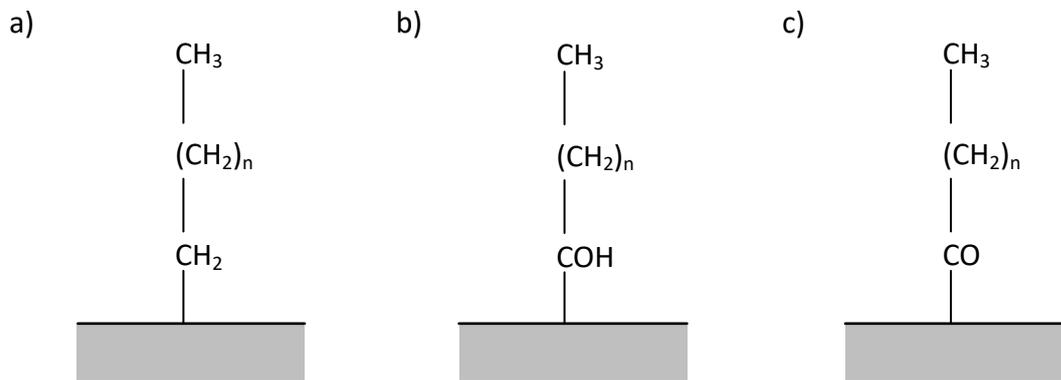


Abb. 2.6: Verschiedene postulierte intermediäre Oberflächenspezies für folgende FTS-Mechanismen: a) Carbid-Mechanismus, b) Enol-Kondensations-Mechanismus und c) CO-Insertions-Mechanismus. Die drei Mechanismen nehmen unterschiedliche Monomere an, die zum Wachstum der Kohlenstoffwasserstoffketten beitragen. Adaptiert nach [62].

därer Hydrierung und sekundärem Kettenwachstum, aber auch in Doppelbindungs- oder Skelettisomerisierung.

2.3.4 Produktselektivitäten

Die sogenannte Anderson-Schulz-Flory (ASF) Verteilung beschreibt vereinfachend das Produktspektrum der FTS. Der Massenanteil w der Kohlenwasserstoffe im Produktspektrum mit n_c C-Atomen kann nach Gleichung 2.9 berechnet werden.

$$w_{n_c} = n_c (1 - \alpha)^2 \cdot \alpha^{(n_c-1)} \quad (2.9)$$

α ist die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit und definiert als das Verhältnis der molaren Reaktionsgeschwindigkeiten des Kettenwachstums r_p zur Summe der Reaktionsgeschwindigkeiten von Kettenwachstum r_p und Kettenabbruch r_t , siehe Gleichung 2.10. Für die visuelle Veranschaulichung siehe Abbildung 2.7. α kann somit theoretisch Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Je höher α , desto mehr verschiebt sich das Produktspektrum der FTS hin zu langkettigen Kohlenwasserstoffen.

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (2.10)$$

Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α wird im Rahmen der ASF Verteilung unabhängig von der Kettenlänge angenommen. Sie ist nur abhängig vom Katalysator und den Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Verweilzeit, H_2/CO -Verhältnis). Für Kobalt-Katalysatoren unter typischen Betriebsbedingungen liegen die α -Werte meist zwischen 0,85 und 0,95.

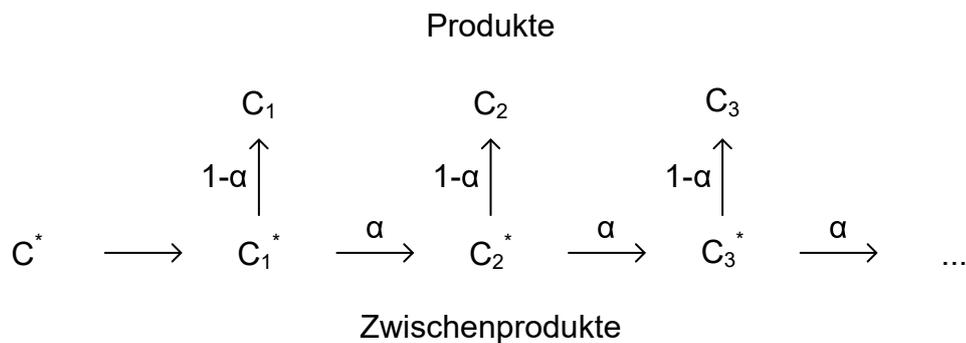


Abb. 2.7: Schema des Kettenwachstums sowie -abbruchs für die Herleitung der ASF Verteilung mit einer Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α . C_n sowie C_n^* sind die Endprodukte bzw. Zwischenprodukte mit n_c C-Atomen. Adaptiert nach [61].

Abbildung 2.8 zeigt das Produktspektrum der FTS in Abhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α . Typischerweise werden die Produkte der FTS in Fraktionen bezüglich ihrer Kettenlänge zusammengefasst. Die Fraktion der Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von weniger als 5 C-Atomen ist die Gasfraktion. Die Fraktion der Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von 5 bis 9 C-Atomen wird Naphtha/Rohbenzin genannt. Die Fraktion der Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von 10 bis 20 C-Atomen wird als Mitteldestillat bezeichnet. Die Mitteldestillatfraktion eignet sich als potenzieller Dieselsubstituent und ist in der vorliegenden Arbeit das Zielprodukt. Die Fraktion der Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von mehr als 20 C-Atomen bildet die Wachsfraktion.

Laut der ASF Verteilung liegt die theoretische maximale Selektivität für die Kohlenwasserstofffraktion mit einer Kettenlänge von 10 bis 20 C-Atomen bei einer Kettenwachstumswahrscheinlichkeit von 0,87 bei 40 %. Die logarithmische Auftragung von $\ln \frac{w_{n_c}}{n_c}$ über n_c ergibt eine Gerade, siehe Gleichung 2.9. Aus der Steigung der Geraden kann direkt die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit ermittelt werden. Die Steigung der Geraden entspricht $\ln \alpha$.

Die ASF Verteilung beschreibt das Produktspektrum der FTS in erster Näherung. Reale FTS-Produktspektren weisen folgende Abweichungen gegenüber dem idealen Produktspektrum beschrieben durch die ASF Verteilung auf. Die Methanselektivität ist meist höher als durch die ASF Verteilung vorhergesagt. Gleichzeitig ist die Selektivität der C₂-Kohlenwasserstoffe geringer als durch die ASF Verteilung vorhergesagt. Insbesondere die kobaltkatalysierte NT-FTS produziert eine erhebliche Menge an langkettigen Kohlenwasserstoffen. Dies kann unter anderem wieder auf das Auftreten sekundärer Reaktionen wie der Readsorption von Olefinen zurückgeführt werden, die zu vermehrtem Kettenwachstum führen, siehe Abschnitt 2.3.3. Daher ist die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit nicht unabhängig von der Kettenlänge, sondern nimmt mit zunehmender Kettenlänge leicht zu. Üblicherweise ist eine Produktverteilung mit zwei α -Werten zu beobachten. Der erste α -Wert beschreibt die Verteilung kurzkettiger Kohlenwasserstoffe

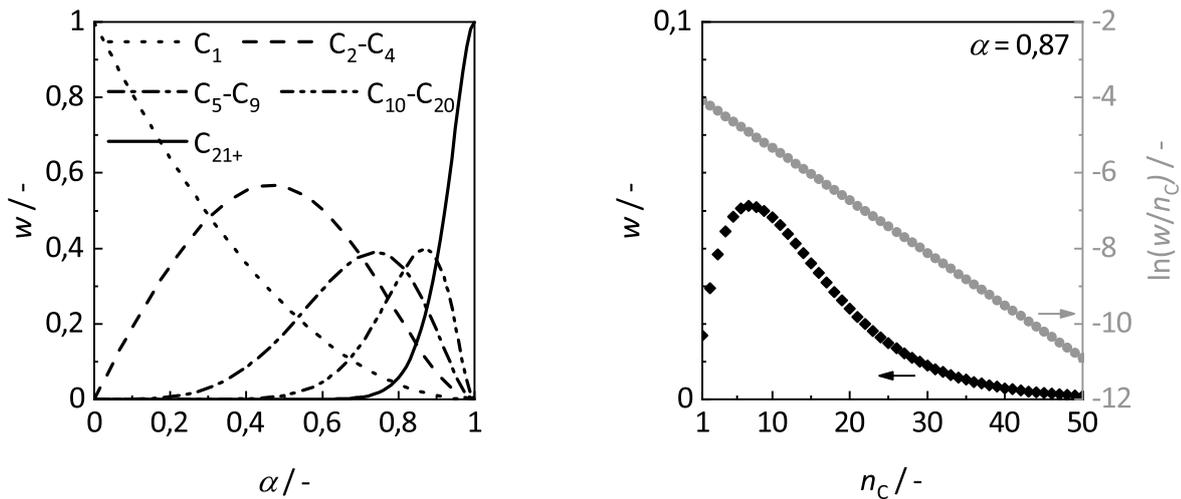


Abb. 2.8: Produktspektrum der FTS nach der idealen ASF Verteilung. Links: Massenfraktionen der Kohlenwasserstofffraktionen C_1 , C_2-C_4 , C_5-C_9 , $C_{10}-C_{20}$, und C_{21+} in Abhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α . Rechts: Massenfraktionen der Kohlenwasserstoffe bis zu 50 C-Atomen für eine Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α von 0,87 in linearer und logarithmischer Auftragung.

(< C_8). Der zweite α -Wert beschreibt die Verteilung langkettiger Kohlenwasserstoffe (> C_{12}). Dazwischen befindet sich ein Übergangsbereich. Grundsätzlich ist anzumerken, dass die ASF Verteilung lediglich die Bildung von Kohlenwasserstoffen einer bestimmten Kettenlänge beschreibt, ohne zwischen der Art der Kohlenwasserstoffe zu unterscheiden. In der Praxis nimmt zum Beispiel das Olefin/Paraffin-Verhältnis mit zunehmender Kettenlänge meist ab. Dieses Phänomen kann nicht durch die ASF Verteilung widerspiegelt werden. Im Vergleich zur ASF Verteilung können komplexere Reaktionskinetiken das reale Produktspektrum der FTS besser abbilden. An dieser Stelle sei auf Kapitel 6.3 verwiesen.

2.3.5 Reaktoren

Da es sich bei der FTS um eine stark exotherme Reaktion handelt, spielt eine gute Abfuhr der Reaktionswärme bei der Wahl und Auslegung des Reaktors eine entscheidende Rolle. Da in der vorliegenden Arbeit die kobaltbasierte NT-FTS untersucht wird, sei hier speziell auf die für die NT-FTS verwendeten Reaktoren eingegangen. Einen guten Überblick über die Reaktoren für die NT-FTS gibt [67]. Die NT-FTS zeichnet sich dadurch aus, dass ein dreiphasiges Reaktionssystem vorliegt. Neben dem festen Katalysator entstehen unter Reaktionsbedingungen sowohl gasförmige als auch flüssige Produkte.

Im industriellen Maßstab werden hauptsächlich Rohrbündel- und Blasensäulenreaktoren eingesetzt. Nachteile des Rohrbündelreaktors sind vor allem ein hoher Druckverlust, eine unzureichende Wärmeabfuhr und eine geringe Katalysatorausnutzung. Nachteile des Blasensäulenreaktors sind hauptsächlich die Notwendigkeit einer Separation des Kataly-

sators vom flüssigen Produkt, eine breite Verweilzeitverteilung und ein anspruchsvolles Scale-up. Daher wurden verbesserte Reaktortechnologien untersucht, die mittel- oder langfristig auch industriell angewendet werden könnten. Folgende alternative Reaktortechnologien existieren: Festbettreaktoren mit Wabenkörpern, strukturierten Packungen oder Schwämmen anstatt Partikelschüttungen, Membranreaktoren und mikrostrukturierte Reaktoren. An dieser Stelle sei ausschließlich auf mikrostrukturierte Reaktoren näher eingegangen, da diese in der vorliegenden Arbeit verwendet werden.

Mikrostrukturierte Reaktoren für die NT-FTS bestehen in der Regel aus dünnen Metallplatten, die kleine Kanäle oder Strukturen (< 1 mm) enthalten [47, 68, 69]. Diese Platten werden in bestimmter Weise gestapelt, gasdicht gefügt und adaptiert. Dadurch entstehen eine Vielzahl kleiner parallel angeordneter Kanäle bzw. Strukturen. Der Katalysator kann in Form eines Festbettes oder als Wandbeschichtung eingebracht werden. Mikrostrukturierte Reaktoren zeichnen sich durch exzellente Wärme- und Stofftransporteigenschaften aus. Das große Oberflächen/Volumen-Verhältnis der Reaktoren begünstigt das Ableiten der Reaktionswärme aus dem Katalysator in ein Kühlmedium. Daher ist ein (nahezu) isothermer Betrieb auch bei stark exothermen Reaktionen möglich. Es können hoch aktive Katalysatoren verwendet werden und hohe Umsatzgrade pro Reaktordurchgang erzielt werden. Die kurzen Diffusionswege fördern den Stofftransport und gewährleisten eine enge Verweilzeitverteilung.

Aufgrund der oben genannten Eigenschaften tragen mikrostrukturierte Reaktoren zur Prozessintensivierung bei. Damit eignen sie sich ideal für den Einsatz in containerbasierten dezentralen Anlagen im Rahmen des PtL-Prozesses. Die Kapazität der Reaktoren kann durch Numbering-Up der parallelen Reaktionskanäle angepasst werden. Für die Vorteile des Numbering-Ups im Vergleich zum klassischen Scale-Up siehe Kapitel 2.1. Mikrostrukturierte Reaktoren zeichnen sich auch durch eine große Lastflexibilität mit kurzen An- und Abfahrzeiten oder sogar dynamischen Betrieb aus. Bezüglich der erforderlichen Größe der Reaktoren und des Aspekts der Lastflexibilität sind mikrostrukturierte Reaktoren klassischen Rohrbündel- und Blasensäulenreaktoren eindeutig überlegen. Mikrostrukturierte Reaktoren werden zum Beispiel von Ineratec, Velocys, Compact GTL, Geyrock Energy oder Fulcrum angeboten. Abbildung 2.9 zeigt einen mikrostrukturierten Reaktor von Ineratec. Mikrostrukturierte Reaktoren wurden bereits erfolgreich für die FTS eingesetzt [70–77].



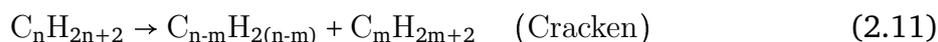
Abb. 2.9: Mikrostrukturierter Reaktor von Ineratec. Bild entnommen aus [78]. Der Katalysator wird in Form eines Festbetts eingebracht. Die Kühlung des Reaktors erfolgt mittels Verdampfungskühlung. Synthesegas und Kühlmedium (siedendes Wasser unter Druck) werden von außen betrachtet im Kreuzstrom durch den Reaktor geleitet.

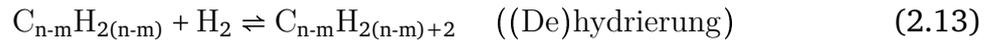
2.4 Hydrocracken (HC)

2.4.1 Allgemeiner Überblick

Das Hydrocracken (HC) wird seit Beginn des 19. Jahrhunderts in Raffinerien vor allem zur Weiterverarbeitung der Schwersieder aus der Erdöldestillation eingesetzt. Seit den 60er Jahren erlangte das HC durch den steigenden Bedarf an hochwertigen Kraftstoffen immer mehr an Bedeutung. Vor allem in den letzten Jahren fand HC auch bei der Weiterverarbeitung von FT-Produkten Anwendung, insbesondere der Wachsfraktion aus der NT-FTS. Einen guten Überblick über das HC, insbesondere das HC von FT-Produkten, geben [34, 55, 79–81]. Soweit nicht anders erwähnt, stammen die Informationen dieses Kapitels 2.4 aus diesen Literaturquellen. An dieser Stelle sei anzumerken, dass sich das HC von FT-Wachsen stark vom typischen HC von Rohölfractionen unterscheidet. Die Informationen dieses Unterkapitels beziehen sich lediglich auf das HC von FT-Wachsen, da dieses in der vorliegenden Arbeit angewendet wird.

Das Hydrocracken, auch hydrierende Spaltung genannt, ist ein katalytisches Crackverfahren, um langkettige Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Wasserstoff in kürzerkettige Kohlenwasserstoffe zu spalten und abzusättigen. Hydrocracken wird dabei stets von Hydroisomerisieren begleitet. Die Hauptreaktionen des HC sind in den Gleichungen 2.11 bis 2.13 dargestellt.





Das HC von FT-Wachsen ist als Gesamtprozess nahezu isotherm. Die eigentliche Crackreaktion ist endotherm, wohingegen die Hydrierung der Crackprodukte exotherm verläuft.

Typische Reaktionsbedingungen des HC sind ein erhöhter Druck von 35 bar bis 70 bar sowie erhöhte Temperaturen von 325 °C bis 375 °C. An dieser Stelle sei jedoch darauf hingewiesen, dass das HC in Kombination mit der FTS unter Umständen auch bei mildereren Reaktionsbedingungen durchgeführt wird, siehe Kapitel 2.5.

2.4.2 Katalysatoren

Als Katalysatoren für das HC werden bifunktionelle Katalysatoren verwendet. Diese bestehen aus einer sauren und einer metallischen Komponente. Erstere katalysiert das Cracken. Die zweite ist sowohl für das Dehydrieren der vorwiegend gesättigten FT-Produkte zu reaktiven olefinischen Intermediaten als auch für das Hydrieren der entstehenden Spaltprodukte verantwortlich.

Als saure Komponente können amorphe Oxide (Al_2O_3 , SiO_2) oder Zeolithe (γ , β , ZSM-5, Mordenit) sowie eine Mischung dieser fungieren. Die Aktivität der Zeolithe hängt dabei von der Anzahl und Stärke der Brønsted-sauren Zentren ab. Dabei sind Zeolithe in der Regel aktiver als aluminium- oder siliziumbasierte Katalysatoren. Durch die charakteristische Struktur und damit einhergehende Porengröße der Zeolithe weisen diese ein formselektives Verhalten sowohl bezüglich der Edukte als auch der Produkte auf. Zum Beispiel können die Position und die Anzahl der Verzweigungen der entstehenden Alkane durch den Zeolithen beeinflusst werden.

Als metallische Komponente können Metalle der VI. und VIII. Nebengruppe wie Molybdän und Wolfram bzw. Kobalt und Nickel verwendet werden. Diese Metalle werden meist in Form von sulfidierten Bimetallsystemen eingesetzt. Des Weiteren können auch Edelmetalle wie Palladium oder Platin verwendet werden.

Für das HC von FT-Produkten kommen meist Edelmetalle zum Einsatz, da diese sich durch eine hohe Aktivität auszeichnen. FT-Produkte enthalten keinen Schwefel, der zu einer schnellen Deaktivierung des Katalysators führen würde. Grundsätzlich spielt das Verhältnis der Aktivität der sauren Zentren zu den (de)hydrierenden Zentren des Katalysators eine wichtige Rolle. Dieses Verhältnis beeinflusst maßgeblich die Aktivität und Selektivität des Katalysators. Auch die räumliche Nähe der beiden aktiven Zentren und damit die Diffusionswege der Zwischenprodukte haben einen Einfluss. Eine starke (De)hydrierungsfunktion des Katalysators erhöht im Allgemeinen die Aktivität des Katalysators und die Bildung von iso-Alkanen. Allerdings verschiebt eine starke

(De)hydrierungsfunktion in Kombination mit stark sauren Zentren die Selektivität des Katalysators hin zu kurzkettingeren Kohlenwasserstoffen. Daher werden im Hinblick auf die gewünschte Bildung von längerkettingen Kohlenwasserstoffen als Kraftstoff meist Katalysatoren mit einer starken (De)hydrierungsfunktion auf einem mittel bis schwach sauren Träger verwendet.

In der vorliegenden Arbeit werden Edelmetall-Zeolith Katalysatoren verwendet. Grund dafür ist vor allem die hohe Aktivität von sowohl Zeolithen als auch Edelmetallen. Weitere Informationen zu Edelmetall-Zeolith Katalysatoren sind in Kapitel 4.1 zu finden.

2.4.3 Reaktionsmechanismen

Das HC kann je nach Art des eingesetzten Katalysators über verschiedene Reaktionsmechanismen erfolgen. An dieser Stelle sei ausschließlich auf den Mechanismus bei Verwendung eines bifunktionellen Katalysators näher eingegangen, da in der vorliegenden Arbeit ein solcher verwendet wird. Weitkamp [81] bezeichnet diesen Reaktionspfad als sogenanntes bifunktionelles HC.

In Abbildung 2.10 ist der HC-Mechanismus schematisch dargestellt. Zuerst adsorbieren die Edukte an den Metallzentren des Katalysators. Dort werden die n-Alkane zu n-Alkenen dehydriert. Die gebildeten n-Alkene diffundieren anschließend zu den sauren Zentren des Katalysators. An den sauren Zentren entstehen durch Protonierung der n-Alkene Carbeniumionen als reaktive Intermediate. Die Carbeniumionen können Skelettisomerisierungen und/oder Spaltungen der C-C-Bindungen unterlaufen. Beim Spalten einer C-C-Bindung der Carbeniumionen entstehen sowohl kürzerkettige Carbeniumionen als auch kürzerkettige ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Nach der Protonierung der entstehenden Zwischenprodukte diffundieren die ungesättigten verzweigten und linearen Kohlenwasserstoffe wiederum zu den Metallzentren. Dort werden diese schließlich hydriert und desorbieren von der Katalysatoroberfläche.

Betrachtet man den HC-Mechanismus nach Abbildung 2.10 etwas genauer, sieht man, dass das Cracken von Kohlenwasserstoffen über zwei aufeinanderfolgende Reaktionsschritte verläuft. Im ersten Schritt findet stets eine Isomerisierung statt.

Man unterscheidet dabei zwischen einer Isomerisierung des Typs A oder des Typs B. Bei einer Isomerisierung des Typs A bleibt der Verzweigungsgrad des Carbeniumions unverändert. Es verschiebt sich lediglich die Position der Verzweigung durch Alkyl- und Hydridverschiebungen. Bei einer Isomerisierung des Typs B dahingegen verändert sich der Verzweigungsgrad des Carbeniumions durch die Bildung von zyklischen Carbeniumion-Intermediaten. Normalerweise verläuft die Isomerisierung des Typs A wesentlich schneller als die des Typs B.

Der zweite Schritt ist der eigentliche Crackschritt. Dabei wird die C-C-Bindung in der β -Position gespalten. Man spricht von einer sogenannten β -Spaltung. Ähnlich wie bei

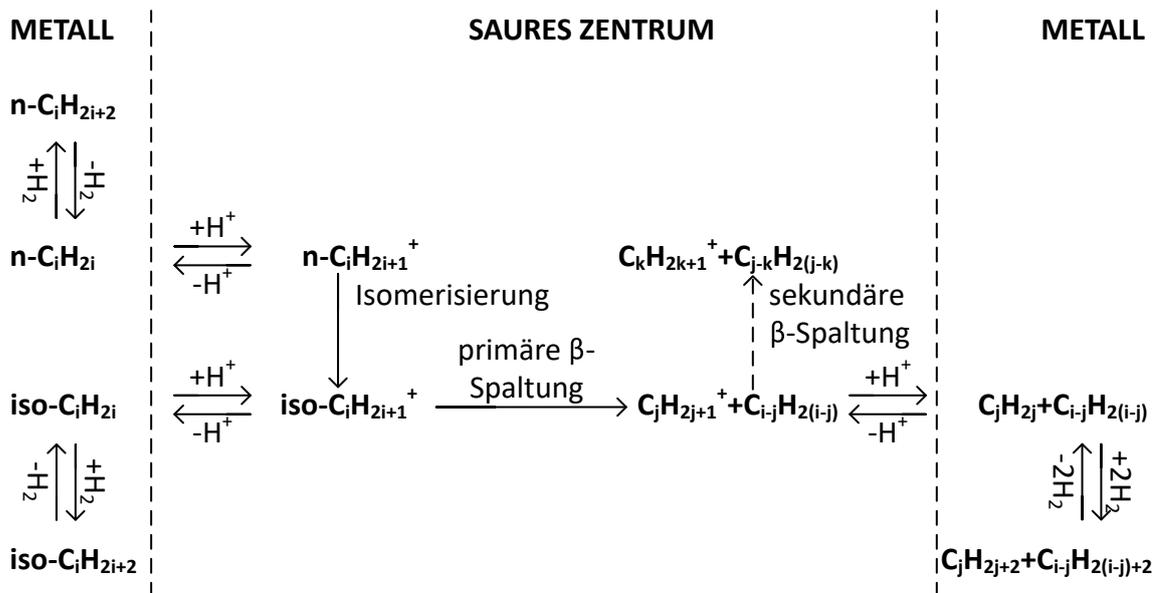


Abb. 2.10: HC-Mechanismus an einem bifunktionellen Katalysator. An den Metallzentren findet die (De)hydrierung statt, wohingegen an den sauren Zentren die Isomerisierung und die Spaltung stattfinden. Die postulierten reaktiven Intermediate sind Carbeniumionen. Adaptiert nach [81].

der Isomerisierung unterscheidet man hier zwischen fünf Typen der β -Spaltung. Die verschiedenen Typen der β -Spaltung unterscheiden sich in der Stabilität der beteiligten Carbeniumionen und den entstehenden Crackprodukten, siehe Abbildung 2.11. Nur bei der β -Spaltung des Typs A oder des Typs B können verzweigte Crackprodukte entstehen. Die Reaktionsraten der unterschiedlichen β -Spaltungen verlaufen normalerweise in folgender Reihenfolge: $A \gg B_1 \approx B_2 > C \gg D$. Es lässt sich schlussfolgern, dass schnelles Cracken nur nach einer Isomerisierung des Carbeniumions stattfinden kann und die Geschwindigkeit des Crackens mit zunehmender Verzweigung des Carbeniumions zunimmt. Die Reaktionsraten der unterschiedlichen Isomerisierungen ordnen sich dabei wie folgt ein: $A \gg \text{iso-A} \gg \text{iso-B} \approx B_1 \approx B_2 > C \gg D$.

Typ	Minimalanzahl C-Atome in Kette	beteiligte Carbeniumionen	Beispiel
A	≥ 8	tert \rightarrow tert	R_1 -[tert]-[tert]- $R_2 \rightarrow R_1$ -[tert] + C_2 - R_2
B1	≥ 7	sek \rightarrow tert	R_1 -[tert]-[sek]- $R_2 \rightarrow R_1$ -[tert] + C_2 - R_2
B2	≥ 7	tert \rightarrow sek	R_1 -[tert]-[sek]- $R_2 \rightarrow R_1$ -[sek] + C_2 - R_2
C	≥ 6	sek \rightarrow sek	R_1 -[sek]-[sek]- $R_2 \rightarrow R_1$ -[sek] + C_2 - R_2
D	≥ 5	sek \rightarrow prim	R_1 -[sek]-[prim]- $R_2 \rightarrow R_1$ -[prim] + C_2 - R_2

Abb. 2.11: Die fünf verschiedenen Typen der sogenannten β -Spaltung des HC-Mechanismus nach Abbildung 2.10. Adaptiert nach [80].

2.4.4 Produktselektivitäten

Neben zahlreichen Studien zum Cracken von einzelnen Modellkomponenten wurde das HC von FT-Produkten bereits in einigen Studien untersucht [82–86]. Das Produktspektrum des HC von FT-Produkten mit detaillierter Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe nach Kettenlänge sowie Anzahl und Art der Isomere zu beschreiben, ist komplex. Erstens enthält das FT-Produkt eine Vielzahl unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe verschiedener Kettenlänge. Zweitens wird das HC maßgeblich vom Katalysator und den Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Verweilzeit, H_2 /Kohlenwasserstoff-Verhältnis) beeinflusst. Die Reaktionsbedingungen wirken sich zum Beispiel neben dem Katalysator auch auf das Dehydrierung/Hydrierungs-Gleichgewicht und das Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewicht aus. Letzteres legt den Anteil der gasförmigen und flüssigen Phase im Reaktor sowie die Zusammensetzung der beiden Phasen fest. Es wird bekanntermaßen davon ausgegangen, dass die Flüssigphase reaktiver ist.

Im Allgemeinen ist das Verhältnis von Isomerisieren und Cracken stark vom Umsatzgrad und damit wiederum von den Reaktionsbedingungen abhängig. Im Bereich geringer Umsatzgrade ($\approx \leq 60\%$) werden die n-Alkane des Edukts vorwiegend isomerisiert. Erst bei höheren Umsatzgraden treten vermehrt kürzerkettige Crackprodukte auf. Gleichzeitig kommt es zu einer Abnahme der ursprünglich aus dem Edukt gebildeten iso-Alkane, da diese durch das Cracken konsumiert werden. Dieser zu beobachtende Sachverhalt lässt sich auf den in Abschnitt 2.4.3 beschriebenen Mechanismus des HC zurückführen, nach dem Isomerisieren und Cracken zwei konsekutive Reaktionen sind. Zudem wurde festgestellt, dass die Crackreaktivität der n-Alkane mit zunehmender Anzahl an C-Atomen steigt. n-Alkane mit längerer Kettenlänge besitzen mehr potenziell spaltbare C-C-Bindungen. Insbesondere kurz-kettige Kohlenwasserstoffe ($< C_8$) können nur Crackreaktionen durchlaufen, die durch die Art der beteiligten Carbeniumionen energetisch benachteiligt sind, siehe Abbildung 2.11. Daher entstehen beim HC von FT-Produkten normalerweise nur wenige kurz-kettige Kohlenwasserstoffe.

Beim HC von FT-Produkten mit bifunktionellen Katalysatoren wird sogenanntes ideales HC angestrebt. Der Begriff ideales HC steht für das selektive Cracken langkettiger n-Alkane in kürzerkettige iso-Alkane. Beim idealen HC tritt ausschließlich primäres HC auf. Das heißt, es finden keine Sekundärreaktionen statt und die langkettigen Kohlenwasserstoffe werden lediglich einmal gespalten. Dabei wird meist angenommen, dass bevorzugt die innenliegenden C-C-Bindungen gespalten werden und die endständigen C-C-Bindungen nicht. Unter dieser Annahme entsteht beim Cracken eines n-Alkans ein Produktspektrum mit einer glockenförmigen Kohlenwasserstoffverteilung, welche achsensymmetrisch zu $n/2$ ist.

Voraussetzung für ideales HC ist, dass die Reaktionen am sauren Zentrum des Katalysators geschwindigkeitsbestimmend sind, wohingegen die Dehydrierung/Hydrierung schnell und damit quasistationär ist. Die Dehydrierung/Hydrierung verläuft so schnell,

dass die Konzentration der reagierenden Olefine an den sauren Zentren nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht ist und die gebildeten Spaltprodukte sofort hydriert werden, bevor diese weiterreagieren können. Auch der Transport der Moleküle zwischen den metallischen und sauren Zentren des Katalysators darf nicht limitieren. Diese sollten sich daher in unmittelbarer räumlicher Nähe befinden und die Poren des Zeolithen sollten ausreichend groß sein, sodass keine Transportlimitierungen auftreten.

Abbildung 2.12 zeigt die Massenfraktion an Mitteldestillaten im Produktspektrum in Abhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α für die FTS allein und die FTS in Kombination mit HC unter vereinfachenden Annahmen. Durch die Kombination von FTS und HC kann der Massenanteil an Mitteldestillaten im Produktspektrum im Vergleich zur FTS gesteigert werden. Theoretisch führt ideales HC in Kombination mit der FTS zu einer monotonen Erhöhung der Mitteldestillatausbeute mit steigendem α -Wert. Komplexe Reaktionskinetiken können auch das reale Produktspektrum des HC besser abbilden. An dieser Stelle sei erneut auf Kapitel 6.3 verwiesen.

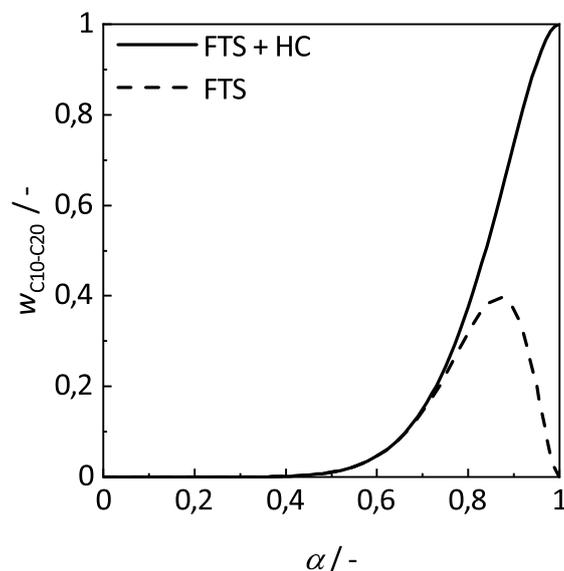


Abb. 2.12: Massenfraktion der Kohlenwasserstoffe C_{10} - C_{20} in Abhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α für die Kombination von FTS und idealem HC im Vergleich mit alleiniger FTS. Es wurden folgende Annahmen getroffen:

- 1) Beim Cracken wird ausschließlich die mittlere C-C-Bindung der Kohlenwasserstoffe gespalten. Bei n-Alkanen mit einer geraden Anzahl an C-Atomen führt das zur Bildung von zwei Kohlenwasserstoffen mit $(n/2)$ C-Atomen. Bei n-Alkanen mit einer ungeraden Anzahl an C-Atomen wird ein Kohlenwasserstoff mit $(n/2-0,5)$ C-Atomen sowie ein Kohlenwasserstoff mit $(n/2+0,5)$ C-Atomen gebildet.
- 2) Kohlenwasserstoffe mit weniger als 20 C-Atomen werden nicht weiter gecrackt.

2.5 Kombination von Fischer-Tropsch Synthese und Hydrocracken

Die Kombination von FTS und HC im Rahmen des PtL-Prozesses zur Herstellung von synthetischen Dieselsubstituenten ist durch folgende drei Ziele motiviert:

- Erhöhung der Selektivität zur gewünschten Mitteldestillatfraktion:
Durch das HC der langkettigen Kohlenwasserstoffe aus der FTS wird die Selektivität des Gesamtprozesses zur Mitteldestillatfraktion erhöht und gleichzeitig die Selektivität zu Wachsen erniedrigt. Der Siedebereich des Produktes wird herabgesetzt und das Produkt enthält mehr Kohlenwasserstoffe im erforderlichen Siedebereich.
- Erhöhung des Anteils der iso-Alkane im Zielprodukt:
Durch das HC werden die vorwiegend linearen Kohlenwasserstoffe aus der FTS isomerisiert. Ein hoher Anteil an iso-Alkanen im synthetischen Kraftstoff beeinflusst dessen Kaltfließigenschaften positiv. Der Gefrierpunkt verzweigter Kohlenwasserstoffe ist niedriger als der Gefrierpunkt linearer Kohlenwasserstoffe gleicher Kettenlänge.
- Erniedrigung des Anteils der Olefine im Zielprodukt:
Durch das HC werden die olefinischen Produkte aus der FTS hydriert und es entstehen vor allem gesättigte Kohlenwasserstoffe. Ein geringer Olefinanteil im synthetischen Kraftstoff erhöht dessen Langzeitstabilität [54].

Die Herausforderung bei der Kombination von FTS und HC besteht darin, den integrierten Prozess so zu gestalten, dass möglichst selektiv nur die langkettigen Kohlenwasserstoffe (Wachse) aus der FTS gecrackt werden. Das Cracken von kürzerkettigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Kohlenwasserstoffen der gewünschten Mitteldestillatfraktion, soll möglichst vermieden werden. Dadurch soll das Produktspektrum nicht zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen (C_1 - C_9) verschoben werden und insbesondere die Selektivität des Gesamtprozesses zu gasförmigen Produkten möglichst minimiert werden.

Die Kombination der FTS und des HC kann auf unterschiedlichen Größenskalen erfolgen [87]. Neu entwickelte Katalysatoren eröffnen die Integration auf Katalysatorebene. Einen guten Überblick über die Integrationsmöglichkeiten auf Katalysatorebene geben [88, 89]. Die Katalysatorfunktionen für FTS und HC werden dabei auf verschiedenen Größenordnungen vereint, zum Beispiel durch geträgerte Katalysatorsysteme [90–99] oder durch Core-Shell Katalysatorsysteme [100–107]. An dieser Stelle sei jedoch nicht weiter auf die Integration der beiden Reaktionen auf Katalysatorebene eingegangen, da die vorliegende Arbeit sich auf die weiteren zwei möglichen Kombinationsmöglichkeiten

fokussiert. Zum einen können FTS und HC auf Reaktorebene integriert werden, zum anderen können diese auch auf Prozessebene integriert werden.

Die Integration auf Reaktorebene wird durch das Einbringen von herkömmlichen FT-Katalysatoren und HC-Katalysatoren in einen Reaktor realisiert. In Festbettreaktoren werden die beiden Katalysatoren meist sequentiell hintereinandergeschaltet oder physikalisch gemischt [108–116]. Speziell konzipierte Reaktoren mit katalytisch aktiven Wandbeschichtungen ermöglichen weitere Anordnungsmöglichkeiten der beiden Katalysatoren [117]. Einige der genannten Studien wurden am Engler-Bunte-Institut (EBI) [110, 111, 113] oder am Institut für Chemische Verfahrenstechnik (CVT) [112] sowie im Rahmen einer Vorgängerarbeit am IMVT [116, 117] des KIT durchgeführt. Für weitere Details zur Integration von FTS und HC auf Reaktorebene sei auf Kapitel 5 verwiesen. Die Integration auf Prozessebene kann durch verschiedene Prozesskonfigurationen erfolgen. Dabei kann zum Beispiel die FT- und HC-Stufe direkt in Reihe geschaltet werden oder eine Produktzwischenabtrennung zwischen den beiden Stufen stattfinden [118–122]. Optional kann auch nicht umgesetztes Gas oder Wachs in den Prozess zurückgeführt werden. Für weitere Details zur Integration von FTS und HC auf Prozessebene sei auf Kapitel 7 verwiesen.

Bei der Integration von FTS und HC auf Reaktor- oder Prozessebene muss stets ein Kompromiss zwischen einer maximalen Produktivität des Gesamtprozesses an Mitteldestillaten und einem einfachen, kompakten und stabilen Prozess gefunden werden. Die Aspekte Einfachheit, Kompaktheit und Stabilität sind insbesondere im Hinblick auf die Verwendung von containerbasierten dezentralen Anlagen für PtL-Prozesse im Rahmen der Energiewende wichtig. Ein hoher apparativer Aufwand kann hohe Kapitalkosten zur Folge haben und den Gesamtprozess unwirtschaftlich machen. Die Problematik der Integration von FTS und HC besteht darin, dass beide Reaktionen gegebenenfalls unter suboptimalen Reaktionsbedingungen stattfinden müssen. Zum Beispiel kann bei der Integration von FTS und HC in einen Reaktor normalerweise die Reaktionstemperatur nicht für jede Reaktion individuell festgelegt werden. Die Reaktionsatmosphäre des HC kann nicht unabhängig eingestellt werden, sondern ist von der FTS abhängig. Sowohl der Wasserstoffpartialdruck als auch das H_2 /Wachs-Verhältnis wird vom Umsatzgrad und der Selektivität der FTS festgelegt. Insbesondere die Anwesenheit von Kohlenstoffmonoxid und Wasser kann den HC-Katalysator schädigen. Kohlenstoffmonoxid kann an den metallischen Zentren des Katalysators adsorbieren und dessen (De)Hydrierungsfunktion schwächen [120, 123, 124]. Wasser kann die Azidität des Zeolithen beeinflussen [125].

Im Rahmen der Bachelorarbeit von Frau Staudt [126] wurden Vorstudien zum HC von FT-Wachs durchgeführt. Es wurde der Einfluss des H_2 /Wachs-Verhältnisses, des H_2 Partialdrucks und der Anwesenheit von CO auf den Umsatzgrad des Wachses sowie die Produktverteilung und den iso-Alkan- und Olefinanteil des Crackproduktes untersucht.

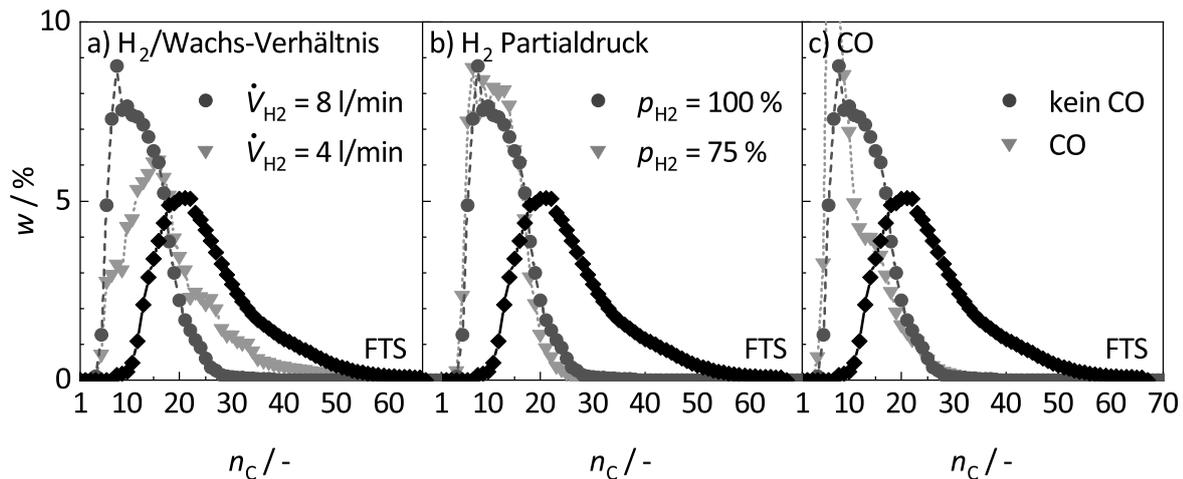


Abb. 2.13: Einfluss des H_2 /Wachs-Verhältnisses (a), des H_2 Partialdrucks (b) und Einfluss von CO (c) auf das HC von FT-Wachs. Kohlenwasserstoffmassenverteilung des FT-Wachses (Edukt) sowie der HC-Produkte.

Reaktionsbedingungen: $p = 30 \text{ bar}$, $T = 260 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{V}_{\text{Wachs}} = 1,2 \text{ ml min}^{-1}$, $m_{\text{kat}} = 18,5 \text{ g}$ (kommerzieller Pt-ZSM-5 Katalysator von Clariant),

a) $\dot{V}_{\text{Gas}} = 8 \text{ l}_{\text{STP}}/\text{min}$ oder $\dot{V}_{\text{Gas}} = 4 \text{ l}_{\text{STP}}/\text{min}$, $x_{H_2} = 1$

b) $\dot{V}_{\text{Gas}} = 8 \text{ l}_{\text{STP}}/\text{min}$, $x_{H_2} = 1$ oder $x_{H_2} = 0,75$ und $x_{N_2} = 0,25$

c) $\dot{V}_{\text{Gas}} = 8 \text{ l}_{\text{STP}}/\text{min}$, $x_{H_2} = 1$ oder $x_{H_2} = 0,875$ und $x_{CO} = 0,125$.

Der Aufbau der Anlage sowie die Analyse und Auswertung der Versuche war ähnlich wie in Kapitel 3 beschrieben. Die Anlage bot die Möglichkeit der Produktzwischenabtrennung zwischen FT- und HC-Reaktor, sodass nur das FT-Wachs mittels einer Pumpe in den HC-Reaktor geleitet wurde. In Abbildung 2.13 ist der Einfluss des H_2 /Wachs-Verhältnisses, des H_2 Partialdrucks und der Einfluss von CO auf das HC von FT-Wachs gezeigt. Das H_2 /Wachs-Verhältnis beeinflusst das Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewicht. Dieses legt sowohl das volumetrische Verhältnis der beiden Phasen als auch deren Zusammensetzung fest. Je höher das H_2 /Wachs-Verhältnis, desto geringer das Volumen der Flüssigphase und desto weniger kürzerkettige Kohlenwasserstoffe enthält die Flüssigphase. Unter der Annahme eines Schlupfes und damit unterschiedlicher Verweilzeit zwischen Dampf- und Flüssigphase, nimmt die Verweilzeit und damit die Crackwahrscheinlichkeit der Flüssigphase zu, je kleiner ihr Volumen ist. Unter dieser Annahme kann das Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewicht neben der Thermodynamik auch durch die Fluidynamik im Reaktor beeinflusst werden. Bei einem hohen H_2 /Wachs-Verhältnis kann der sogenannte Stripping-Effekt des H_2 zum Verdampfen der kurzgekettigen Kohlenwasserstoffe aus der Flüssigphase führen. Je weniger mittel- und kurzgekettige Kohlenwasserstoffe die Flüssigphase enthält, desto selektiver werden die langgekettigen Kohlenwasserstoffe gecrackt. Der H_2 Partialdruck beeinflusst das Dehydrierung/Hydrierungs-Gleichgewicht, mit anderen Worten das Olefin/Alkan-Verhältnis. Dieses beeinflusst die Reaktionskinetik. Nach dem HC-Mechanismus werden nur Alkene gecrackt und Alkane müssen vor dem Cracken dehydriert werden. Je höher der H_2 Partialdruck, desto mehr wird die

Hydrierung begünstigt und desto mehr Alkane liegen vor, was zu einer Abnahme der Crackgeschwindigkeit führt. CO kann an den metallischen Zentren des HC-Katalysators, die für die (De)hydrierung verantwortlich sind, adsorbieren und die Hydrierfunktion des Katalysators abschwächen. Dadurch wird die Hydrierung der primären Crackprodukte verhindert, was zu vermehrtem sekundären Cracken der Kohlenwasserstoffe führt, wodurch das Produktspektrum des HC hin zu kürzeren Kohlenwasserstoffen verschoben wird.

KURZZUSAMMENFASSUNG DES KAPITELS

CO₂-neutrale synthetische flüssige Kraftstoffe können in sogenannten Power-to-Liquid (PtL) Prozessen aus Kohlenstoffdioxid und Wasser mit Strom aus erneuerbaren Energiequellen hergestellt werden. Das CO₂ kann dabei direkt aus der Luft oder aus Industrieabgasen abgetrennt sowie aus Biomasse gewonnen werden. In der vorliegenden Arbeit wird der PtL-Prozess auf Basis der Fischer-Tropsch Synthese (FTS) in Kombination mit Hydrocracken (HC) zur Herstellung von Dieselsubstituenten (Kohlenwasserstoffe der Mitteldestillatfraktion) behandelt. Synthesegas als Edukt der Reaktionen kann beispielsweise durch Elektrolyse des Wassers gekoppelt mit der RWGS-Reaktion oder in einem einzigen Prozessschritt durch Co-Elektrolyse erzeugt werden. In der kobaltbasierten NT-FTS entstehen hauptsächlich lineare gesättigte Kohlenwasserstoffe. Die langkettigen Kohlenwasserstoffe der Wachsfraktion aus der FTS sollen beim anschließenden HC selektiv in Kohlenwasserstoffe der Zielfraktion gecrackt werden. Zudem sollen die linearen Kohlenwasserstoffe aus der FTS teilweise isomerisiert werden. Dieseldieselkraftstoffe müssen nach Norm bestimmte Eigenschaften unter anderem bezüglich der Dichte, Viskosität, Cetanzahl und der Kaltfließigenschaften aufweisen. Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt auf der Integration von FTS und HC zur Intensivierung des Gesamtprozesses. Die Integration von FTS und HC wird dabei auf Prozess- und Reaktorebene behandelt. Aufgrund der Lokalität und Volatilität erneuerbarer Energiequellen werden für PtL-Prozesse kleinskalige Anlagen innerhalb einer dezentralen Produktionsstruktur angestrebt. Die Mikroreakorttechnologie bietet Vorteile im Hinblick auf die Kompaktheit, Skalierbarkeit und Flexibilität der Reaktoren. Herausforderungen bei der Integration von FTS und HC liegen darin, dass beide Reaktionen unter suboptimalen Reaktionsbedingungen ablaufen müssen.

In diesem Kapitel wird der Aufbau der für die experimentellen Untersuchungen verwendeten Laboranlage und der Reaktoren beschrieben. Darüber hinaus werden die Versuchsdurchführung anhand eines statistischen Versuchsplans und die Auswertung der Versuche mit Hilfe gaschromatographischer Methoden vorgestellt.

3.1 Aufbau der Versuchsanlage und Reaktoren

Das Anlagen- und Reaktorkonzept war so oder so ähnlich bereits seit einigen Jahren am IMVT eingesetzt worden (zum Beispiel [127, 128]). Eine vereinfachte schematische Darstellung der Versuchsanlage ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Das detaillierte Fließbild ist in Anhang A in Abbildung A.1 zu finden.

Die Gasversorgung wurde über die Hausleitung gewährleistet, die von Gasbündeln gespeist wurde. Die Gase CO, H₂, N₂ und gegebenenfalls CO₂ wurden durch Massendurchflussregler (MFC, englisch: mass flow controller) (Firma Brooks Instruments) dosiert. Diese wurden über die Software LabView® (National Instruments) geregelt. Nach dem Mischen der Gase in der nachfolgenden Leitung wurde der Gasstrom in zwei Teilgasströme gesplittet. Der Großteil des eintretenden Gasstroms wurde auf 200 °C vorgeheizt und in den Reaktor geführt. Ein kleiner Teil des eintretenden Gasstroms floss durch den Bypass 1. Dieser Gasstrom wurde über ein Nadelventil auf einen Volumenstrom von circa 5 ml_{STP}/min eingestellt. Der Volumenstrom konnte durch ein Eudiometer bestimmt werden. Der Bypass 1 diente zur Messung der Zusammensetzung des Eduktgasstroms mittels des Online Gaschromatographen (GC).

In die Versuchsanlage konnten verschiedene Reaktoren eingebaut werden, siehe nächster Abschnitt. Diese wurden entweder mittels einer Ölumlaufheizung oder elektrischer Heizpatronen auf Reaktionstemperaturen im Bereich von 220 °C bis 260 °C erhitzt.

Der den Reaktor verlassende Produktgasstrom wurde durch eine Heißfalle und eine Kaltfalle aufgetrennt. Die Heißfalle wurde mittels elektrischer Heizbänder auf 190 °C temperiert. In der Heißfalle fielen die Wachse aus, die dann bei Raumtemperatur erstarrten. Die Kühlfalle wurde durch einen Thermostat mit Kühlflüssigkeit auf 6 °C gekühlt. In der Kühlfalle wurden die flüssige Produktfraktion sowie das Nebenprodukt Wasser auskondensiert. Der verbleibende Restgasstrom mit den Permanentgasen CO, H₂, N₂, gegebenenfalls CO₂ sowie den Kohlenwasserstoffen der Kettenlänge C₁-C₇ wurde zur Analyse in einen Online-GC geleitet. Sowohl die Heiß- als auch die Kaltfalle verfügte über eine Probennahmestelle, über die anfallende Produkte abgelassen werden konnten. Der Reaktionsdruck im gesamten System wurde über ein Vordruckhalteventil (Swagelok)

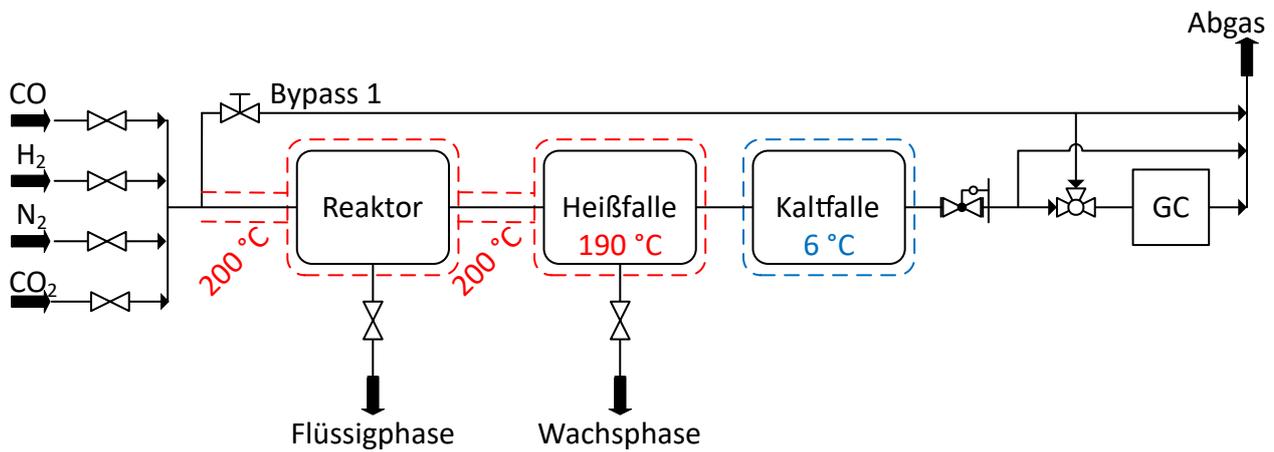


Abb. 3.1: Vereinfachte schematische Darstellung der Versuchsanlage. Die gasförmigen Edukte wurden durch Massendurchflussregler dosiert. Anschließend wurden die Edukte gemischt, vorgeheizt und in den Reaktor geleitet. Im Reaktor liefen beide Reaktionen, FTS und HC, integriert ab. Die anfallenden Produkte wurden durch eine Heißfalle und eine Kaltfalle in gasförmige, flüssige und feste Produkte (bei Raumtemperatur) getrennt. Die Analyse der Produkte erfolgte mittels GC. Das detaillierte Fließbild der Anlage ist in Anhang A in Abbildung A.1 zu finden.

in einem Bereich von 20 bar bis 30 bar eingestellt. Bypass 2 erlaubte eine Umgehung des Reaktors.

Wie erwähnt, konnten in die Versuchsanlage verschiedene Reaktoren eingebaut werden. Zum einen wurde in der vorliegenden Arbeit ein Mikrofestbettreaktor verwendet, zum anderen ein mikrostrukturierter Reaktor mit katalytisch aktiver Wandbeschichtung. Der Mikrofestbettreaktor, siehe Abbildung 3.2, wurde mit Öl temperiert und gewährleistet nahezu isotherme Reaktionsbedingungen. Der Reaktor besaß ein 1,5 mm breites ring-spaltförmiges Katalysatorbett mit einem Volumen von 6,8 cm³. Im Mikrofestbettreaktor konnten zwei verschiedene Anordnungen des FT- und HC-Katalysators realisiert werden. Im Falle des sequentiellen Katalysatorbetts wurden beide Katalysatoren hintereinander angeordnet. Im Falle des hybriden Katalysatorbetts wurden beide Katalysatoren physikalisch gemischt. In beiden Fällen wurden die Katalysatoren mit Inertmaterial (α -Al₂O₃) verdünnt. Für die entsprechenden FT-Referenzversuche wurde der HC-Katalysator mit Inertmaterial ersetzt. Somit bestand das Katalysatorbett nur aus FT-Katalysator und Inertmaterial. Dadurch blieb die Länge des FT-Katalysatorbetts in den Referenzversuchen im Vergleich zu den integrierten FT/HC-Versuchen gleich. In Anlehnung an die sequentielle bzw. hybride Katalysatoranordnung war der FT-Katalysator entweder nur über einen Teil des Katalysatorbetts bzw. über das gesamte Katalysatorbett verteilt.

Der mikrostrukturierte Reaktor mit katalytisch aktiver Wandbeschichtung, siehe Abbildung 3.3, wurde durch Heizpatronen temperiert. Der Katalysator wurde in Form von katalysatorbeschichteten mikrostrukturierten Folien in ein entsprechendes Reaktorge-

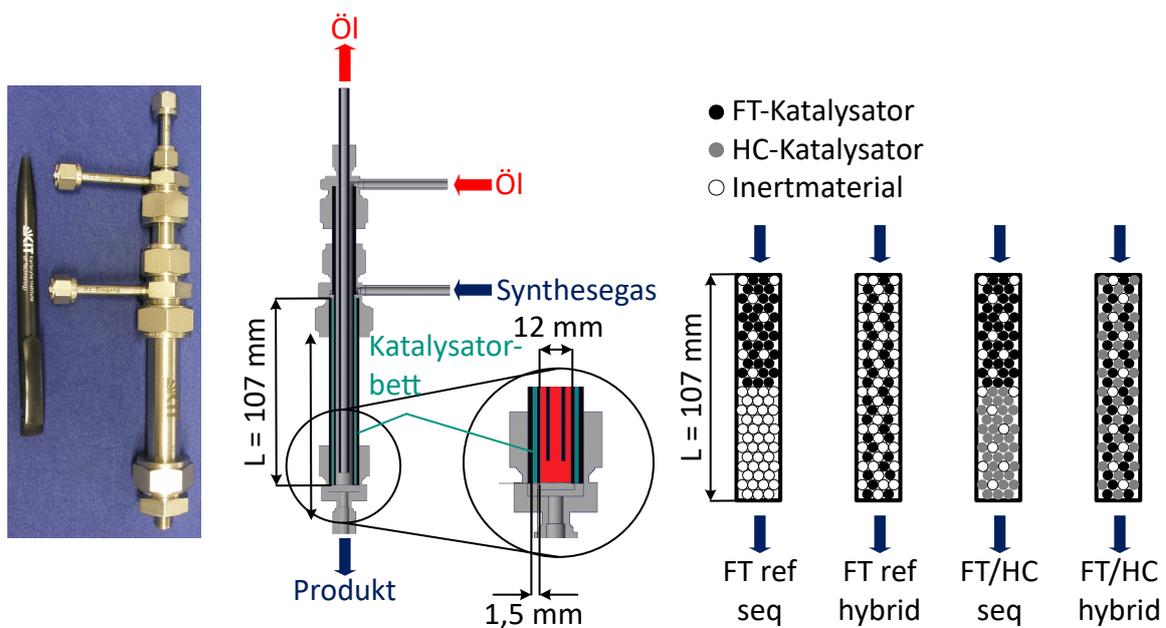


Abb. 3.2: Ölgekühlter, quasi-isothermer Mikrofestbettreaktor mit ringspaltförmigem Katalysatorbett. Realisierbare Katalysatoranordnungen im Mikrofestbettreaktor: sequentielle und hybride Katalysatoranordnung für die integrierten FT/HC-Versuche sowie die entsprechenden FT-Referenzversuche. Die beiden Katalysatoren, FT- und HC-Katalysator, wurden mit Inertmaterial verdünnt.

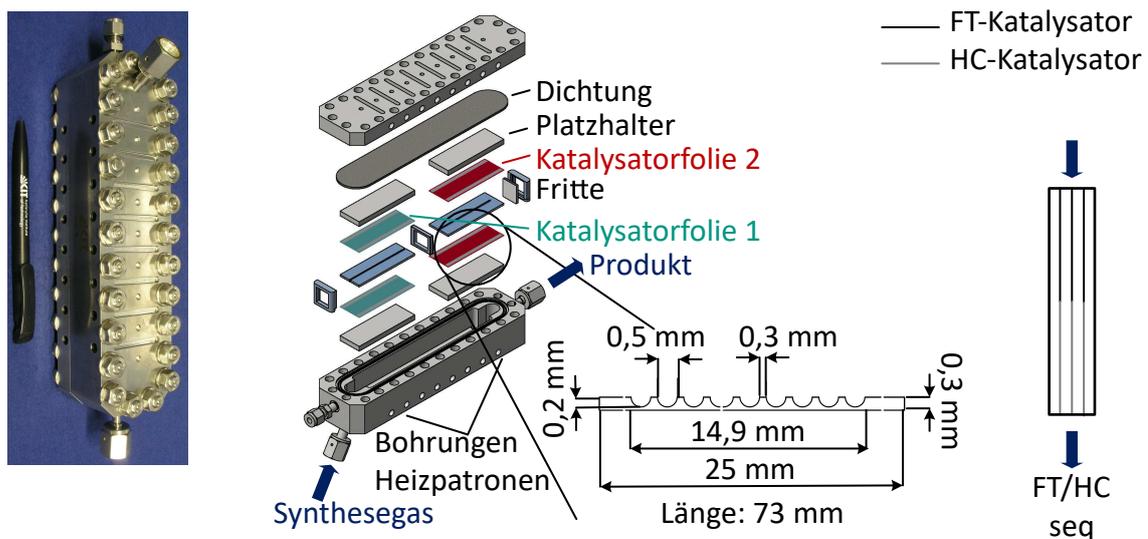


Abb. 3.3: Mikrostrukturierter Reaktor mit Reaktionskanälen mit katalytisch aktiver Wandbeschichtung. Der Reaktor wurde mittels elektrischer Heizpatronen geheizt, wodurch ein axiales Temperaturprofil über die Reaktorlänge eingestellt werden konnte. Realisierbare Katalysatoranordnungen im mikrostrukturierten Reaktor: sequentielle Katalysatoranordnung.

häuse eingebracht. Die Reaktorfolien wurden entsprechend angeordnet und gestapelt. Dadurch bildeten sich viele kleine Reaktionskanäle. Im mikrostrukturierten Reaktor wurde eine sequentielle Anordnung von FT- und HC-Katalysator untersucht. Die Besonderheit des Reaktors lag darin, dass die Heizpatronen getrennt ansteuerbar waren

und ein Temperaturprofil über die Reaktorlänge eingestellt werden konnte. Die axiale Wärmeleitfähigkeit wurde dabei durch spezielle konstruktive Maßnahmen verkleinert.

3.2 Versuchsdurchführung und Versuchsplan

Die MFCs und der Online-GC wurden in regelmäßigen Abständen kalibriert.

Bei Verwendung des Mikrofestbettreaktors wurden der pulverförmige FT- und gegebenenfalls der HC-Katalysator einzeln oder zusammen mit Inertmaterial $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sigma Aldrich, 100-200 mesh) gemischt und entsprechend der Katalysatorkonfiguration in den Reaktor gefüllt. Es wurde 0,8 g FT-Katalysator verwendet. Das Massenverhältnis beider Katalysatoren betrug stets 1. Dabei wurden die Katalysatoren mit so viel Inertmaterial gemischt, dass die Partikelmischung das (Teil-)volumen des Katalysatorbetts hatte. Am Einlass des Katalysatorbetts wurde immer eine Schicht (1 ml) Inertmaterial eingefüllt, um eine Einlaufstrecke für das Synthesegas bereitzustellen, bevor dieses auf das eigentliche Katalysatorbett trifft. Um eine möglichst homogene axiale Verteilung der Katalysatoren zu gewährleisten, wurde das Katalysatorbett mit vier einzeln gemischten Chargen befüllt. Eine vollständige Segregation des Katalysators und des Inertmaterials war somit nicht möglich. Bei Verwendung des mikrostrukturierten Reaktors wurden die katalysatorbeschichteten Folien in entsprechender Anordnung in den Reaktor eingebracht. Die Reaktoren wurden mit Glaswolle isoliert.

Nach dem Einbau des befüllten Reaktors in die Laboranlage wurde zunächst ein Dichtigkeitstest durchgeführt, indem die Anlage mit einer Mischung aus N_2 und H_2 unter 30 bar Druck gesetzt wurde. Danach wurde die Laboranlage inklusive Reaktor mit $300 \text{ ml}_{\text{STP}}/\text{min}$ N_2 bei Umgebungsdruck und 120°C für mindestens 2 h gespült. Dadurch wurde die Laboranlage inertisiert. Insbesondere Luftsauerstoff und eventuell an den Katalysatoren adsorbiertes Wasser wurden entfernt, da beides bei höheren Temperaturen zu einer Deaktivierung der Katalysatoren führen kann.

Im Anschluss wurden die Katalysatoren in situ reduziert, also von der oxidischen in die elementare Form umgewandelt. Bei kobaltbasierten FT-Katalysatoren verläuft die Reduktion von Co_3O_4 über CoO zu elementarem Co [62], siehe auch Abbildung E.1 in Anhang E. Die Reduktion erfolgte in reinem H_2 -Strom ($300 \text{ ml}_{\text{STP}}/\text{min}$) unter Umgebungsdruck und bei 340°C (Aufheizrate 1°C min^{-1}) für 15 h. Nach der Reduktion wurde der Reaktor auf 180°C abgekühlt.

Zum Starten der Reaktion wurde der Reaktor auf einen Reaktionsdruck von 30 bar gebracht und es wurde zunächst bei 180°C CO (und N_2 als interner Standard) zum H_2 zudosiert. Dabei wurde der Gesamtvolumenstrom auf eine massenbezogene Raumgeschwindigkeit (WHSV, englisch: weight hourly space velocity) von 12 h^{-1} (bezogen auf den FT-Katalysator) und das molare H_2/CO -Verhältnis auf 2,1 eingestellt. Danach wurde die Temperatur mit einer Rampe von 1°C min^{-1} auf 245°C erhöht. Da beim Anfahren die Aktivität des Katalysators zunächst noch sehr hoch ist, wurde eine hohe

WHSV und ein überstöchiometrisches H_2/CO -Verhältnis gewählt, um einen vollständigen H_2 -Umsatzgrad zu vermeiden. Bei vollständigem H_2 -Umsatzgrad wäre der Katalysator einer reinen CO -Atmosphäre ausgesetzt, was zur Vergiftung des Katalysators führen würde.

Die Reaktion lief bis zu 1000 h. Zuerst fand eine Einlaufphase von 130 h bis 450 h statt, in der die Aktivität des Katalysators exponentiell abnahm, bis diese schließlich stabil blieb. Das Einlaufen fand bei folgenden Reaktionsbedingungen statt: $p = 30 \text{ bar}$, $T = 245 \text{ °C}$, $\text{WHSV} = 6 \text{ h}^{-1}$ und $\text{H}_2/\text{CO} = 1,8$.

Nach der Einlaufphase wurde mit dem Anfahren der Testpunkte begonnen. Die Prozessbedingungen jedes Testpunkts wurden für circa 24 h gehalten. Proben wurden während des stationären Betriebes in den letzten 12 h bis 15 h je Testpunkt gesammelt.

Nach den Experimenten wurden die Anlage und der Reaktor für 24 h bei Prozessbedingungen (erhöhter Druck und Temperatur) mit $300 \text{ ml}_{\text{STP}}/\text{min}$ N_2 gespült. Dadurch wurde flüssiges Wachs weitgehend aus den Leitungen der Anlage und dem Katalysatorbett entfernt, um einem Verschluss der Leitungen vorzubeugen bzw. den Wechsel des Katalysators zu erleichtern. Zum Schluss wurde die Laboranlage auf Umgebungsdruck entspannt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Experimente wurden mittels statistischer Versuchsplanung geplant und durchgeführt. Einen guten Überblick über die statistische Versuchsplanung geben [129–132]. Mit Hilfe eines statistischen Versuchsplans kann im Gegensatz zur herkömmlichen „One factor by a time“-Methode oder „trial and error“-Ansatz die Anzahl der einzelnen Versuche erheblich reduziert werden, vor allem bei der Untersuchung von vielen Einflussparametern. Dabei gehen jedoch keine Informationen verloren. Die statistische Versuchsplanung ermöglicht die systematische Untersuchung des Einflusses einzelner Parameter unabhängig voneinander sowie deren Kombination auf das Versuchsergebnis. Insbesondere in der vorliegenden Arbeit hat sich eine statistische Versuchsplanung als wichtig erwiesen, um eine Fehlinterpretation der experimentellen Daten durch eine Deaktivierung des Katalysators über die Zeitdauer der Experimente zu vermeiden.

In der statistischen Versuchsplanung werden Zielgrößen, Faktoren und Faktorstufen definiert. Zielgrößen beschreiben das Ergebnis eines Versuchs. Sie sind direkt gemessene oder aus Messwerten berechnete Größen. Faktoren sind die vermuteten und ausgewählten wesentlichen Einflussgrößen, die die definierten Zielgrößen beeinflussen. Der sogenannte Effekt beschreibt den Einfluss der Faktoren auf die Zielgrößen. Der Betrag des Effekts ist ein Maß dafür, wie stark ein Faktor eine Zielgröße beeinflusst. Im Falle eines positiven Effekts sind Faktor und Zielgröße positiv korreliert. Im Falle eines negativen Effekts sind beide negativ korreliert. Die Werte, die die Faktoren in den einzelnen Experimenten annehmen, werden als Faktorstufen bezeichnet. Faktorstufen können sowohl quantitative Zahlenwerte als auch qualitative Bezeichnungen sein. Ein statistischer Versuchsplan enthält beliebig viele Faktoren. Ein sogenannter vollständig faktorieller Versuchsplan besteht aus $(\text{Anzahl der Faktorstufen})^{(\text{Anzahl der Faktoren})}$ Einzelversuchen. Für jeden Fak-

tor werden normalerweise zunächst zwei Faktorstufen berücksichtigt, um die Anzahl der einzelnen Versuche und damit den experimentellen Aufwand zu beschränken. Die Einzelversuche im Rahmen des Versuchsplans werden in zufälliger Reihenfolge durchgeführt. Man spricht von Randomisierung. Dadurch wird verhindert, dass zum Beispiel ein Trend der Ergebnisse die Schätzung der Effekte der Faktoren verfälscht. Die mehrfache Wiederholung eines sogenannten Zentrums punkts erlaubt die Identifizierung möglicher zeitabhängiger Effekte und gibt Auskunft über die Reproduzierbarkeit der Experimente. [129–132]

Bei den Versuchen im Mikrofestbettreaktor wurde der Einfluss der Prozessbedingungen Druck, Temperatur, WHSV, H₂/CO-Synthesegasverhältnis auf den integrierten Prozess aus FTS und HC untersucht. Die WHSV bezieht sich dabei auf die Masse an FT-Katalysator und wurde bei ansonsten gleichen Prozessbedingungen durch Variation der Volumenströme der Gase H₂ und CO bei konstanten Partialdrücken eingestellt. Es wurde ein vollständig faktorieller 2⁴-Versuchsplan angewendet. Als Zielgrößen wurden der CO-Umsatzgrad, die C₁₀-C₂₀-Selektivität sowie die iso-Alkan und Olefin Selektivität definiert. Die Prozessbedingungen wurden in folgenden Bereichen untersucht: $p = 20 - 30$ bar, $T = 225 - 255$ °C, $WHSV = 6 - 12$ h⁻¹ und $H_2/CO = 1,7 - 2,2$. Ein Zentrums punkt wurde dreimal wiederholt: zu Beginn (Z1), in der Mitte (Z2) und am Ende (Z3) der Versuchsdauer. Die Faktorwerte des Zentrums punkts waren die Mittelwerte der jeweiligen Faktorstufen. Die Faktorstufen wurden mit -1, 0 und 1 bezeichnet, siehe Tabelle 3.1. Der vollständig faktorielle Versuchsplan mit insgesamt 19 Versuchen (16 Einzelversuche und 3 Wiederholungen des Zentrums punkts) ist in Tabelle 3.2 dargestellt. Je Faktor gibt es acht Experimentenpaare, bei denen sich nur der betrachtete Faktor im Wert unterscheidet, wohingegen die Werte der anderen drei Faktoren gleich sind. Für die Berechnung der Effekte siehe Kapitel 3.4.

Bei den Versuchen im mikrostrukturierten Reaktor wurde nur der Einfluss der Prozessbedingungen Druck und Temperatur auf den integrierten FT/HC-Prozess untersucht. Es wurde ein weniger umfangreicher vollständig faktorieller 2²-Versuchsplan angewendet, siehe Tabelle 3.3. Der Versuchsplan wurde um einen Zentrums punkt sowie einen Versuchspunkt mit unterschiedlichen Temperaturen im FT- und HC-Teil des Reaktors erweitert. Der Zentrums punkt diente zum Vergleich mit dem Mikrofestbettreaktor.

Tab. 3.1: Faktorstufen der vier ausgewählten Faktoren Druck, Temperatur, WHSV und H₂/CO-Synthesegasverhältnis. Für jeden Faktor wurden zwei Faktorstufen berücksichtigt: -1 (untere Grenze) und +1 (obere Grenze), 0 bezieht sich auf den Zentrums punkt.

Faktorstufe	Druck / bar	Temperatur / °C	WHSV / h ⁻¹	H ₂ /CO-Verhältnis / -
-1	20	225	6	1,7
0	25	240	9	1,95
+1	30	255	12	2,2

Tab. 3.2: Vollfaktorieller 2^4 -Versuchsplan mit 16 Einzelversuchen. Der Versuchsplan wurde um die dreifache Wiederholung eines Zentrums punkts erweitert. Für die Benennung der Faktorstufen siehe Tabelle 3.1. Je Faktor gibt es acht Versuchspaare, die sich nur im Wert des betrachteten Faktors unterscheiden, wohingegen die anderen Faktorenwerte gleich sind.

Einzelversuch Nr.	Druck	Temperatur	WHSV	H ₂ /CO-Verhältnis
Z1	0	0	0	0
3	-1	-1	-1	-1
11	+1	-1	-1	-1
7	-1	+1	-1	-1
12	+1	+1	-1	-1
6	-1	-1	+1	-1
4	+1	-1	+1	-1
10	-1	+1	+1	-1
2	+1	+1	+1	-1
Z2	0	0	0	0
8	-1	-1	-1	+1
15	+1	-1	-1	+1
5	-1	+1	-1	+1
13	+1	+1	-1	+1
9	-1	-1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1
1	-1	+1	+1	+1
16	+1	+1	+1	+1
Z3	0	0	0	0

Versuchspaare Druck (-/+): 3/11, 7/12, 6/4, 10/2, 8/15, 9/14, 1/16

Versuchspaare Temperatur (-/+): 3/7, 11/12, 6/10, 4/2, 8/5, 15/13, 9/1, 14/16

Versuchspaare WHSV (-/+): 3/6, 11/4, 7/10, 12/2, 8/9, 15/14, 5/1, 13/16

Versuchspaare H₂/CO (-/+): 3/8, 11/15, 7/5, 12/13, 6/9, 4/14, 10/1, 2/16

Tab. 3.3: Vollfaktorieller 2^2 Versuchsplan mit 4 Einzelversuchen. Der Versuchsplan wurde um einen Zentrums punkt sowie einen Versuchspunkt mit unterschiedlicher Temperatur im FT- und HC-Teil des Reaktors erweitert. Für die Benennung der Faktorstufen siehe Tabelle 3.1. Je Faktor gibt es zwei Versuchspaare, die sich nur im Wert des betrachteten Faktors unterscheiden, wohingegen die anderen Faktorwerte gleich sind. Der Versuchsplan wurde in Anlehnung an den Versuchsplan für die Versuche im Mikrofestbettreaktor erstellt, siehe Tabelle 3.2. Die Faktoren WHSV und H₂/CO-Verhältnis wurden bei 6 h^{-1} (9 h^{-1} für Versuchspunkt Z1) bzw. 1,95 konstant gehalten.

Einzelversuch Nr.	Druck	Temperatur
Z1	0	0
2	-1	-1
3	+1	-1
1	-1	+1
4	+1	+1
$\Delta T1$	1	0/+1*

* erste Angabe bezieht sich auf FT-Teil,
zweite Angabe auf HC-Teil des Reaktors

Versuchspaare Druck (-/+): 2/3, 1/4

Versuchspaare Temperatur (-/+): 2/1, 3/4

3.3 Analytik

Die Produkte der FTS fallweise in Kombination mit HC liegen bei Raumtemperatur in drei Phasen vor: gasförmig, flüssig und fest, siehe Abbildung 3.4. Diese Produktphasen wurden getrennt voneinander analysiert.



Abb. 3.4: Anfallende bei Raumtemperatur flüssige und feste Produktphasen bei einem integrierten FT/HC-Versuch. Die Flüssigphase setzt sich aus einer wässrigen und einer öligen Phase zusammen, die die mittelkettigen Kohlenwasserstoffe enthält. Die Festphase besteht aus den langkettigen Kohlenwasserstoffen der Wachsfraktion.

Gasförmige Phase

Zur Analyse der Gasphase (Eduktgasstrom sowie Produktgasstrom) wurde ein Online-GC (Agilent 6890N) verwendet. Dieser war mit zwei Säulen mit unterschiedlichen Trenneigenschaften ausgestattet: einer HP-Plot/Q-Säule (Agilent 19095P-QO4) zur Trennung von CO_2 und den Kohlenwasserstoffen der Kettenlänge C_2 - C_7 sowie einem Molsieb (Agilent 19095P-MS0) zur Trennung der Gase CH_4 , H_2 , N_2 und CO .

Die beiden Säulen waren in Reihe geschaltet. Die Verschaltung der beiden Säulen basierte auf dem sogenannten intermediären Trapping. Durch Schalten des Probennahmeventils (Ventil 1) gelangte die Probe zusammen mit dem Trägergas (Argon) zunächst auf die HP-Plot/Q-Säule. Das weitere Ventil zwischen der HP-Plot/Q-Säule und dem Molsieb (Ventil 3) war zunächst geöffnet. CO_2 und die höheren Kohlenwasserstoffe C_2 - C_7 wurden in der HP-Plot/Q-Säule zurückgehalten, wohingegen die Gase CH_4 , H_2 , N_2 und CO diese nahezu ohne Wechselwirkungen durchliefen und auf das Molsieb gelangten. Ventil 3 schloss genau zu dem Zeitpunkt, als die Gase CH_4 , H_2 , N_2 und CO passiert waren und vor der Passage von CO_2 und den Kohlenwasserstoffen C_2 - C_7 . Somit wurde verhindert, dass CO_2 und die Kohlenwasserstoffe C_2 - C_7 auf das Molsieb gelangten und dieses verstopften. CO_2 und die Kohlenwasserstoffe C_2 - C_7 wurden zunächst in der HP-Plot/Q-Säule aufgetrennt und erreichten dann direkt die beiden nachgeschalteten Detektoren. Erst anschließend trafen die im Molsieb zurückgehaltenen und dort aufgetrennten Gase CH_4 , H_2 , N_2 und CO in dieser Reihung an den beiden Detektoren ein.

Alle Gase wurden durch die beiden nachgeschalteten Detektoren, einen Wärmeleitfä-

higkeitsdetektor (WLD) (Referenzgas Argon) sowie einen Flammenionisationsdetektor (FID) quantifiziert. Dabei wurden über den TCD vor allem die Permanentgase H_2 , CO , N_2 und CH_4 und CO_2 detektiert. Über den FID wurden alle Kohlenwasserstoffe C_1 - C_7 detektiert. Methan wurde folglich auf beiden Detektoren gemessen.

Die FTS und das HC sind keine volumenstabilen Reaktionen, da sich die Gesamtstoffmenge während der Reaktionen ändert. Außerdem entstehen bei der FTS fallweise in Kombination mit HC nicht ausschließlich gasförmige Produkte. Folglich sind der ein- und ausgehende gasförmige Gesamtvolumen- bzw. Gesamtstoffmengenstrom nicht gleich. Daher wurde der Eduktgasstrom mit ungefähr 3 % N_2 als internem Standard verdünnt. Weitere Informationen zum Online-GC, dessen Kalibrierung sowie ein Beispielchromatogramm der Produktgasphase sind in Anhang B zu finden.

Flüssige Phase

Die flüssige Produktphase wurde aus dem Kaltabscheider entnommen. Der integrale Massenstrom der flüssigen Produktphase über einen bestimmten Probennahmezeitraum wurde gravimetrisch bestimmt. Die flüssige Phase bestand aus einer wässrigen und einer öligen Phase. Letztere enthielt die flüssigen Kohlenwasserstoffe mittlerer Kettenlänge. Die Separation der beiden Phasen erfolgte in der vorliegenden Arbeit durch Abpipettieren. Die Zusammensetzung der Ölphase wurde in einem Offline-GC (Agilent 7820A) mit Autoinjektor (Agilent G4513A) analysiert. Der GC war mit der Säule DB-2887 (Agilent) und einem FID ausgestattet. Während der Zeit, in der die vorliegende Arbeit angefertigt wurde, wurde die Produktanalyse umgebaut. Die Säule des GCs wurde getauscht und das Trägergas wurde von Argon auf Helium umgestellt. Diese Maßnahmen hatten eine bessere Trennung der Olefine und n-Alkane zur Folge.

Weitere Informationen zum Öl-Offline-GC, dessen Kalibrierung sowie ein Beispielchromatogramm der Ölphase sind in Anhang B zu finden.

Feste Phase

Die feste Produktphase wurde aus dem Heißabscheider abgelassen. Der Massenstrom der festen Produktphase konnte analog zur flüssigen Produktphase ermittelt werden. Zur Analyse des Wachses wurde dieses in einem Lösungsmittel gelöst. Zu Beginn der vorliegenden Arbeit wurde das Wachs in Kohlenstoffdisulfid (CS_2) gelöst. Später wurde das Wachs in Cyclohexan gelöst, das weniger gesundheitsschädlich ist. In beiden Fällen wurden circa 5 mg Wachs in 1 ml Lösungsmittel gelöst. Bei Bedarf wurde die Lösung leicht erwärmt ($\approx 60^\circ C$), um das Wachs vollständig zu lösen.

Während der Zeit, in der die vorliegende Arbeit angefertigt wurde, wurde auch die Produktanalyse der Wachsphase umgebaut. Zu Beginn der Arbeit wurde die Zusammensetzung der Wachsphase in einem Offline-GC (Agilent G1530A) mit einem beheizbaren Injektormodul (Gerstel KAS 4 Kaltaufgabesystem mit Controller C506) analysiert. Der GC war mit der Säule MXT®-1HT SimDist (Restek) und einem FID ausgestattet und befand sich am Institut für Katalysatorforschung und -technologie (IKFT) des KIT. Später wurde

die Zusammensetzung der Wachphase in einem Offline-GC (Agilent 7890B) am IMVT bestimmt. Dieser GC war mit der Säule MXT®-1 (Restek) und einem FID ausgestattet. Weitere Informationen zum Wachs-Offline-GC, dessen Kalibrierung sowie ein Beispielchromatogramm der Wachphase sind in Anhang B zu finden.

3.4 Auswertung der Messdaten und Definitionen

Umsatzgrade und Verbrauchsgeschwindigkeiten der Edukte

Die Umsatzgrade X sowie die molaren bzw. massenbezogenen Verbrauchsgeschwindigkeiten R bzw. \bar{R} der Reaktanten CO, ggf. CO₂ und H₂ berechneten sich aus den gemessenen Zusammensetzungen des Eduktgasstroms und des gasförmigen Produktgasstroms mittels des Online-GCs. Es wurde dabei der Mittelwert aus drei Messungen während des stationären Betriebes eines Versuchspunkts genommen. Die so bestimmten Volumen- (und somit Molanteile) y wurden stets auf den internen Standard (N₂) bezogen. Der in den Reaktor eingehende Gesamtnormvolumenstrom $\dot{V}_{\text{STP,ein}}$ ergab sich aus der Differenz der eingestellten Normvolumenströme der Massendurchflussregler und des gemessenen Normvolumenstroms des Bypass 1. Die molare Dichte eines Gases unter STP ergibt sich nach dem idealen Gasgesetz zu $1/(22,414 \cdot 10^{-3}) \text{ mol m}^{-3}$. Die molaren bzw. massenbezogenen Verbrauchsgeschwindigkeiten R bzw. \bar{R} lassen sich über die Molmasse M ineinander umrechnen.

$$X_i = \frac{\dot{N}_{i,\text{ein}} - \dot{N}_{i,\text{aus}}}{\dot{N}_{i,\text{ein}}} = \frac{\frac{y_{i,\text{ein}}}{y_{\text{N}_2,\text{ein}}} - \frac{y_{i,\text{aus}}}{y_{\text{N}_2,\text{aus}}}}{\frac{y_{i,\text{ein}}}{y_{\text{N}_2,\text{ein}}}} \quad (3.1)$$

$$R_i = \frac{\dot{N}_{i,\text{ein}} - \dot{N}_{i,\text{aus}}}{m_{\text{kat}}} = \frac{X_i \cdot y_{i,\text{ein}} \cdot \dot{V}_{\text{STP,ein}} \cdot \tilde{\rho}_{\text{STP}}}{m_{\text{kat}}} \quad (3.2)$$

$$\bar{R}_i = R_i \cdot M_i \quad (3.3)$$

Selektivitäten, Ausbeuten und Bildungsgeschwindigkeiten der Produkte

Die getrennt analysierten Produktphasen (gasförmig, flüssig, fest) wurden zunächst separat ausgewertet und zum Schluss miteinander verrechnet.

Auswertung der Gasphase

Die auf CO ggf. CO₂ bezogenen integralen Selektivitäten S der gasförmigen Produkte berechneten sich aus den gemessenen Zusammensetzungen des Eduktgasstroms und des gasförmigen Produktgasstroms mittels des Online-GCs, siehe Gleichung 3.4. Es wurde wiederum der Mittelwert aus drei Messungen genommen und die gemessenen Molanteile

auf den internen Standard (N₂) bezogen. Es ist zu beachten, dass unter den entstehenden Kohlenwasserstoffen ausschließlich Methan auf beiden Detektoren des Online-GCs, dem WLD und FID, ein ausreichend großes, auswertbares Signal erzeugte. Alle weiteren Kohlenwasserstoffe wurden nur über das FID-Signal quantifiziert. Theoretisch sind die über das WLD- und FID-Signal ermittelten Molanteile von CH₄ gleich groß, in der Praxis jedoch wichen diese häufig geringfügig voneinander ab. Daher wurde das Verhältnis dieser Molanteile als Umrechnungsfaktor für die FID-Signale aller Kohlenwasserstoffe berücksichtigt. Die Bildungsgeschwindigkeiten und die Selektivitäten können ineinander umgerechnet werden, siehe Gleichung 3.5. Die auf CO ggf. CO₂ bezogenen Ausbeuten der Produkte sind das Produkt aus dem CO- ggf. CO₂-Umsatzgrad und den Selektivitäten der Produkte, siehe Gleichung 3.6.

$$S_{j,i}^{\text{Gas}} = \frac{\dot{N}_{j,\text{aus}}}{\dot{N}_{i,\text{ein}} - \dot{N}_{i,\text{aus}}} \cdot n_{c,j} = \frac{\frac{y_{j,\text{aus,FID}}}{y_{\text{N}_2,\text{aus}}} \cdot \frac{y_{\text{CH}_4,\text{aus,TCD}}}{y_{\text{CH}_4,\text{aus,FID}}}}{\frac{y_{i,\text{ein}}}{y_{\text{N}_2,\text{ein}}} - \frac{y_{i,\text{aus}}}{y_{\text{N}_2,\text{aus}}}} \cdot n_{c,j} \quad (3.4)$$

$$R_j = \frac{\dot{N}_{j,\text{aus}}}{m_{\text{kat}}} = \frac{S_{j,i} \cdot R_i}{n_{c,j}} \quad (3.5)$$

$$Y_{j,i} = X_i \cdot S_{j,i} \quad (3.6)$$

Auswertung der Öl- und Wachsphase

Die Bildungsgeschwindigkeiten der Produkte in der Öl- und Wachsphase berechneten sich über die Zusammensetzungen der Öl- und Wachsphase. Die Massenanteile w der Kohlenwasserstoffe in der Öl- und Wachsphase hingegen berechneten sich aus den gemessenen korrigierten FID-Signalfächern mittels der Offline-GCs. Für die Korrektur der Signalfächern siehe Anhang B. Die Gesamtöl- und Gesamtwachsbildungsgeschwindigkeit ergab sich aus der gravimetrischen Messung der Öl- und Wachsprobe über der Zeit. Die auf CO ggf. CO₂ bezogenen integralen Selektivitäten sowie Ausbeuten der Produkte in der Öl- und Wachsphase konnten über die Bildungsgeschwindigkeiten berechnet werden, siehe Gleichungen 3.5 und 3.6 mit Gleichung 3.3.

$$w_j^{\text{Öl/Wachs}} = \frac{A_{\text{korr},j}^{\text{Öl/Wachs}}}{\sum A_{\text{korr},j}^{\text{Öl/Wachs}}} \quad (3.7)$$

$$\bar{R}_j^{\text{Öl/Wachs}} = w_j^{\text{Öl/Wachs}} \cdot \bar{R}^{\text{Öl/Wachs}} \quad (3.8)$$

Zusammenfassen aller Produktphasen

Einige Produkte traten ausschließlich in einer Phase auf, wohingegen andere Produkte in mehreren Phasen vorhanden waren. Daher wurden die Bildungsgeschwindigkeiten,

Selektivitäten und Ausbeuten der Produkte in den drei Phasen addiert. Gleichung 3.9 zeigt das exemplarisch für eine beliebige Größe Z .

$$Z_j = Z_j^{\text{Gas}} + Z_j^{\text{Öl}} + Z_j^{\text{Wachs}} \quad (3.9)$$

Kohlenwasserstoffverteilungen

Die Massenanteile w oder Molanteile x der Kohlenwasserstoffe im Produktspektrum berechneten sich aus den entsprechenden Bildungsgeschwindigkeiten, siehe Gleichung 3.10.

$$w_j = \frac{\bar{R}_j}{\sum \bar{R}_j} \quad \text{bzw.} \quad x_j = \frac{R_j}{\sum R_j} \quad (3.10)$$

Kohlenstoffbilanz

Die C-Bilanz ist ein Kriterium für die Genauigkeit der Messung. Sie wurde aus den Verbrauchs-/Bildungsgeschwindigkeiten nach Gleichung 3.11 berechnet. Für Überlegungen zu potenziellen Fehlerquellen sowie zur Abschätzung der Unsicherheiten der Messwerte bzw. den aus den Messwerten berechneten Größen siehe Anhang C. Der eintretende Kohlenstoff befand sich in der Regel nur in CO ggf. CO₂. Der austretende Kohlenstoff befand sich in den nicht umgesetzten Edukten sowie den entstandenen Kohlenwasserstoffen. Kohlenstoffhaltige Ablagerungen im Reaktor wurden vernachlässigt. Die Erstellung einer O- oder H-Bilanz wäre über die gravimetrische Messung der wässrigen Phase über der Zeit prinzipiell möglich. Diese wurde jedoch aufgrund von größeren Messungenauigkeiten in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet.

$$\Delta_c = \sum (R_i \cdot n_{c,i}) - \sum (R_j \cdot n_{c,j}) \quad (3.11)$$

Berechnung der Effekte der Faktoren

Die Effekte der ausgewählten Faktoren auf die definierten Zielgrößen im Rahmen der statistischen Versuchsplanung wurden, wie in der Literatur beschrieben, nach Gleichung 3.12 berechnet. Bei einem vollfaktoriellen 2⁴-Versuchsplan gibt es für jeden Faktor acht Einzelversuchspaare, bei denen sich nur dieser Faktor unterscheidet und alle anderen drei Faktoren gleich sind. Die Differenzen der Werte der Zielgrößen bei diesen Versuchspaaren sind ein Maß für die Effekte des Faktors auf die Zielgrößen. Die Effekte ergaben sich aus den Mittelwerten dieser Differenzen.

$$E_{a,b} = \frac{2}{N} \cdot \sum_{k=1}^N (b_k \cdot \text{sgn}(a_k)) \quad (3.12)$$

Die Signifikanz der Effekte konnte beim verwendeten Versuchsplan mit nur einer Realisierung jedes Versuchspunkts nicht über die Streuung, sprich Standardabweichung, der Wiederholungen beurteilt werden. Stattdessen wurde die Signifikanz der Effekte über

folgende zwei Auswertungsmethoden beurteilt.

Im Falle eines nicht signifikanten Effekts eines Faktors auf eine Zielgröße variierten häufig die Vorzeichen der Differenzen aus den Werten der Zielgrößen der Einzelversuchspaare. Des Weiteren konnte ein Wahrscheinlichkeitsnetz zur Hilfe gezogen werden [130]. In einem Wahrscheinlichkeitsnetz werden auf der Abszisse die berechneten Effekte und auf der Ordinate die dazugehörigen Verteilungsfunktionswerte aufgetragen. Zur Ermittlung der Verteilungsfunktionswerte werden die berechneten Effekte der Größe nach geordnet und von $k = 1 \dots N$ durchnummeriert. Für die Verteilungsfunktionswerte der einzelnen Effekte kann die Schätzformel $F = \frac{k-0,5}{N}$ verwendet werden. Unter der Annahme, dass nicht signifikante Effekte in Wirklichkeit null sind und lediglich zufällig von null abweichen sowie normalverteilt sind, liegen diese im Wahrscheinlichkeitsnetz näherungsweise auf einer Geraden. Signifikante Effekte dahingegen weichen von dieser Gerade ab. Es ist allerdings zu beachten, dass die Auswertung bei Versuchsplänen mit geringer Anzahl an Faktoren (< 5) häufig subjektiv ist.

KURZZUSAMMENFASSUNG DES KAPITELS

Die experimentellen Untersuchungen wurden in einem Mikrofestbettreaktor und einem mikrostrukturierten Reaktor durchgeführt. Der Mikrofestbettreaktor besaß ein ringspaltförmiges Katalysatorbett und konnte bei den untersuchten Reaktionsbedingungen durch eine Öltemperierung quasi-isotherm betrieben werden. Es konnten unterschiedliche Anordnungen des FT- und HC-Katalysators realisiert werden: sequentielle Anordnung oder eine hybride Mischung beider Katalysatoren. Der mikrostrukturierte Reaktor wies Reaktionskanäle mit katalytisch aktiver Wandbeschichtung auf. Dieser wurde durch Heizpatronen temperiert, wobei ein Temperaturprofil über die Reaktorlänge eingestellt werden konnte. Hier wurden der FT- und HC-Katalysator aufgrund des Temperaturprofils lediglich hintereinander angeordnet. Beide Reaktoren konnten in eine Laboranlage eingebaut werden, die die Trennung des Reaktorausgangstroms in eine bei Raumtemperatur gasförmige, flüssige und feste Phase ermöglichte. Die Analyse der drei Phasen erfolgte durch gaschromatographische Methoden. Die Versuche wurden anhand eines statistischen Versuchsplans durchgeführt. Es wurde ein vollfaktorieller Versuchsplan entwickelt, um den Einfluss des Drucks, der Temperatur, der WHSV und des H_2/CO -Verhältnisses auf den integrierten FT/HC-Prozess in den verschiedenen Konfigurationen zu untersuchen. Das Massenverhältnis der beiden Katalysatoren betrug stets 1. Als Zielgrößen wurden der CO-Umsatzgrad, die C_{10} - C_{20} -Selektivität sowie die iso-Alkan und Olefin Selektivität definiert.

Katalysatorsynthese und -charakterisierung

In diesem Kapitel werden die Auswahlkriterien der Katalysatoren für die FTS und das HC erläutert. Die Herstellung der pulverförmigen Katalysatoren und der Katalysatorbeschichtungen mittels Siebdruck wird beschrieben. Zudem werden ausgewählte Charakterisierungsergebnisse der Katalysatoren gezeigt.

4.1 Auswahl der Katalysatoren

FT-Katalysator

Als Katalysator für die FTS wurde ein Co/Re-Al₂O₃-Katalysator verwendet. Der FT-Katalysator bestand aus 20 wt% Kobalt und 0,5 wt% Rhenium als Promotor geträgert auf γ -Al₂O₃. Die angegebenen Gewichtsprozente der Metalle entsprechen den nominalen Gehalten elementarer Metalle im reduzierten Katalysator.

Kobalt wurde als Aktivkomponente des FT-Katalysators aufgrund der hohen Selektivität zu linearen langkettigen Alkanen und der WGS-Inaktivität gewählt, siehe Kapitel 2.3.2. Der Kobaltanteil in FT-Katalysatoren liegt typischerweise zwischen 10 wt% und 30 wt% [58, 61].

Als Träger für FT-Katalysatoren werden gängigerweise Al₂O₃, SiO₂ oder TiO₂ (neben kohlenstoffhaltigen Trägern und Zeolithen) verwendet [58, 61, 62, 133]. Aufgabe des Trägers ist das Bereitstellen einer großen Oberfläche, um eine hohe Dispersion und damit eine große aktive Metalloberfläche des Kobalts zu ermöglichen.

Aktivität und Selektivität des Katalysators hängen maßgeblich von der Größe der Kobaltpartikel ab [61, 134–139]. Die optimale Größe der Kobaltpartikel liegt um die 10 nm. Die Wechselwirkung zwischen Metall und Träger soll dabei auf der einen Seite stark genug sein, um kleine Metallcluster zu stabilisieren und das Sintern von Metallpartikeln zu vermeiden. Auf der anderen Seite soll die Wechselwirkung nicht so stark sein, dass die Reduktion der Kobaltoxide erschwert wird und Aktivmaterial durch das Vorliegen von Bindungen zwischen Kobalt und dem Träger verloren geht. Die Reduktion der Katalysatoren kann dabei durch sogenannte Promotoren verbessert werden [58, 61, 62, 133], siehe im Folgenden.

In der vorliegenden Arbeit wurde Al₂O₃ als Träger verwendet. Charakteristisch für Al₂O₃ als Träger ist eine starke Wechselwirkung mit Kobalt, was zu einer hohen Dispersion des Kobalts und damit zu einem aktiven Katalysator führt [140, 141]. Des Weiteren zeichnet sich Al₂O₃ durch eine hohe Wärmeleitfähigkeit und eine hohe Abriebfestigkeit aus [61]. Allerdings kann die im Vergleich zu zum Beispiel TiO₂ geringere hydrothermale Stabilität des Al₂O₃ zu einer Deaktivierung des Katalysators führen, bedingt durch den besonders

bei hohen CO-Umsatzgraden hohen Wasserdampfpartialdruck im Reaktor [61]. Häufig werden kobaltbasierte FT-Katalysatoren mit Promotoren versetzt. In der Regel sind dies kleine Mengen (0,05 wt%-1 wt%) an Edelmetallen wie zum Beispiel Platin, Ruthenium oder Rhenium. Einen guten Überblick über Promotoren geben [58, 61, 62, 133, 142]. Die Promotoren bei kobaltbasierten FT-Katalysatoren beeinflussen vor allem die Reduzierbarkeit der Katalysatoren, jedoch nicht so stark deren Selektivität (wie zum Beispiel Alkalipromotoren bei eisenbasierten FT-Katalysatoren). Dies ist insbesondere für auf Al_2O_3 geträgerte Kobaltkatalysatoren von Interesse, da diese sich eher durch eine schlechte Reduzierbarkeit auszeichnen. In Anwesenheit der Promotoren sinkt die für die Reduzierung erforderliche Temperatur, da die Promotoren die Reduktion durch eine schnellere Dissoziation des Wasserstoffs und anschließenden H_2 -Spillover zu den Kobaltoxiden erleichtern. Der größere Anteil an reduzierten Kobaltoxiden und damit aktiven Zentren im Katalysator mit Promotor führt zu einer höheren Aktivität. Durch die niedrigere Reduzierungstemperatur kann auch das Sintern des Katalysators während der Aktivierung verringert werden [55]. Die Promotoren führen häufig auch zu einer kleineren durchschnittlichen Größe der Kobaltoxid- bzw. Kobaltpartikel. Grund hierfür ist, dass die Promotoren die Keimbildungsrate während der Zersetzung der Kobaltpräkursoren beschleunigen und dadurch zu einer höheren Dispersion der metallischen Partikel führen [58, 61, 62, 142].

In der Arbeit wurde Rhenium als Promotor verwendet, da dieses bei $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren in schon existierenden Untersuchungen [140, 143, 144] eine gute Reduzierbarkeit des Katalysators, eine hohe Dispersion sowie eine hohe Aktivität und Selektivität zu den gewünschten Mitteldestillaten zeigte. Rhenium wies keine CO_2 -Selektivität auf.

HC-Katalysator

Als Katalysator für das HC wurde ein Pt-ZSM-5-Katalysator eingesetzt. Der HC-Katalysator enthielt 0,5 wt% Platin.

Zeolithe als saure Komponente des HC-Katalysators zeichnen sich durch eine hohe Aktivität aus, siehe Kapitel 2.4.2. Einen guten Überblick über Zeolithe geben [145, 146]. Zeolithe sind kristalline mikroporöse Materialien mit einer charakteristischen Gerüst- und Porenstruktur. Wie in Kapitel 2.4.2 erwähnt, führt die charakteristische Struktur der Zeolithe zu einem formselektiven Verhalten. Zum einen können nur Edukte bestimmter Größe und Form in das Innere der Zeolithporen gelangen und an den aktiven Zentren reagieren. Zum anderen können nur Zwischenprodukte gebildet werden, die geometrisch in die Poren passen sowie nur Produkte bestimmter Größe und Form die Zeolithporen verlassen. Chemisch gesehen sind Zeolithe hydratisierte Aluminiumsilikate. Sie sind aus SiO_4 - und Al_2O_3 -Tetraedern aufgebaut, den sogenannten Primary Building Units (PBU). Diese sind durch Sauerstoffatome an den Ecken miteinander verknüpft. Dadurch können verschiedene kleinere Baugruppen entstehen, die sogenannten Secondary Building Units (SBU). Die SBUs bilden dann durch ihre Verknüpfung die charakteristische dreidimensionale Gerüststruktur der Zeolithe. Je nach Gerüststruktur entstehen Poren

bzw. Käfige (kleine Poren) unterschiedlicher Größe und ein- bis dreidimensionale Kanalsysteme (Poren mit quasiunendlicher Ausdehnung in einer Dimension). Die Porengröße ist dabei abhängig von der Anzahl der Si- und Al-Atome, die diese aufspannen. ZSM-5 hat ein 10-Ring Porensystem. Die für den Ausgleich der negativen Ladung erforderlichen Kationen sitzen in den Poren der Zeolithen. Sie sind beweglich und austauschbar. Im Fall der H-Form der Zeolithe sind saure OH-Gruppen an das Gerüst gebunden, die die Ladung formal ausgleichen.

Das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis ist eine wichtige Charakteristik der Zeolithe und beeinflusst folgende Eigenschaften. Erstens die Azidität (Anzahl und Stärke der sauren Zentren): Je kleiner das Verhältnis ist, desto größer ist zwar die Anzahl an sauren Zentren, aber desto schwächer sind die einzelnen sauren Zentren. Zweitens die Hydrophilität der Zeolithe: Je kleiner das Verhältnis ist, desto hydrophiler sind die Zeolithe. Unter einem Verhältnis von circa 20 zeigen Zeolithe ein stark hydrophiles Verhalten. Drittens die thermische sowie hydrothermale Beständigkeit: Je größer das Verhältnis ist, desto größer ist die (hydro)thermale Stabilität des Zeolithen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass nicht alle Zeolithstrukturen mit beliebigem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis hergestellt werden können. Unter Umständen kann das Verhältnis postsynthetisch noch durch sogenannte Dealuminierung erhöht werden. Strukturbedingt ist das Verhältnis jedoch stets größer als 2. Für ZSM-5 liegt das $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis typischerweise zwischen 25 und unendlich. In der vorliegenden Arbeit wurde ZSM-5 als Träger und saure Komponente des HC-Katalysators gewählt. Sowohl ZSM-5 als auch β wurden in schon existierenden Untersuchungen zum Hydrocracken eingesetzt. Wertet man die angegebenen Studien zum Hydrocracken aus Kapitel 2.4 aus, so wird überwiegend ZSM-5 eingesetzt. ZSM-5 ist auch ein industrieller HC-Katalysator [34, 55, 145, 146]. ZSM-5 mit seinen 10-Ring Poren zeichnet sich dadurch aus, dass bevorzugt unverzweigte oder Monomethyl-Alkane im Gegensatz zu stärker verzweigten Alkanen gecrackt werden. Einige Untersuchungen beobachteten, dass die Selektivität zu den gewünschten Mitteldestillaten beim Einsatz von ZSM-5 höher ist als bei β [111]. Der Zeolith wurde mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 80:1 ausgewählt. Dadurch ist eine hohe (hydro)thermale Stabilität sowie ein hydrophober Charakter gegeben. Beides ist wichtig für die Anwendung im Reaktor bei hohen Temperaturen unter Wasserdampf Atmosphäre. Zudem ist eine Balance zwischen der Anzahl und Stärke der sauren Zentren gegeben, siehe auch Abbildung E.2 in Anhang E. Edelmetalle als (de)hydrierende Komponente des HC-Katalysators zeichnen sich durch eine hohe Aktivität aus, siehe Kapitel 2.4.2. In der vorliegenden Arbeit wurde Platin als (de)hydrierende Komponente gewählt, da Platin insbesondere im Vergleich zu Palladium in schon existierenden Untersuchungen [147, 148] eine höhere Aktivität sowie Selektivität zu den gewünschten Mitteldestillaten gezeigt hat.

Vorstudien zur Auswahl des HC-Katalysators zeigen eine bessere Eignung des Pt-ZSM-5-Katalysators zur Herstellung von Mitteldestillaten als Substituent für Dieselkraftstoff in

einem integrierten FT/HC-Prozess verglichen mit einem Pt- β -Katalysator, siehe Abbildung G.1 in Anhang G.

4.2 Herstellung der Katalysatoren

Beide Katalysatoren wurden durch sogenannte Imprägnierung hergestellt. Die Imprägnierung ist ein etabliertes und verhältnismäßig einfaches Verfahren zur Katalysatorherstellung [146, 149]. Zudem weisen imprägnierte Katalysatoren folgende Vorteile auf [146, 149]. Erstens können bei imprägnierten Katalysatoren das Trägermaterial und die Aktivkomponenten getrennt hergestellt werden. Zweitens sind imprägnierte Katalysatoren meist wirtschaftlicher als zum Beispiel gefällte Katalysatoren. Sie benötigen kleinere Mengen der oft teuren metallischen Aktivkomponenten. Drittens werden ihre Eigenschaften wie Größe, Oberfläche, Porenstruktur und mechanische Festigkeit durch das verwendete Trägermaterial bestimmt. Die gewöhnlichen Träger sind kommerziell in vielfältigen Ausführungen erhältlich. Dies ermöglicht die Herstellung von maßgeschneiderten Katalysatoren.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die sogenannte Nassimprägnierung angewendet. Das heißt, dass die wässrige Lösung der Metallsalze mit Wasser im Überschuss hergestellt wird [146]. Das Volumen der Lösung ist viel größer als das Porenvolumen des Trägers. Die Nassimprägnierung erlaubt die Herstellung von geträgerten Katalysatoren mit einem hohen Gehalt an Aktivkomponenten in einem einzigen Imprägnierungsschritt [55]. Der maximale Gehalt an Aktivkomponenten ist durch die Löslichkeit der Metallsalze in Wasser beschränkt. Um einen höheren Gehalt an Aktivkomponenten zu erhalten, ist eine mehrfache Imprägnierung des Trägers erforderlich. Zum Beispiel ist insbesondere die Löslichkeit von Kobaltsalzen in Wasser begrenzt. In einem einzigen Imprägnierungsschritt ohne Wasserüberschuss kann so gängigerweise nur 10 wt%-12 wt% Co auf den Träger aufgebracht werden [55].

FT-Katalysator

Für die FTS wurde ein Co/Re-Al₂O₃-Katalysator verwendet. Der Träger γ -Al₂O₃ (Alfa Aesar, 3 μ m, 80-120 m² g⁻¹) wurde mit einer wässrigen Lösung aus Kobalt(II)nitrat-hexahydrat Co(NO₃)₂·6H₂O (Sigma Aldrich) und Perrheniumsäure HReO₄ (Alfa Aesar, 75-80 wt% aq. soln.) imprägniert. Dazu wurde das pulverförmige γ -Al₂O₃ langsam unter Rühren in die wässrige Lösung hinzugefügt, um die Bildung von größeren Agglomeraten von Trägerpartikeln zu vermeiden. Die Suspension wurde für ca. 6 h gerührt, um eine gleichmäßige Verteilung der Co und Re Partikel auf dem Träger zu gewährleisten. Dann wurde die Suspension über Nacht bei 120 °C getrocknet. Beim Trocknen wurde das Wasser verdampft, es entstand eine übersättigte Lösung und die imprägnierten Komponenten kristallisierten auf dem Träger aus. Anschließend wurde der Katalysator gemahlen, um Agglomerate aus Katalysatorpartikeln zu zerkleinern. Zum Schluss wurde

der Katalysator in Luft bei 400 °C (Aufheizrate 2 °C min⁻¹) für 2 h kalziniert. Durch das Kalzinieren wurden die vorliegenden unterschiedlichen wasserlöslichen Metallsalze in die jeweiligen wasserunlöslichen Metalloxide umgewandelt.

HC-Katalysator

Für das HC wurde ein Pt-ZSM-5-Katalysator eingesetzt. H-ZSM-5 wurde durch Kalzinieren von NH₄-ZSM-5 (Alfa Aesar, 425 m² g⁻¹, SiO₂:Al₂O₃ Molverhältnis 80:1) bei 550 °C (Aufheizrate 2 °C min⁻¹) für 12 h erzeugt. Bei diesen hohen Temperaturen wurde NH₄-ZSM-5 in NH₃ und die H-Form des Zeolithen zersetzt. Der Zeolith als Träger wurde mit einer wässrigen Lösung aus Tetraaminplatin(II)hydroxid (NH₃)₄Pt(OH)₂ (Alfa Aesar, 8-11 wt% Pt) imprägniert. Die Suspension wurde für ca. 20 h gerührt und gleichzeitig durch vorsichtiges Erhitzen und Verdampfen des Wassers eingedickt. Nach dem Trocknen der Suspension über Nacht bei 120 °C, wurde der Katalysator gemahlen und in Luft bei 550 °C (Aufheizrate 2 °C min⁻¹) für 6 h kalziniert.

Im Anhang D ist die genaue Rezeptur zur Herstellung der beiden Katalysatoren zu finden. Die beiden Katalysatorpulver wurden pelletiert (Stempeldurchmesser 16 mm, ca. 1,5 g Katalysator, 60 kN für 2 min) und anschließend wieder zerkleinert und gesiebt. Für die Experimente im Mikrofestbettreaktor wurde Katalysatorpulver mit einer Partikelgröße zwischen 50 μm und 100 μm verwendet, um einen hohen Druckverlust über den Reaktor zu vermeiden, siehe auch Abbildung E.3 in Anhang E.

4.3 Siebdrucken

Für die Experimente im mikrostrukturierten Reaktor wurden die strukturierten Reaktorfolien mittels Siebdruckverfahren mit Katalysator beschichtet.

Einen guten Überblick über das Siebdruckverfahren geben [150–155]. Das Siebdruckverfahren gehört zu den kontaktfreien Druckverfahren. Es zeichnet sich im Vergleich zu anderen Beschichtungs- und Druckverfahren durch folgende Eigenschaften aus: weitverbreitete Technologie, einfacher, flexibler und leicht adaptierbarer Prozess, gute Reproduzierbarkeit, schnelle Produktion großer Mengen, geringe Kosten. Insbesondere ist das Siebdruckverfahren zur Herstellung von dicken Schichten geeignet. Typische Schichtdicken liegen im Bereich zwischen wenigen μm bis zu über 100 μm.

Ein Siebdrucker hat einen einfachen Aufbau bestehend aus einer unter Spannung stehenden Siebmaske, einer Rakel und einer Substrathalterung, siehe Abbildung 4.1. Das dezidierte Beschichten und die Strukturierung des Substrats erfolgt dadurch, dass die Siebmaske nur in den definierten Bereichen, in denen gedruckt werden soll, für die Siebdruckpaste durchlässig ist. Dafür müssen Siebmaske und Substrat exakt zueinander ausgerichtet sein. Während des Druckprozesses wird eine Rakel, die die Siebdruckpaste transportiert, über die Siebmaske bewegt. Diese bringt die Siebmaske in Kontakt mit dem Substrat und presst die Siebdruckpaste durch die Maschen der Siebmaske. Der

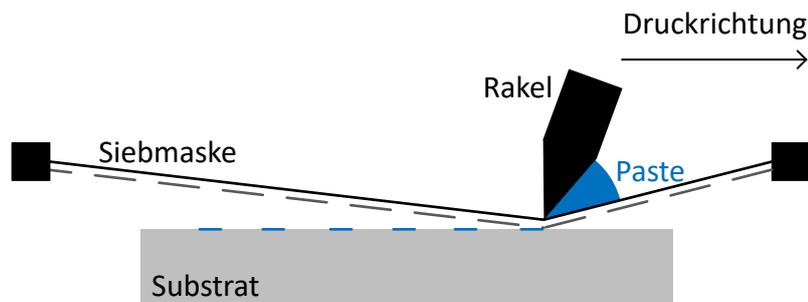


Abb. 4.1: Schematischer Aufbau eines Siebdruckers. Adaptiert nach [150].

Druckprozess kann in drei Schritte unterteilt werden: Erstens das Drücken der Paste durch die Öffnungen der Siebmaske auf das Substrat, zweitens die Trennung der Siebmaske vom Substrat und drittens das Einebnen der Pastenoberfläche nach Entfernung der Siebmaske.

Das Siebdruckverfahren ist abhängig von mehreren Faktoren wie den Einstellungen des Siebdruckers (z.B. Abstand zwischen Siebmaske und Substrat, Rakelgeschwindigkeit, Härte der Rakel, ...), der Siebmaske (z.B. Maschenweite, ...), dem Substrat (z.B. Oberflächenrauigkeit, Oberflächenspannung, ...) und der Siebdruckpaste.

Insbesondere die Herstellung einer geeigneten Siebdruckpaste ist von hoher Bedeutung und hat einen großen Einfluss auf die Qualität des Siebdruckes. Die Siebdruckpaste besteht grundsätzlich aus pulverförmigem Feststoff (im vorliegenden Fall Katalysator) und einem Lösungsmittel. Häufig werden Additive wie Binder, Dispergatoren oder oberflächenspannungsverändernde Stoffe beigemischt. Diese müssen im ausgewählten Lösungsmittel lösbar sein.

Die Auswahl des Lösungsmittels wird durch einen hohen Gehalt an Feststoff in der Siebdruckpaste bestimmt. Dadurch kann möglichst viel Katalysator in einem einzigen Druckvorgang auf die Reaktorfolien aufgebracht werden. Das Lösungsmittel soll zudem einen möglichst hohen Siedepunkt haben, damit dieses nicht während des Siebdruckprozesses verdunstet und somit die Zusammensetzung und Eigenschaften der Siebdruckpaste konstant sind.

Binder beeinflussen die Rheologie der Siebdruckpaste und verbessern die Haftung der Partikel untereinander und an der Substratoberfläche.

Dispergatoren erhöhen die Stabilität der Siebdruckpaste, indem sie das Agglomerieren und Sedimentieren der Feststoffpartikel unterbinden. Des Weiteren setzen sie die Viskosität der Siebdruckpaste herab, da sie Feststoffpartikel voneinander separieren und die interpartikulären Wechselwirkungen beeinflussen. Dadurch kann der Feststoffgehalt der Siebdruckpaste erhöht werden.

Lösungsmittel, Binder und sonstige Additive müssen bei einer anschließenden Kalzierung des beschichteten Substrats verdampfen bzw. sich zersetzen, so dass nur noch Katalysator auf den Reaktionsfolien übrig bleibt. Der Anteil an Additiven in der Siebdruckpaste muss möglichst gering gehalten werden, um mögliche organische Rückstände

nach der Kalzinierung zu vermeiden. Um eine thermische Schädigung des Katalysators zu vermeiden, war die Kalzinierungstemperatur nach oben beschränkt (ca. $T = 450\text{ °C}$) und es konnte nur auf eine eingeschränkte Auswahl an Siebdruckpastenkomponenten zurückgegriffen werden.

Insbesondere die rheologischen Eigenschaften der Siebdruckpaste, wie Viskosität, viskoelastisches Verhalten und Thixotropie (zeitabhängiges Verhalten der Viskosität) müssen sorgfältig eingestellt werden. Die maximalen Scherraten für gewöhnliche Siebdruckprozesse können Werte bis zu 1000 s^{-1} erreichen. Der Siebdruckprozess erfordert ein strukturviskoses Verhalten der Siebdruckpaste, das heißt, die Viskosität muss mit zunehmender Scherrate abnehmen. Zudem muss die Siebdruckpaste eine Fließgrenze aufweisen und erst nach dem Überschreiten einer gewissen Schubspannung zu fließen beginnen. Die Siebdruckpaste muss im Bereich hoher Scherraten ausreichend flüssig sein, um durch die Siebmaske auf das Substrat zu gelangen und nicht in den Maschen des Siebes kleben zu bleiben. Der Strukturabbau muss schnell erfolgen, wenn die Siebdruckpaste während des Druckprozesses eine Scherung durch die Rakel erfährt. Vor und nach dem Druckvorgang muss die Viskosität der Siebdruckpaste jedoch so hoch sein, dass diese gut gelagert (Problem der Teilchensedimentation) werden kann und dass die Paste nicht durch die Siebmaske fließt. Insbesondere der Strukturaufbau nach dem Drucken soll etwas zeitverzögert stattfinden, damit die Paste die durch die Siebdrähte entstehenden Lücken unter Wirkung der Schwerkraft und Oberflächenspannung schließen kann und somit eine homogene Beschichtung ermöglicht. Ist diese Zeit allerdings zu lang, kann es zu einem Verlaufen der Siebdruckpaste auf dem Substrat und damit einer Linienverbreiterung kommen. [150–155]

Für das Siebdrucken wurden zunächst siebdruckfähige Pasten aus den pulverförmigen Katalysatoren hergestellt.

Für die Siebdruckpaste wurden Katalysatorpartikel der Siebfraktion kleiner $50\text{ }\mu\text{m}$ verwendet. Idealerweise werden ausschließlich kleinere Partikel ($< 10\text{ }\mu\text{m}$) verwendet. Doch war dafür am IMVT keine geeignete Partikelfraktionierungsvorrichtung vorhanden. Um die Ausbeute an Katalysatorpartikeln kleiner $50\text{ }\mu\text{m}$ zu erhöhen, wurden die selbstsynthetisierten Katalysatoren gegebenenfalls in einer Planeten-Kugelmühle (Retsch PM 100 CM) zerkleinert (Slurry aus Katalysatorpartikeln und Isopropanol, Dauer 24 h, Trocknen des Katalysators bei 90 °C um Isopropanol zu verdampfen).

Die Rezeptur der Siebdruckpaste wurde im Laufe der vorliegenden Arbeit immer wieder verbessert. Basierend auf einer Vorgängerarbeit am IMVT [128] wurde zunächst Terpinol (Sigma Aldrich, mixture of isomers, anhydrous) als Lösungsmittel und Ethylcellulose (Sigma Aldrich, Viskosität 100 cP (5 % in Toluol/Ethanol 80:20)) als Bindemittel verwendet. Es wurde allerdings beobachtet, dass Terpinol mit den Zeolithen des HC-Katalysators reagiert.

Daher wurde auf Wasser als Lösungsmittel umgestellt. In diesem Zuge wurde zunächst Methylcellulose (Sigma Aldrich, Viskosität 300-560 cP (2 % in Wasser)) als Bindemittel

tel eingesetzt, da Ethylcellulose nicht wasserlöslich ist. Die verhältnismäßig geringe Viskosität von Methylcellulose führte zu Problemen, die Viskosität der Siebdruckpaste ausreichend hoch einzustellen, ohne den Anteil an Methylcellulose in der Siebdruckpaste stark zu erhöhen.

Daher wurde dann 2-Hydroxyethylcellulose als Bindemittel verwendet. 2-Hydroxyethylcellulose ist wasserlöslich und besitzt eine höhere Viskosität als Methylcellulose. Die Handhabung der wasserbasierten Siebdruckpasten wurde allerdings dadurch erschwert, dass Wasser im Vergleich zu Lösungsmitteln mit höherem Siedepunkt schnell verdampft. Dadurch ändert sich die Zusammensetzung und folglich die Viskosität der Siebdruckpasten während der Herstellung und des Druckprozesses, was die Reproduzierbarkeit des Druckes beeinträchtigt.

Letztendlich wurde das kommerzielle Lösungsmittel Decoflux WB 110 (Zschimmer&Schwarz, 50-75 % 2,2-Oxydiethanol, $\leq 0,01$ % Bronopol) und 2-Hydroxyethylcellulose (Sigma Aldrich, mittleres Molekulargewicht 1 300 000, Viskosität 3,400-5,000 cP (1 % in Wasser)) als Bindemittel verwendet. Die Siebdruckpaste bestand aus 25 wt% Katalysator, 0,1 wt% 2-Hydroxyethylcellulose und 74,9 wt% Decoflux WB 110.

Die Siebdruckpaste wurde teilweise mit einem Rührer vermischt, bevor diese in einem Dreiwalzenwerk (EXAKT 50l) homogenisiert wurde. Das Homogenisieren der Siebdruckpaste im Dreiwalzenwerk spielte eine entscheidende Rolle bei der Herstellung der Siebdruckpasten. In diesem Schritt werden durch den Mahlprozess die meisten Katalysatorpartikelagglomerate zerstört. Dadurch wird auch nochmals die Viskosität der Siebdruckpaste verbessert. Die Homogenität der Pasten ist entscheidend für die spätere gleichmäßige Schichtdicke der Beschichtungen. Die Siebdruckpaste wurde für circa 20 min homogenisiert, wobei die Abstände zwischen den Walzen sukzessive verringert und die Geschwindigkeit der Walzen sukzessive erhöht wurden. Der Abstand der hinteren beiden Walzen (durch die die Paste zuerst gefördert wurde) wurde dabei stets doppelt so groß wie der Abstand der beiden vorderen Walzen eingestellt. Für die FT-Siebdruckpaste betrug der Abstand letztlich 6/3 und die Geschwindigkeit 8 rpm; für die HC-Siebdruckpaste waren die Werte 2/1 und 8 rpm. Für die FT- und HC-Siebdruckpasten waren unterschiedliche Einstellungen optimal, da die Viskosität der Siebdruckpaste neben dem Feststoffgehalt und der Partikelgröße auch von der Partikelform und der Oberflächenbeschaffenheit der Partikel abhängt.

Die Reaktorfolien wurden vor dem Siebdrucken im Ofen erhitzt (450 °C), um eventuelle Verunreinigungen zu entfernen. Anschließend wurde die Siebdruckpaste mit einem Siebdrucker (Ekra M2, Druckgeschwindigkeit 30 mm s^{-1}) auf die strukturierten Reaktorfolien aufgebracht. Das dabei verwendete Sieb (Koenen Hightech Screens, Maschenweite 80 Mesh/inch) ist speziell für die Geometrie der Reaktorfolien hergestellt worden. Das Siebdrucken wurde am Institut für Angewandte Materialien - Energiespeichersysteme (IAM-ESS) am KIT durchgeführt. Je nach gewünschter Katalysatormasse auf einer einzelnen Reaktorfolie, wurden die Folien mehrmals direkt hintereinander

beschichtet. Die beschichteten Reaktorfolien wurden über Nacht bei 120 °C getrocknet. Dann wurden diese in Luft bei 450 °C (Aufheizrate 2 °C min⁻¹) für 2 h kalziniert. Bei diesen Temperaturen zersetzen sich sowohl das Suspensionsmittel (Siedetemperatur 2,2-Oxydiethanol: 244 °C, Zersetzungstemperatur Bronopol: 170 °C) als auch der Binder (Selbstentzündungstemperatur 2-Hydroxyethylcellulose: 385 °C), siehe Abbildung E.4 in Anhang E.

4.4 Charakterisierung der Katalysatoren

Die selbstsynthetisierten Katalysatoren wurden charakterisiert. An dieser Stelle sei jedoch angemerkt, dass der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit auf der Verfahrenstechnik und nicht auf der Katalysatorherstellung und -charakterisierung lag. Da die Katalysatoren mit herkömmlichen (Standard)methoden charakterisiert wurden, wird das zugrundeliegende Messprinzip der verwendeten Methoden hier nicht näher erläutert. Es sei auf die Literatur verwiesen [156–160].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mehrere Chargen der verwendeten Katalysatoren hergestellt. Alle Versuche, ausgenommen die Siebdruckversuche, wurden jedoch mit Katalysatoren aus derselben Charge durchgeführt. Die im Folgenden gezeigten Eigenschaften der Katalysatoren beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf die in den Versuchen verwendete Charge. Bei allen Charakterisierungen konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Katalysatorchargen festgestellt werden. Es wurden die kalzinierten, nicht reduzierten Katalysatoren charakterisiert. Bei Bedarf wurden die Katalysatoren vor den Analysen ausgeheizt, um eventuell adsorbiertes Wasser zu entfernen und eine genaue Einwaage der Katalysatormasse zu gewährleisten. Weitere Charakterisierungen der Katalysatoren sind in Anhang E zu finden.

Charakterisierung der pulverförmigen Katalysatoren

Induktiv gekoppeltes Plasma (ICP, englisch: inductively coupled plasma)

Die chemische Zusammensetzung der Katalysatoren wurde durch eine ICP-Messung bestimmt. Dazu wurden die Katalysatoren zunächst in Königswasser zersetzt. Die Messung der chemischen Zusammensetzung erfolgte durch ein ICP-OES (Agilent 5110). Die ICP-Messungen wurden am EBI des KIT durchgeführt. Die bestimmten Metallgehalte sind Tabelle 4.1 zu entnehmen. Es ist dabei zu betonen, dass die kalzinierten, aber nicht reduzierten Katalysatoren analysiert wurden. Die nominalen Metallgehalte der nicht reduzierten Katalysatoren sind also folgende: Co/Re-Al₂O₃: 18,7 % Co und 0,46 % Re, Pt-ZSM-5: 0,5 % Pt. Die Sollwerte und die tatsächlichen Werte der Metallgehalte der Katalysatoren stimmen gut überein. Die Abweichungen sind hauptsächlich auf Fehler bei dem Dosieren und Wiegen von Präkursoren bei der Herstellung kleiner Katalysatorchargen sowie auf Ungenauigkeiten der ICP-Messung zurückzuführen.

Tab. 4.1: Physikalische Eigenschaften der selbsthergestellten Katalysatoren (chemische Zusammensetzung in Massenanteilen w , Gesamtoberfläche A_{ges} , metallische Aktivoberfläche A_{Metall} , Dispersion D und durchschnittlicher Metallpartikeldurchmesser d_{Metall}). Die Analyse erfolgte nach dem Kalzinieren, vor der Reduktion. Für Details zu den Messungen siehe jeweiliger Textabschnitt.

	w %		A_{ges} m ² /g	A_{Metall} m ² /g	D %		d_{Metall} nm	
	a	e	c	d	d	b	d	b
Co/Re-Al ₂ O ₃	Co: 17,93 Re: 0,94	Co: 17,28 Re: 0,93	95	6,7	5,2	5,2	13,0	13,0
Pt-ZSM-5	Pt: 0,43	Pt: 0,47	448	0,035	3,1	-	21,8	-

a: ICP

b: XRD

c: N₂-Physisorption (BET)

d: H₂-Chemisorption

e: EDX

Röntgendiffraktion (XRD, englisch: X-ray diffraction)

Die kristalline Zusammensetzung der Katalysatoren wurde durch eine XRD-Messung untersucht. Die Röntgenbeugungsmuster der pulverförmigen Katalysatoren wurden mit einem Röntgendiffraktometer (Bruker D8 ADVANCE), ausgestattet mit einer monochromatischen Cu-K α -Strahlung (Wellenlänge $\lambda = 0,15406$ nm, Energie 8,04 keV), im Bereich von $2\theta = 5^\circ$ - 90° aufgenommen. Die XRD-Messungen wurden am Institut für technische Chemie und Polymerchemie (ITCP) des KIT durchgeführt. Die XRD-Diffraktogramme sind in Abbildung 4.2 abgebildet. Die charakteristischen Peaks für Co₃O₄ [90, 92, 128] sowie H-ZSM-5 und PtO₂ [128, 161, 162] wurden durch Vergleiche mit XRD-Spektren in der Literatur zugeordnet. Die Größe der Kobaltoxidpartikel des FT-Katalysators wurde mit Hilfe der Scherrer-Gleichung unter Verwendung der vollen Breite bei halbem Maximum (FWHM) des Beugungspeaks von Co₃O₄ bei $2\theta = 36,9^\circ$ ermittelt [90, 95, 163, 164]. Die Größe der metallischen Kobaltpartikel des reduzierten Katalysators wurde mit Hilfe des Zusammenhangs $d_{\text{Co}} = 0,75 \cdot d_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ abgeleitet. Die Dispersion des Kobalts ließ sich dann aus der durchschnittlichen Metallpartikelgröße mit der Formel nach [165] abschätzen, siehe Gleichung 4.1. Der empirische Atomradius d_{Atom} von Kobalt ist 135 pm [166]. Die Beugungspeaks von Platinoxid waren aufgrund der geringen Konzentration von Platin im Katalysator für eine qualitative Auswertung zu klein.

$$d_{\text{Metall}} = \frac{5,01}{D} \cdot d_{\text{Atom}} \quad \text{für } D < 0,2 \quad (4.1)$$

N₂-Physisorption

Die spezifische Oberfläche der Katalysatoren wurde mit einem Micromeritics 3Flex durch N₂-Physisorption bei 77 K (siedender Stickstoff) bestimmt. Vor der Analyse wurden die Proben evakuiert und zunächst bei 90 °C für 1 h und dann bei 350 °C für 4 h (Aufheizrate

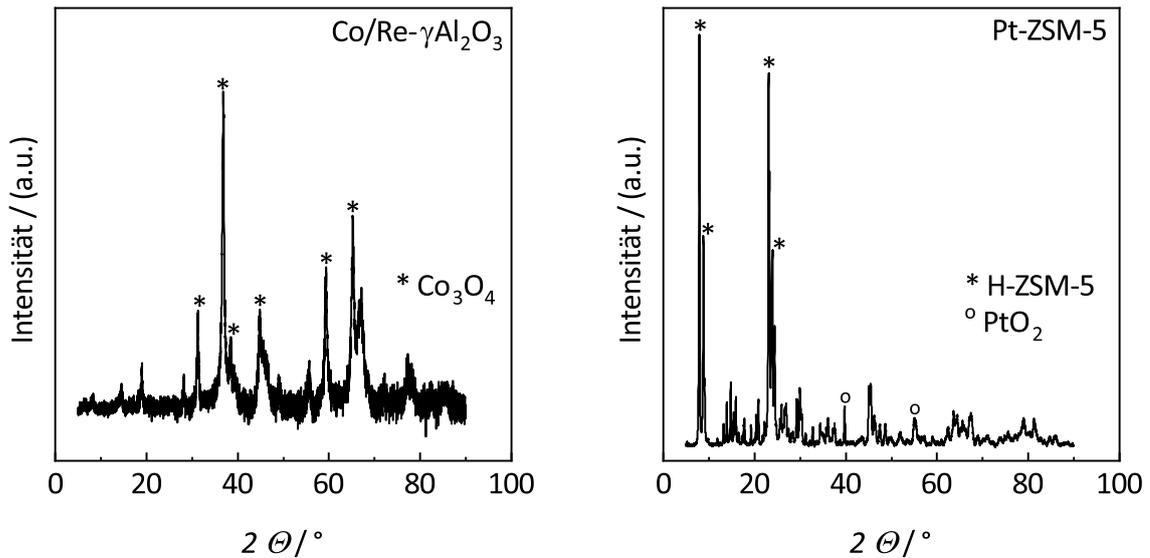


Abb. 4.2: XRD-Spektrum des FT-Katalysators Co/Re-Al₂O₃ (links) und des HC-Katalysators Pt-ZSM-5 (rechts).

10 °C min⁻¹) ausgeheizt. Die Auswertung der Adsorptionsisotherme erfolgte nach der Brunauer, Emmett und Teller (BET)-Methode im Druckbereich von ungefähr 0,05 bis 0,3 p/p_{sat}. Der genaue für die BET-Auswertung verwendete Bereich der Adsorptionsisothermen (linearer Bereich des BET-Plots) wurde dabei nach den Regeln der IUPAC [167] bestimmt. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die BET-Methode für die Oberflächenanalyse von mikroporösen Materialien wie Zeolithe nur begrenzt anwendbar ist [168]. Bei mikroporösen Materialien mit kleinen Poren treten Kapillarkondensation und Mehrschichtadsorption auf. Durch den Ansatz des „linearen BET-Bereichs“ können jedoch negative unphysikalische C-Konstanten vermieden werden. Der Druckbereich für die BET-Auswertung wird dabei jedoch deutlich verkleinert. Der nach der BET-Methode ermittelte Wert der Oberfläche des Zeolithen überschätzt tendenziell die tatsächliche Oberfläche. Die bestimmten spezifischen Oberflächen der Katalysatoren sind Tabelle 4.1 zu entnehmen. Die angegebenen Werte sind die Mittelwerte aus mindestens vier Messungen. Bei der Bestimmung der spezifischen Oberflächen der Katalysatoren und der jeweils dazugehörigen Träger konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Daraus kann geschlossen werden, dass die Oberfläche der Katalysatoren durch das Trägermaterial festgelegt wird und die Oberfläche durch die Imprägnierung nicht abnimmt.

H₂-Chemisorption

Die spezifische metallische Aktivoberfläche der Katalysatoren wurde mit einem Micromeritics 3Flex durch statische H₂-Chemisorption bei 35 °C bestimmt. Vor der Messung wurde der Katalysator bei 350 °C für 15 h (Aufheizrate 2 °C min⁻¹) in einem 5 %H₂/Ar-Strom reduziert. Nach der Reduktion wurden die Proben auf 35 °C abgekühlt und für 30 min

evakuiert. Es wurden zwei Adsorptionsisothermen in einem Druckbereich von 0 mmHg bis 450 mmHg aufgenommen. Die Evakuierungszeit zwischen den Proben betrug 1 h. Die Differenz der beiden Isothermen gibt Aufschluss über die chemisorbierte Menge an Wasserstoff, woraus die metallische Aktivoberfläche berechnet werden kann. Es wurde angenommen, dass H_2 dissoziativ an den Metallen (Co und Pt) adsorbiert. Im Falle des FT-Katalysators wurde davon ausgegangen, dass Rhenium nicht zur Adsorption von Wasserstoff beiträgt [163]. Die Dispersion gibt das Verhältnis der Anzahl der Metallatome an der Oberfläche zur Anzahl der gesamten Metallatome an. Die Gesamtmetallatomanzahl im reduzierten Katalysator wurde auf Basis der chemischen Zusammensetzung der kalzinierten Katalysatoren aus der ICP-Messung berechnet. Es wurde angenommen, dass der Katalysator vollständig reduziert wurde. Für die Korrelation der durchschnittlichen Metallpartikelgröße und der Dispersion wurde Gleichung 4.1 verwendet. Die bestimmten metallischen Aktivoberflächen sowie die Dispersionen und Metallpartikeldurchmesser sind Tabelle 4.1 zu entnehmen.

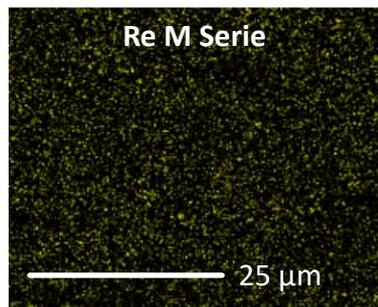
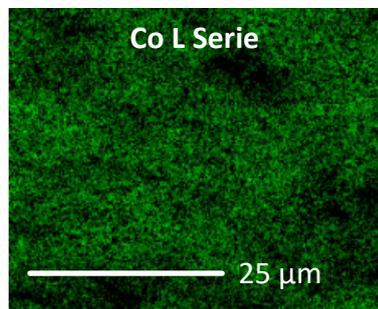
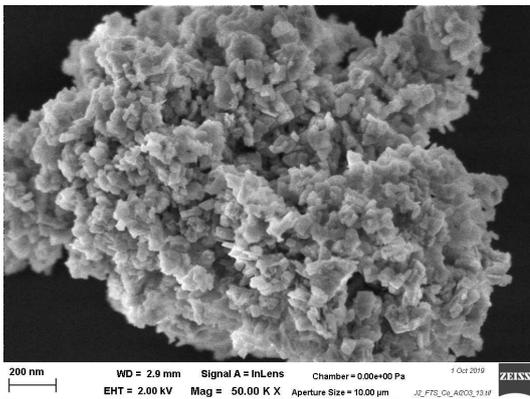
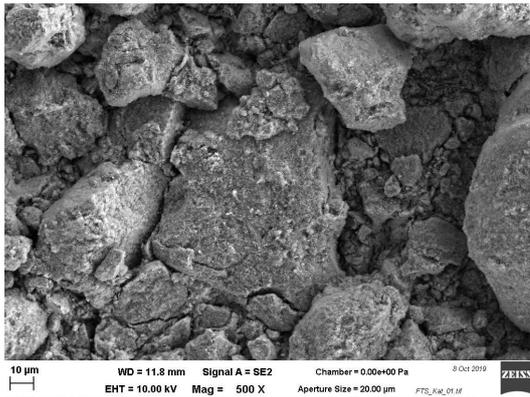
Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Morphologie der Katalysatoren wurde durch REM-Aufnahmen charakterisiert. Darüber hinaus wurde die chemische Zusammensetzung und Verteilung der Aktivkomponenten auf dem Trägermaterial mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, englisch: energy dispersive X-ray spectroscopy) bestimmt. Die REM-Bilder wurden an einem Zeiss GeminiSEM 500 mit einer Schottky-Feldemissionskathode aufgenommen. Zur Bildgebung wurden Sekundärelektronendetektoren (Everhardt-Thornley, Inlens) und Rückstreuielektronendetektoren (EsB, pneumatisch rückziehbarer 5-Quadranten-Rückstreuielektronendetektor) eingesetzt. Für die EDX wurde ein Oxford X-MaxN System mit 80 mm^3 aktiver Kristallfläche verwendet. Für die Rastertransmissionselektronenmikroskopie (RTEM) wurden die auf C-befilmten TEM-Netzchen präparierten Proben mit einem pneumatisch rückziehbaren RTEM-Detektor sowohl im Hellfeld- als auch im Dunkelfeld-Modus untersucht. Die REM Aufnahmen und die EDX-Analysen wurden am IKFT des KIT durchgeführt. Abbildung 4.3 zeigt die REM-Aufnahmen der Katalysatoren sowie die Maps der Elementverteilung aus den EDX-Analysen. Es ist erkennbar, dass die metallischen Aktivkomponenten gleichmäßig über die Oberfläche des Trägermaterials verteilt sind. Die bestimmten Metallgehalte aus der EDX-Analyse sind Tabelle 4.1 zu entnehmen.

Reaktortest

Es wurden mehrere Chargen an Katalysator hergestellt, wie zu Beginn des Kapitels 4.4 erwähnt. Die Charakterisierungsergebnisse der Katalysatoren der einzelnen Chargen zeigten hohe Übereinstimmung. Selektiv sind hier die Charakterisierungsergebnisse der Katalysatorcharge dargestellt, mit der später alle Versuche im Mikrofestbettreaktor durchgeführt wurden. Um die Reproduzierbarkeit der Katalysatorherstellung darüber hinaus zu testen, wurden FT-Katalysatoren zweier verschiedener Chargen unter gleichen

FT-Katalysator: Co/Re-Al₂O₃



HC-Katalysator: Pt-ZSM-5

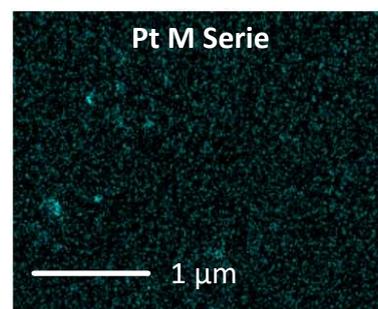
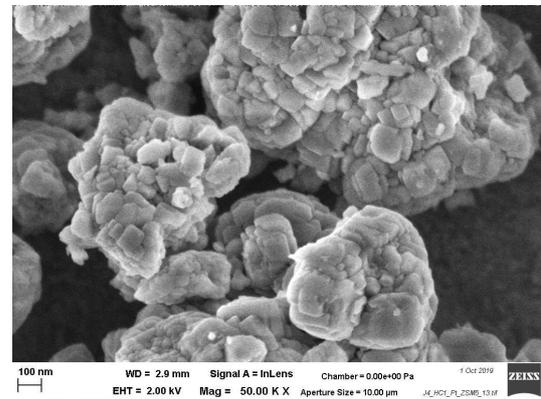
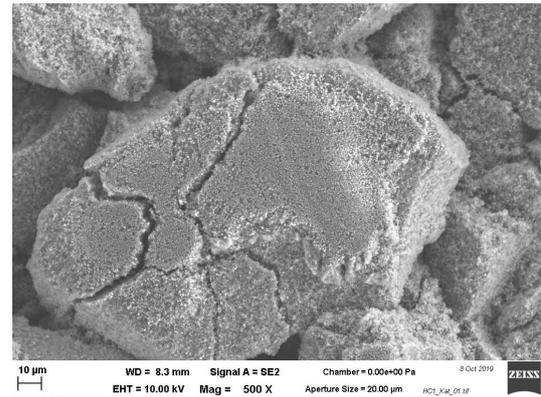


Abb. 4.3: REM-Bilder des pulverförmigen FT-Katalysators (Co/Re-Al₂O₃) und des HC-Katalysators (Pt-ZSM-5) sowie die Maps der Elementverteilung von Co und Re (FT-Katalysator) bzw. Pt (HC-Katalysator) aus der EDX-Analyse.

Bedingungen im Mikrofestbettreaktor getestet. Neben gleichen Reaktionsbedingungen wurde insbesondere darauf geachtet, dass die Messwerte zur selben Versuchszeit (time on stream) aufgenommen wurden. Abbildung 4.4 zeigt den CO-Umsatzgrad, die CH₄- und C₅₊-Selektivitäten beider Katalysatoren bei verschiedenen Reaktionsbedingungen. Es sind keine signifikanten Unterschiede in der Aktivität und Selektivität der beiden Katalysatoren zu erkennen.

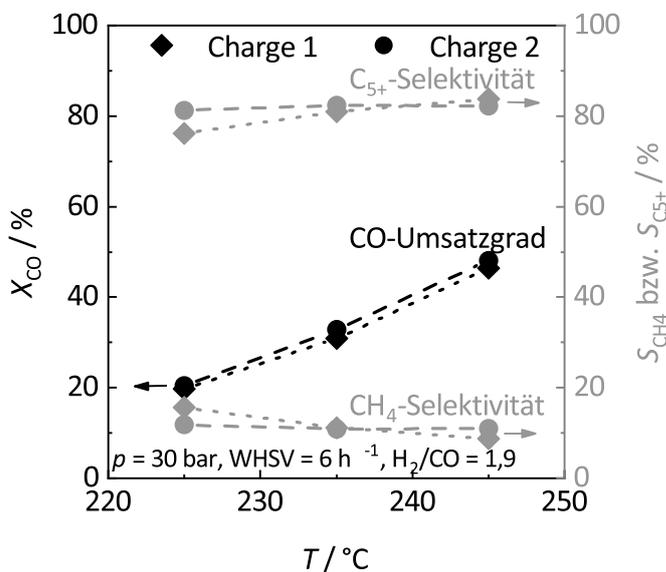


Abb. 4.4: Test von FT-Katalysatoren aus zwei verschiedenen Herstellungsladungen im Mikrofestbettreaktor unter gleichen Reaktionsbedingungen ($p = 30$ bar, $T = 225$ - 245 °C, $\text{WHSV} = 6 \text{ h}^{-1}$, H_2/CO -Synthesegasverhältnis = 1,9). Aufgetragen sind der CO-Umsatzgrad (linke Achse) sowie die CH₄- und C₅₊-Selektivitäten (rechte Achse).

Charakterisierung der Siebdruckpasten

Rheologie

Die rheologischen Eigenschaften der Siebdruckpasten wurden mit einem Rotationsrheometer mit Kegel-Platte Messsystem (HAAKE RheoStress 1, Kegelgeometrie C60/1° (Durchmesser 60 mm, Winkel 1°)) bei 25 °C bestimmt. In Abbildung 4.5 links sind die Viskositäts- (Viskosität über Scherrate) und Fließkurven (Schubspannung über Scherrate) der Siebdruckpasten mit FT- und HC-Katalysator dargestellt. Die Scherrate wurde schrittweise bis 200 s^{-1} erhöht. Beide Pasten zeigten ein strukturviskoses Verhalten und wiesen eine Fließgrenze auf. Die Fließgrenze der FT-Siebdruckpaste war wesentlich ausgeprägter als die der HC-Siebdruckpaste.

Die Thixotropie der Siebdruckpasten wurde in einem sogenannten Sprungversuch nach [150] untersucht. Während des Sprungversuches wurde die Scherrate ausgehend von $0,1 \text{ s}^{-1}$ sprunghaft auf 100 s^{-1} erhöht und anschließend wieder auf den Ausgangswert reduziert und die Viskosität der Pasten gemessen. Die niedrige Scherrate dient lediglich als Referenz für die Änderung der Viskosität mit der Scherrate ohne direkten Bezug zum Siebdruckprozess. Die hohe Scherrate hingegen simuliert den Siebdruckprozess,

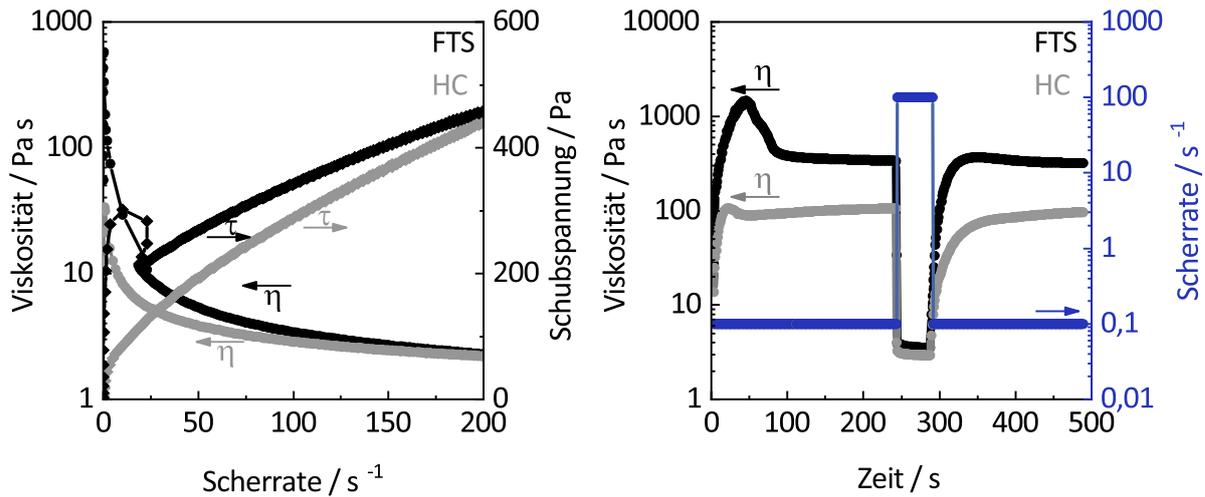


Abb. 4.5: Rheologische Eigenschaften (Viskositäts- und Fließkurven (links) sowie thixotropes Verhalten (rechts)) der Siebdruckpasten mit FT-Katalysator (Co/Re- Al_2O_3) und HC-Katalysator (Pt-ZSM-5). Die Siebdruckpasten bestanden aus 25 wt% Katalysator, 0,1 wt% 2-Hydroxyethylcellulose und 74,9 wt% Decoflux WB 110.

bei dem Scherraten von bis zu über 1000 s^{-1} auftreten können, siehe Kapitel 4.3. Da diese hohen Scherraten jedoch nur extrem kurzzeitig auftreten, wird in der Regel eine Scherrate von 100 s^{-1} als Bezugsgröße zur Angabe der Pastenviskosität bei hohen Scherraten verwendet [150]. Die Viskosität kommerzieller Siebdruckpasten bei geringen Scherraten gegen null liegt zwischen 12 Pa s und 650 Pa s [151]. Nach [151] zeigen Pasten, deren Viskosität bei einer hohen Scherrate von 1000 s^{-1} Werte zwischen 1 Pa s und $2,5 \text{ Pa s}$ aufweisen, die beste Druckqualität. In Abbildung 4.5 rechts ist das thixotrope Verhalten beider Siebdruckpasten beim Sprungversuch dargestellt. Die Viskosität beider Pasten bei niedriger Scherrate von $0,1 \text{ s}^{-1}$ war mit circa 320 Pa s (FT-Siebdruckpaste) und 100 Pa s (HC-Siebdruckpaste) hoch und im Bereich kommerzieller Siebdruckpasten. Der Strukturabbau bzw. die Abnahme der Viskosität beider Siebdruckpasten bei Erhöhung der Scherrate verlief sprunghaft. Die Viskosität beider Pasten bei hoher Scherrate von 100 s^{-1} war mit circa $3,5 \text{ Pa s}$ (FT-Siebdruckpaste) und $3,0 \text{ Pa s}$ (HC-Siebdruckpaste) sehr gering. Der Struktur Aufbau bzw. die Zunahme der Viskosität beider Siebdruckpasten bei Erniedrigung der Scherrate verlief mit einer Zeitverzögerung von 50 s. Allerdings ist die Zeitverzögerung teilweise auch darauf zurückzuführen, dass das Rheometer die Scherrate von $0,1 \text{ s}^{-1}$ nicht sofort erreichen konnte.

Die rheologischen Eigenschaften der Siebdruckpasten entsprachen den Anforderungen. Weitere Charakterisierungen der Siebdruckpasten sind in Anhang E zu finden.

Elektronenstrahlmikrosonde (EPMA)

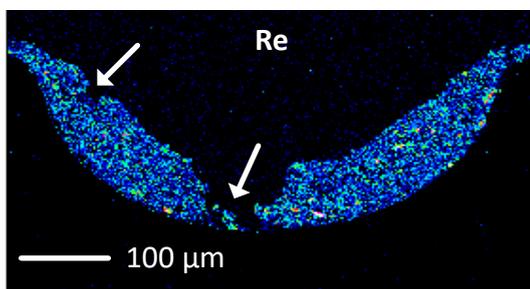
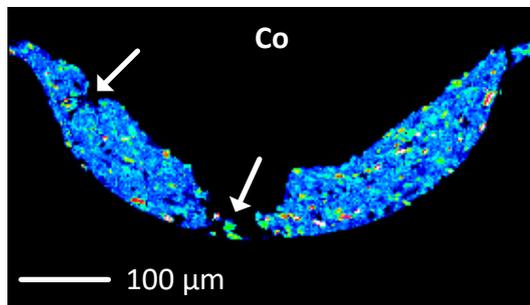
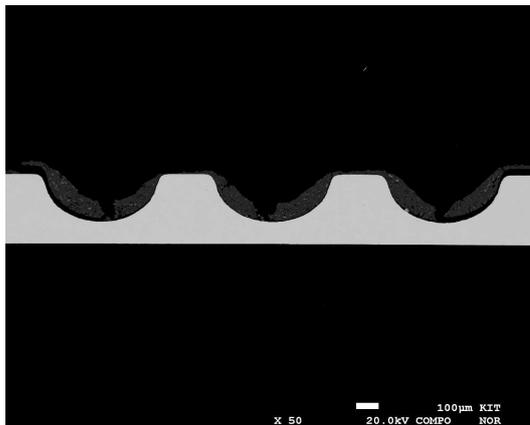
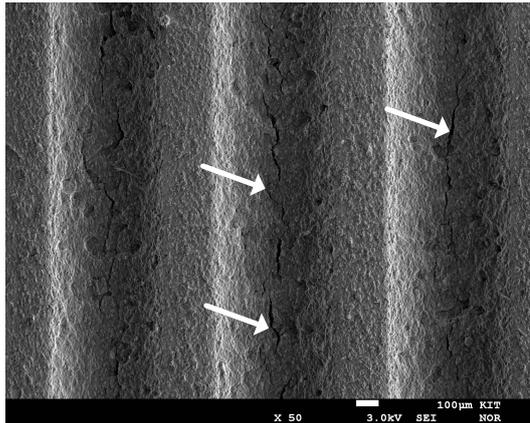
Die Morphologie der gedruckten und kalzinierten Katalysatorschichten auf den Reaktorplatten wurde durch EPMA-Aufnahmen charakterisiert. Darüber hinaus wurden Querschliffe aufgenommen und die Verteilung der Aktivkomponenten auf dem Trä-

germaterial mittels EDX bestimmt. Abbildung 4.6 zeigt die EPMA-Aufnahmen der Katalysatorschichten sowie die Querschliffe und Maps der Elementverteilung aus den EDX-Analysen. Die Beschichtung der Reaktorplatten mit FT- und HC-Katalysator ist relativ homogen. Vereinzelt Riss- oder Blasenbildung ist erkennbar. Die Reaktionskanäle konnten dezidiert beschichtet werden. Die Nivellierung der FT-Katalysatorschicht nach dem Druckprozess erfolgte nicht vollständig. Grund hierfür könnte die hohe Viskosität der FT-Siebdruckpaste bei geringer Scherrate sein. Die metallischen Aktivkomponenten sind gleichmäßig über die Schichtdicke verteilt. Aufgrund der geringen Konzentration von Platin im HC-Katalysator liegt die Intensität des Platinsignals unterhalb der Nachweisgrenze im Bereich des Grundrauschens des Signals.

KURZZUSAMMENFASSUNG DES KAPITELS

Als FT-Katalysator wurde ein Co/Re- γ -Al₂O₃-Katalysator (20 wt% Co, 0,5 wt% Re) verwendet. Dabei ist Kobalt die Aktivkomponente des Katalysators und Rhenium als sogenannter Promotor fördert die Reduktion der Kobaltpartikel von der oxidischen in die metallische Form. Als HC-Katalysator wurde ein Pt-ZSM-5-Katalysator (0,5 wt% Pt) verwendet. Platin ist für die (De)hydrierungsfunktion des Katalysators verantwortlich, wohingegen der Zeolith ZSM-5 das Isomerisieren und Cracken der Kohlenwasserstoffe katalysiert. Beide Katalysatoren wurden durch Nassimprägnierung des Trägers mit entsprechenden Präkursorlösungen und anschließender Kalzinierung hergestellt. Für die Versuche im Mikrofestbettreaktor wurden Partikel der Fraktion 50-100 μ m verwendet. Das Herstellungsverfahren zeichnet sich durch eine gute Reproduzierbarkeit aus. Dies ist für die Vergleichbarkeit der Versuche wichtig. Die selbstsynthetisierten FT- und HC-Katalysatoren wurden mit herkömmlichen Standardmethoden charakterisiert. Die unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden führten dabei zu kongruenten Eigenschaften der Katalysatoren. Die Ergebnisse der Charakterisierung zeigen unter anderem, dass die metallischen Komponenten der Katalysatoren ausreichend fein und gleichmäßig auf der großen Oberfläche der Trägermaterialien verteilt sind. Die Partikelgrößen der Metalle liegen, insbesondere für den FT-Katalysator, im Bereich der optimalen Größenordnung. Speziell für das Aufbringen der pulverförmigen Katalysatoren auf strukturierten Reaktorfolien wurde das Siebdruckverfahren eingesetzt. Dazu war das Herstellen einer druckfähigen Siebdruckpaste notwendig. Diese bestand neben dem Katalysator aus einem kommerziellen Lösungsmittel (Decoflux WD 110 von Zschimmer&Schwarz) und 2-Hydroxyethylcellulose als Bindemittel. Alle Zusatzkomponenten der Paste zersetzen sich rückstandsfrei bei der Kalzinierungstemperatur des Katalysators, damit die Aktivität des Katalysators nicht beeinträchtigt wird. Die spezifischen rheologischen Eigenschaften der Siebdruckpaste sind für eine homogene Beschichtung mittels Siebdruck sehr wichtig.

FT-Katalysator: Co/Re-Al₂O₃



HC-Katalysator: Pt-ZSM-5

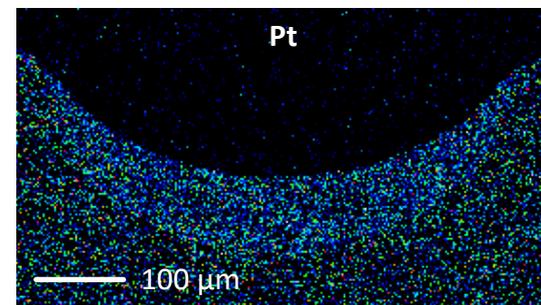
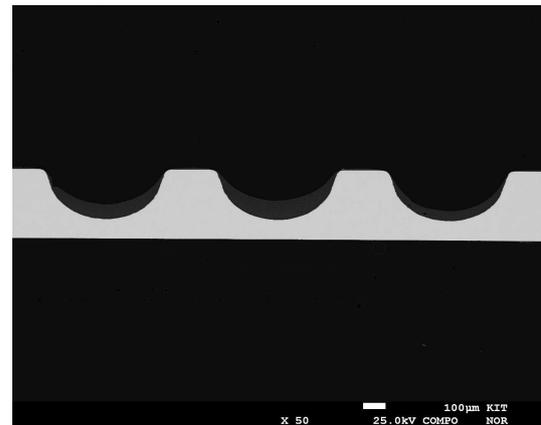
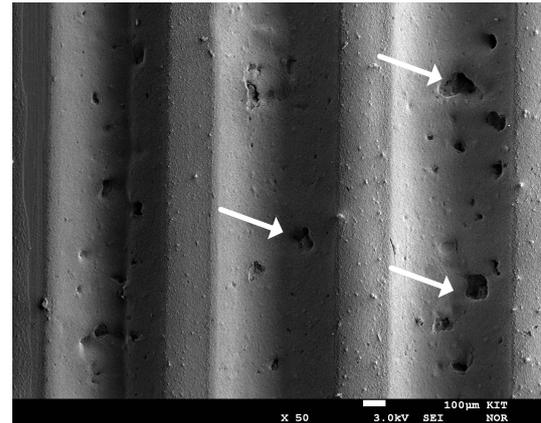


Abb. 4.6: EPMA-Bilder der Oberfläche der kalzinierten Schichten aus FT-Katalysator (Co/Re-Al₂O₃) und HC-Katalysator (Pt-ZSM-5) sowie Querschliffe der beschichteten Reaktorplatten mit dazugehörigen Maps der Elementverteilung von Co und Re (FT-Katalysator) bzw. Pt (HC-Katalysator) aus der EDX-Analyse. Risse oder Blasen in der Beschichtung sind mit Pfeilen markiert.

Die FTS und das HC wurden zur Herstellung von Dieselkraftstoffsubstituenten sowohl in einen Mikrofestbettreaktor als auch in einen mikrostrukturierten Reaktor mit katalytisch aktiver Wandbeschichtung integriert. Es wurden die Einflüsse der Katalysatorkonfiguration und der Reaktionsbedingungen auf den Umsatzgrad und die Selektivitäten des integrierten FT/HC-Prozesses sowie die Eigenschaften des produzierten Kraftstoffs untersucht. Ziel war es, geeignete Konfigurationen und Bedingungen des Prozesses zu bestimmen. Im vorliegenden Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Der erste Teil des Kapitels fokussiert sich auf die Versuche im Mikrofestbettreaktor, wohingegen der zweite Teil die Versuche im mikrostrukturierten Reaktor betrachtet. Der Aufbau der verwendeten Laboranlage und der Reaktoren sowie die Versuchsdurchführung und -auswertung sind in Kapitel 3 beschrieben. Für alle Versuche wurden die selbstsynthetisierten FT- und HC-Katalysatoren aus Kapitel 4 verwendet. Als HC-Katalysator wurde, basierend auf den Ergebnissen der Vorstudie zur Auswahl des HC-Katalysators, Pt-ZSM-5 verwendet, siehe Anhang G.

5.1 Integration von FTS und HC im Mikrofestbettreaktor

Im Mikrofestbettreaktor wurden der FT- und der HC-Katalysator entweder sequentiell oder in einer hybriden Mischung angeordnet. Entsprechende FT-Versuche dienten als Referenz für die integrierten FT/HC-Versuche. Für die Visualisierung der unterschiedlichen Katalysatoranordnungen im Mikrofestbettreaktor siehe Abbildung 3.2.

Die Versuche wurden, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, anhand eines statistischen Versuchsplans durchgeführt, siehe Tabelle 3.2. Die Einflüsse der Reaktionsbedingungen Druck, Temperatur, WHSV und H_2/CO -Verhältnis auf den CO-Umsatzgrad und die Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktionen C_1-C_9 , $C_{10}-C_{20}$ und C_{21+} sowie die Selektivitäten der n-Alkane, Olefine und iso-Alkane wurden untersucht. Der untersuchte Bereich der Reaktionsbedingungen ist Tabelle 3.1 zu entnehmen. Die gezeigten Ergebnisse fokussieren sich auf die definierten Zielgrößen CO-Umsatzgrad, $C_{10}-C_{20}$ -Selektivität, iso-Alkan Selektivität und Olefin Selektivität. Die Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf diese Zielgrößen wurden durch die nach Gleichung 3.12 berechneten Effekte quantifiziert. Dabei wurde die Signifikanz der Effekte, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, durch die Übereinstimmung der Trends der einzelnen Versuchspaare sowie der Auftragung in einem Wahrscheinlichkeitsnetz beurteilt.

Die Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf die Produktivität der FTS und des HC allein sowie der Integration von FTS und HC sind komplex. Deshalb sind zur visuellen Unterstützung der Diskussion der experimentellen Ergebnisse die grundlegenden Zusammenhänge in Abbildung 5.1 als Flussdiagramm dargestellt.

Teile dieses Kapitels basieren auf der Masterarbeit von N. Lochmahr [169] und einer Veröffentlichung der Verfasserin [1].

5.1.1 FT-Referenzversuche

Die FT-Versuche dienten als Referenz für die integrierten FT/HC-Versuche. Es konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den FT-Referenzversuchen mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung beobachtet werden, siehe auch Abbildung 5.2.

Diese Beobachtung bestätigt die Annahme, dass der Mikrofestbettreaktor bei den untersuchten Reaktionsbedingungen isotherm betrieben werden konnte. Die Wärmeabfuhr aus dem Katalysatorbett ist so schnell, dass die unterschiedliche Verdünnung des FT-Katalysators mit Inertmaterial bei den beiden Katalysatoranordnungen keinen Einfluss auf das Temperaturprofil des Katalysatorbetts und damit auf die FTS hat.

Im Folgenden wird deshalb nicht zwischen den FT-Versuchen mit unterschiedlicher Verteilung des FT-Katalysators über das Katalysatorbett unterschieden. Der FT-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung wird als „FT Ref“ bezeichnet, da nur dieser anhand des statistischen Versuchsplans aus Tabelle 3.2 durchgeführt wurde.

Für den FT-Referenzversuch sind die ermittelten Gesamteffekte (Gleichung 3.12) der Reaktionsbedingungen auf die Zielgrößen Tabelle 5.1 zu entnehmen. Die Auftragung der Effekte im Wahrscheinlichkeitsnetz ist in Anhang G in Abbildung G.2 zu finden. Die Zielgrößen der einzelnen Versuchspunkte sind in Anhang G in den Abbildungen G.3 bis G.6, gruppiert nach den Versuchspaaren jeden Faktors, dargestellt.

Die Ergebnisse des FT-Referenzversuchs werden im Folgenden nach Zielgrößen gegliedert diskutiert. Um Wiederholungen zu vermeiden, werden zunächst die in Abbildung 5.1 dargestellten allgemeinen Zusammenhänge bei der FTS erläutert.

Die Reaktionskinetik der FTS wird primär von den Reaktionsbedingungen Druck, Temperatur und H_2/CO -Verhältnis bestimmt.

Die tatsächliche Verweilzeit der Edukte (CO und H_2) im Reaktor bei Reaktionsbedingungen wird hauptsächlich von der WHSV festgelegt. Die Einflüsse von Druck, Temperatur und H_2/CO -Verhältnis sind im Vergleich zum Einfluss der WHSV im Rahmen der Versuche als klein einzustufen. Unter Annahme des idealen Gasgesetzes ergeben sich im untersuchten Bereich der Reaktionsbedingungen folgende Verhältnisse der tatsächlichen Verweilzeiten: $\tau_{20\text{ bar}}/\tau_{30\text{ bar}} = 0,67$, $\tau_{255^\circ\text{C}}/\tau_{225^\circ\text{C}} = 0,94$, $\tau_{12\text{ h}^{-1}}/\tau_{6\text{ h}^{-1}} = 0,5$ und $\tau_{H_2/CO=2,2}/\tau_{H_2/CO=1,7} = 0,89$.

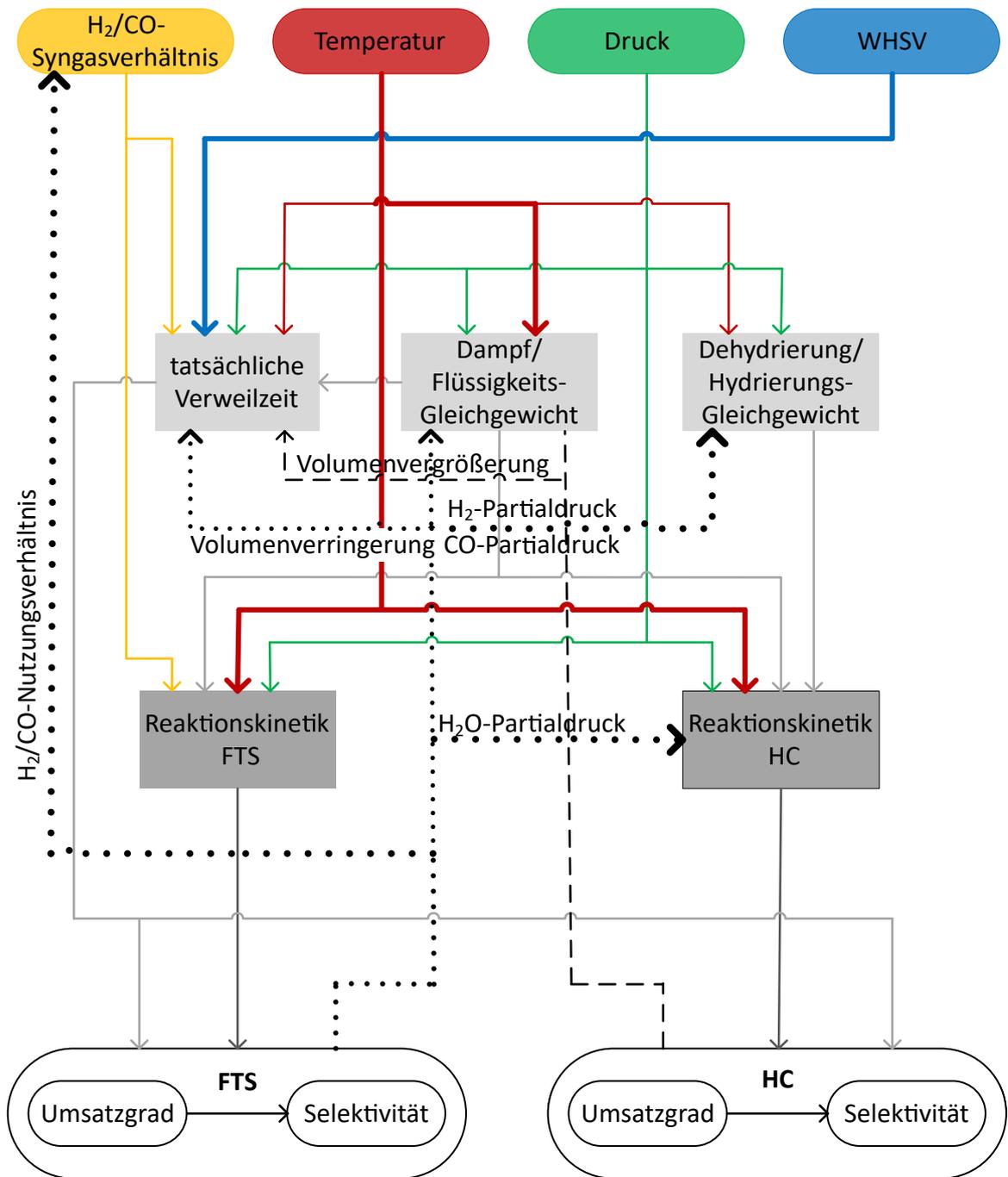


Abb. 5.1: Flussdiagramm zur vereinfachten schematischen Darstellung der Einflüsse der Reaktionsbedingungen Druck, Temperatur, WHSV und H_2/CO -Verhältnis auf die Umsatzgrade und Selektivitäten der FTS und des HC. Neben der tatsächlichen Verweilzeit bei Reaktionsbedingungen und den Reaktionskinetiken spielen auch das Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewicht und das Dehydrierung/Hydrierungs-Gleichgewicht eine Rolle. Insbesondere bei der Integration beider Reaktionen können FTS und HC sich gegenseitig beeinflussen. Die Haupteinflüsse sind durch dickere Linien hervorgehoben. Für die genaue Erklärung des Flussdiagramms siehe Diskussion der experimentellen Ergebnisse.

Das Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewicht bei der FTS wird neben den Reaktionsbedingungen Druck und Temperatur durch den Umsatzgrad und die Selektivitäten der Reaktion bestimmt. Das Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewicht hat nur einen schwachen Einfluss auf

die tatsächliche Verweilzeit, da die Edukte gasförmig vorliegen und das Volumen der während der Reaktion entstehenden Flüssigphase im Vergleich zur Gasphase sehr gering ist ($\dot{V}_g \approx 250 \cdot \dot{V}_f$ bei $X_{CO} = 80\%$). Das Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewicht beeinflusst jedoch die Reaktionskinetik durch die Löslichkeit der Edukte in den bei Reaktionsbedingungen flüssig vorliegenden, langkettigen Kohlenwasserstoffen. Bei der FTS kann davon ausgegangen werden, dass die Poren des FT-Katalysators nach einer kurzen Einlaufzeit der Reaktion teilweise oder vollständig mit Flüssigkeit gefüllt sind [170–172]. Für die Diskussion der Ergebnisse des FT-Referenzversuchs wird ausgehend von der Abschätzung des Weisz-Prater-Kriteriums, siehe Anhang H, angenommen, dass unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen die Diffusion der Edukte in den mit Flüssigkeit gefüllten Katalysatorporen im Vergleich zur Reaktion ausreichend schnell und damit nicht limitierend ist.

Der Umsatzgrad und die Selektivitäten der FTS beeinflussen wechselwirkend bei abweichendem H_2/CO -Nutzungs- und Synthesegasverhältnis das H_2/CO -Verhältnis der Gasphase über die Reaktorlänge, das Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewicht durch das Abreagieren der Edukte und Entstehen der teilweise flüssigen Produkte sowie die tatsächliche Verweilzeit durch die Volumenverringerung während der Reaktion.

CO-Umsatzgrad

Über die Versuchsdauer wurde eine Deaktivierung des FT-Katalysators, welche einer Abnahme des CO-Umsatzgrades bei konstanten Reaktionsbedingungen entspricht, festgestellt. Daher wurden die gemessenen CO-Umsatzgrade der einzelnen Versuchspunkte korrigiert, um zeitunabhängige Effekte der Reaktionsbedingungen auf den CO-Umsatzgrad ermitteln zu können. Das Verfahren zur Korrektur der CO-Umsatzgrade ist in Anhang F ausführlich erläutert.

Die korrigierten CO-Umsatzgrade des FT-Referenzversuchs liegen zwischen 8 % und 59 %, siehe Abbildung 5.4. Die Temperatur und die WHSV haben den größten Einfluss auf den CO-Umsatzgrad, gefolgt vom H_2/CO -Verhältnis und dem Druck, siehe Tabelle 5.1. Die Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf den CO-Umsatzgrad sind im Detail wie folgt zu beschreiben.

Mit steigender Temperatur nimmt der CO-Umsatzgrad zu, da die Reaktionsgeschwindigkeit nach dem Arrhenius Gesetz exponentiell mit der Temperatur zunimmt. Auch die Löslichkeit der Edukte in den bei Reaktionsbedingungen flüssig vorliegenden, langkettigen Kohlenwasserstoffen steigt.

Mit zunehmender WHSV nimmt der CO-Umsatzgrad ab, da eine höhere WHSV einer geringeren Verweilzeit der Reaktanten im Reaktor entspricht und somit die Wahrscheinlichkeit der Adsorption von CO und der Ketteninitiierung sinkt. Der negative Effekt der WHSV auf den CO-Umsatzgrad ist bei höheren Temperaturen ausgeprägter, siehe Abbildung G.5.

Mit höherem H_2/CO -Verhältnis nimmt der CO-Umsatzgrad zu. Der Einfluss des H_2/CO -Verhältnisses auf den CO-Umsatzgrad ist komplex, da dieser vom sogenannten H_2/CO -

Nutzungsverhältnis während der FTS abhängt. Das H_2/CO -Nutzungsverhältnis ist definiert als das Verhältnis der molaren Reaktionsgeschwindigkeiten von H_2 und CO . Für die Synthese unendlich langer gesättigter Kohlenwasserstoffe nähert sich dieses einem Wert von 2 an, siehe Reaktionsgleichung 2.4. Das H_2/CO -Nutzungsverhältnis wird sowohl von den Reaktionsbedingungen als wiederum auch vom CO -Umsatzgrad und den Selektivitäten der FTS beeinflusst. Ein unterstöchiometrisches H_2/CO -Synthesegasverhältnis im Verhältnis zum H_2/CO -Nutzungsverhältnis limitiert den CO -Umsatzgrad. Bei allen Versuchen wurde das H_2/CO -Nutzungsverhältnis auf Basis der mittleren Kettenlänge der entstandenen Kohlenwasserstoffe auf $\geq 2,2$ geschätzt. Die mittlere Kettenlänge (mit Molanteilen der Kohlenwasserstoffe gemittelt) der entstandenen Kohlenwasserstoffe lag bei allen Versuchen zwischen 2,2 und 3,9. Unter der Annahme, dass bei der FTS ausschließlich Alkane entstehen, entspricht dies einem H_2/CO -Nutzungsverhältnis zwischen 2,3 und 2,5. Die ermittelten mittleren Kettenlängen der entstandenen Kohlenwasserstoffe und die daraus abgeleiteten H_2/CO -Nutzungsverhältnisse stehen im Einklang mit der Beobachtung, dass bei den Versuchen ein niedrigeres H_2/CO -Verhältnis zu einem geringeren CO -Umsatzgrad führte. Da die Löslichkeit von CO in flüssigen Kohlenwasserstoffen größer ist als die von H_2 , war das tatsächliche H_2/CO -Verhältnis an der Katalysatoroberfläche möglicherweise noch geringer als das hier angegebene H_2/CO -Verhältnis der Gasphase.

Mit steigendem Druck nimmt der CO -Umsatzgrad zu, da die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Partialdruck bzw. steigender Löslichkeit der Reaktanten in den entstehenden langkettigen Kohlenwasserstoffen zunimmt. Der positive Effekt des Drucks auf den CO -Umsatzgrad ist jedoch im untersuchten Bereich sehr gering, siehe Abbildung G.3.

C₁₀-C₂₀-Selektivität

Die C_{10} - C_{20} -Selektivitäten des FT-Referenzversuchs liegen zwischen 10 % und 33 %, siehe Abbildung 5.4. Die Temperatur und die WHSV haben den größten Einfluss auf die C_{10} - C_{20} -Selektivität, siehe Tabelle 5.1. Die Einflüsse der Temperatur und der WHSV auf die C_{10} - C_{20} -Selektivität sind im Detail wie folgt zu beschreiben.

Mit steigender Temperatur nimmt die C_{10} - C_{20} -Selektivität zu. Die gleichzeitig abnehmende C_1 - C_9 -Selektivität sowie zunehmende C_{21+} -Selektivität lassen auf eine erhöhte Kettenwachstumswahrscheinlichkeit der FTS und ein Verschieben des Produktspektrums zu langkettigen Kohlenwasserstoffen schließen. Theoretisch führt bei konstantem CO -Umsatzgrad eine steigende Temperatur zu einer geringeren Kettenwachstumswahrscheinlichkeit, da die Desorption der Zwischenprodukte von der Katalysatoroberfläche begünstigt wird [34, 55]. Allerdings bedingt eine steigende Temperatur einen höheren CO -Umsatzgrad. Ein höherer CO -Umsatzgrad begünstigt die Readsorption der entstehenden Olefine, was zu sekundärem Kettenwachstum führt. Weiterhin sinkt mit zunehmendem CO -Umsatzgrad das H_2/CO -Verhältnis im Reaktor, da bei den untersuchten Bedingungen das H_2/CO -Nutzungsverhältnis größer als das H_2/CO -Synthesegasverhältnis ist, siehe Diskussion des Einflusses des H_2/CO -Verhältnisses auf den CO -Umsatzgrad. Bei

niedrigerem H_2/CO -Verhältnis steigt die Konzentration von adsorbiertem CO an der Katalysatoroberfläche relativ zu H_2 , was ebenfalls die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit erhöht. Der positive Effekt der Temperatur auf die C_{10} - C_{20} -Selektivität zeigt, dass bei den Versuchen der indirekte Einfluss des CO-Umsatzgrades auf die C_{10} - C_{20} -Selektivität überwiegt.

Mit zunehmender WHSV nimmt die C_{10} - C_{20} -Selektivität ab, während gleichzeitig die C_1 - C_9 -Selektivität zunimmt und die C_{21+} -Selektivität abnimmt. Die geringere Kettenwachstumswahrscheinlichkeit mit zunehmender WHSV ist zum einen mit der entsprechend abnehmenden Verweilzeit der Reaktanten im Reaktor zu erklären. Zum anderen spielt auch der geringere CO-Umsatzgrad bei zunehmender WHSV und das resultierende höhere H_2/CO -Verhältnis im Reaktor eine Rolle, wodurch die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit wiederum sinkt. Für den Zusammenhang zwischen CO-Umsatzgrad, H_2/CO -Verhältnis im Reaktor und Kettenwachstumswahrscheinlichkeit, siehe Diskussion des Temperatureinflusses auf die C_{10} - C_{20} -Selektivität.

Die Effekte des Drucks und des H_2/CO -Verhältnisses sind nicht signifikant, siehe Abbildungen G.2, G.3 und G.6. Der Einfluss des H_2/CO -Verhältnisses auf die C_{10} - C_{20} -Selektivität ist wie der Einfluss auf den CO-Umsatzgrad komplex. Theoretisch verstärkt ein hohes H_2/CO -Verhältnis die Triebkraft der Hydrierung und führt zu einer geringeren Kettenwachstumswahrscheinlichkeit [34, 55]. Allerdings bedingt ein hohes H_2/CO -Verhältnis bei den untersuchten Bedingungen einen höheren CO-Umsatzgrad, wodurch das H_2/CO -Verhältnis über den Reaktor stärker abnimmt, was konträr zu einer höheren Kettenwachstumswahrscheinlichkeit führt. Der nicht signifikante Effekt des H_2/CO -Verhältnisses auf die C_{10} - C_{20} -Selektivität zeigt, dass sich bei den Versuchen die entgegengesetzten Einflüsse aufheben.

Iso-Alkan Selektivität

Die iso-Alkan Selektivitäten des FT-Referenzversuchs sind sehr niedrig und liegen zwischen 1 % und 5 %, siehe Abbildung 5.4. Die Einflüsse der Reaktionsbedingungen Druck, Temperatur, WHSV und H_2/CO -Verhältnis auf die iso-Alkan Selektivität sind sehr gering, siehe Tabelle 5.1. Die Effekte sind als nicht signifikant einzustufen, siehe Abbildung G.2. Die iso-Alkan Selektivität der FTS ist demnach eine intrinsische Charakteristik des Katalysators und des zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus und weitestgehend unabhängig von den Reaktionsbedingungen.

Olefin Selektivität

Die Olefin Selektivitäten des FT-Referenzversuchs liegen zwischen 20 % und 34 %, siehe Abbildung 5.4. Die Temperatur hat den größten Einfluss auf die Olefin Selektivität, siehe Tabelle 5.1.

Mit steigender Temperatur nimmt die Olefin Selektivität ab. Theoretisch führt bei konstantem CO-Umsatzgrad eine steigende Temperatur zu einer höheren Olefin Selektivität, da die Dehydrierung begünstigt wird [34, 55]. Allerdings bedingt eine steigende Tem-

peratur einen höheren CO-Umsatzgrad, was die Readsorption der gebildeten Olefine begünstigt. Der positive Effekt der Temperatur auf die Olefin Selektivität zeigt, dass bei den Versuchen der indirekte Einfluss des CO-Umsatzgrades überwiegt. Dies stimmt mit der Beobachtung einer erhöhten Kettenwachstumswahrscheinlichkeit der FTS bei höheren Temperaturen überein.

Die Effekte des Drucks, der WHSV und des H_2/CO -Verhältnisses sind nicht signifikant, siehe Abbildungen G.2, G.3, G.5 und G.6.

Einfluss des CO-Umsatzgrades auf die Selektivitäten

Die beobachteten Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf die Selektivitäten des FT-Referenzversuchs verdeutlichen, dass sich der von den Reaktionsbedingungen abhängige CO-Umsatzgrad indirekt maßgeblich auf die Selektivitäten der FTS auswirkt. Der ermittelte Umsatzgrad am Ausgang des Integralreaktors bestimmt die Konzentrationsverläufe der an der Reaktion beteiligten Spezies über der Reaktorlänge bzw. der Schüttungslänge des FT-Katalysators und damit die lokalen Partialdruckverhältnisse. Um den Einfluss des CO-Umsatzgrades auf die Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktionen C_1 - C_9 , C_{10} - C_{20} und C_{21+} und die Selektivitäten der iso-Alkane, Olefine und n-Alkane näher zu untersuchen, sind für alle Versuchspunkte des FT-Referenzversuchs in Abbildung 5.2 die Selektivitäten über dem gemessenen (nicht korrigierten) CO-Umsatzgrad aufgetragen. Die Reaktionstemperatur der einzelnen Versuchspunkte ist dabei durch die Graustufe der Symbole angegeben.

Mit steigendem CO-Umsatzgrad nimmt die C_1 - C_9 -Selektivität ab, wohingegen die C_{10} - C_{20} - und C_{21+} -Selektivitäten zunehmen. Im Bereich kleiner CO-Umsatzgrade bis 30 % scheint die Umsatzgradabhängigkeit der C_1 - C_9 -, C_{10} - C_{20} - und C_{21+} -Selektivitäten ausgeprägter zu sein. Im Bereich großer CO-Umsatzgrade über 30 % scheint sich die Umsatzgradabhängigkeit der Selektivitäten abzuschwächen.

Die grundsätzlich sehr geringe iso-Alkan Selektivität scheint unabhängig vom CO-Umsatzgrad zu sein. Die Olefin Selektivität nimmt mit steigendem CO-Umsatzgrad ab, infolgedessen die n-Alkan Selektivität zunimmt.

Zu betonen ist, dass die Abhängigkeit der C_1 - C_9 -, C_{10} - C_{20} -, C_{21+} - und Olefin Selektivitäten vom CO-Umsatzgrad auch deutlich beim Vergleich von Versuchspunkten mit derselben Reaktionstemperatur zu erkennen ist, obwohl Versuchspunkte mit niedrigen CO-Umsatzgraden eher einer niedrigen Reaktionstemperatur zuzuordnen sind und umgekehrt.

Diese Beobachtung untermauert die Diskussion der Einflüsse der Reaktionsbedingungen, insbesondere der Temperatur und der WHSV, auf die C_{10} - C_{20} -Selektivität und Olefin Selektivität. Die Selektivitäten der FTS werden nicht nur direkt durch die Reaktionsbedingungen beeinflusst, sondern auch maßgeblich indirekt durch den von den Reaktionsbedingungen abhängigen CO-Umsatzgrad.

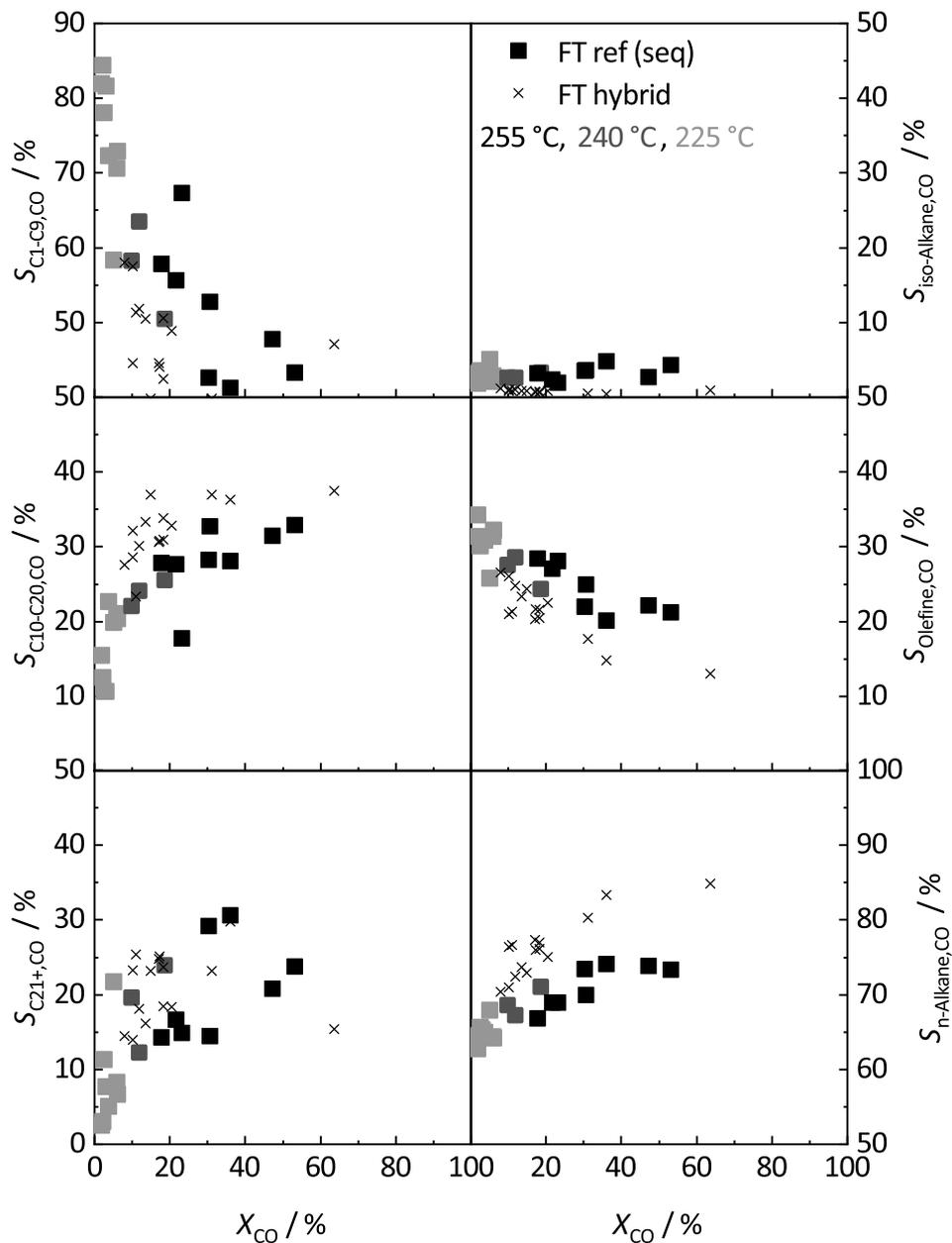


Abb. 5.2: Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe der Fraktionen C₁-C₉, C₁₀-C₂₀ und C₂₁₊ sowie Selektivitäten der iso-Alkane, Olefine und n-Alkane über dem CO-Umsatzgrad für den FT-Referenzversuch (sequentielle Katalysatoranordnung). Die Selektivitäten sind über dem gemessenen (nicht korrigierten) CO-Umsatzgrad aufgetragen. Die Versuchsdaten aus dem FT-Versuch mit hybrider Anordnung sind zum Vergleich aufgetragen.

Das Phänomen der Umsatzgradabhängigkeit der Selektivitäten wird in der Literatur überwiegend auf die inhibierende Wirkung des bei der FTS als Nebenprodukt entstehenden Wassers auf die sekundäre Hydrierung von primären α -Olefinen zurückgeführt [76, 163, 173, 174]. Dadurch stehen die Olefine für die wiederholte Insertion in die Kohlenwasserstoffketten und somit für das Kettenwachstum nicht mehr zur Verfügung. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die gemessenen Selektivitäten, die auch vom zeitabhängigen CO-Umsatzgrad beeinflusst werden, aufgrund der Komplexität der Wech-

selwirkungen nicht wie der CO-Umsatzgrad korrigiert und damit von den Effekten der Deaktivierung des FT-Katalysators entkoppelt werden konnten.

5.1.2 Integrierte FT/HC-Versuche

Die Ergebnisse der integrierten FT/HC-Versuche werden im Folgenden analog zum FT-Referenzversuch diskutiert. Um Wiederholungen zu vermeiden, werden zunächst die in Abbildung 5.1 dargestellten allgemeinen Zusammenhänge beim HC, insbesondere in Kombination mit der FTS, erläutert.

Bei der Integration von FTS und HC überlagern sich die individuellen Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf die FTS und das HC. Die Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf beide Reaktionen können gleich oder gegenläufig sein. Im ersten Fall verstärken sich die Einflüsse gegenseitig. Im zweiten Fall können sich die Einflüsse entweder gegenseitig aufheben oder ein Einfluss überwiegt deutlich den anderen. Im Folgenden werden zunächst die Zusammenhänge beim HC erläutert und anschließend wird auf die Zusammenhänge bei der Integration von FTS und HC eingegangen.

Wie bei der FTS wird die Reaktionskinetik des HC primär von den Reaktionsbedingungen Druck und Temperatur bestimmt. Die tatsächliche Verweilzeit der Edukte (Kohlenwasserstoffe und H_2) wird neben dem Druck und der Temperatur hauptsächlich von der WHSV festgelegt.

Das Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewicht beim HC wird neben den Reaktionsbedingungen Druck und Temperatur durch den Umsatzgrad und die Selektivitäten der Reaktion bestimmt. Das Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewicht hat im Gegensatz zur FTS einen stärkeren Einfluss auf die tatsächliche Verweilzeit und die Reaktionskinetik, da die Edukte bei Reaktionsbedingungen teilweise flüssig vorliegen.

Zusätzlich zum Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewicht spielt beim HC im Gegensatz zur FTS das Dehydrierung/Hydrierungs-Gleichgewicht eine Rolle. Das Dehydrierung/Hydrierungs-Gleichgewicht wird hauptsächlich von den Reaktionsbedingungen Druck und Temperatur festgelegt. Der Einfluss des H_2 -Umsatzgrades des HC ist im Vergleich als gering einzustufen, da der H_2 -Umsatzgrad im Rahmen der Versuche gering ist. Auch das Dehydrierung/Hydrierungs-Gleichgewicht beeinflusst die Reaktionskinetik. Die Auswirkung des Dampf/Flüssigkeits- und Dehydrierung/Hydrierungs-Gleichgewichts auf das Hydrocracken von FT-Wachs wurde bereits in Kapitel 2.5 diskutiert.

Der Umsatzgrad und die Selektivitäten des HC beeinflussen wechselwirkend wiederum durch Abreagieren der Edukte und Entstehen der Produkte das Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewicht sowie durch Volumenvergrößerung während der Reaktion die tatsächliche Verweilzeit.

Bei der Integration von FTS und HC beeinflussen aber auch der Umsatzgrad und die Selektivitäten der FTS das HC. Auf folgende zwei Aspekte sei näher eingegangen.

Je höher der Umsatzgrad der FTS ist, desto geringer wird der H_2 - und CO -Partialdruck und desto größer wird der H_2O -Partialdruck über die Schüttungslänge des HC-Katalysators. Dadurch wird das Dehydrierung/Hydrierungs-Gleichgewicht und die Reaktionskinetik des HC beeinflusst.

Zusätzlich verschiebt der Umsatzgrad und die Selektivitäten der FTS auch das Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewicht. Mit zunehmendem Umsatzgrad der FTS und höherer Kettenwachstumswahrscheinlichkeit wird das Volumen der Flüssigphase größer. Die Flüssigphase enthält mit zunehmendem Umsatzgrad mehr mittelkettige Kohlenwasserstoffe, da das H_2 /Wachs-Verhältnis abnimmt. Die Auswirkungen von H_2 , CO , H_2O sowie des H_2 /Wachs-Verhältnisses auf das Hydrocracken von FT-Wachs wurde bereits in Kapitel 2.5 ausführlich erklärt.

Die beobachteten und im Folgenden diskutierten Unterschiede zwischen den integrierten FT/HC-Versuchen liegen in der Natur der Katalysatoranordnungen begründet. Bei der Integration beider Reaktionen mit sequentieller Katalysatoranordnung laufen die Reaktionen hintereinander ab, wohingegen die Reaktionen mit hybrider Anordnung parallel ablaufen. Unter der Annahme gleicher Umsatzgrade und Selektivitäten der FTS und des HC bei beiden Katalysatoranordnungen nähern sich die Konzentrationen der Edukte und Produkte am Reaktorausgang an, aber die Konzentrationsverläufe über die Reaktorlänge sind verschieden. Im Allgemeinen ist der über die Schüttungslänge des HC-Katalysators gemittelte CO - und H_2 -Partialdruck bei der hybriden Katalysatoranordnung im Vergleich zur sequentiellen Anordnung höher, wohingegen der H_2O -Partialdruck geringer ist. Das über die Schüttungslänge des HC-Katalysators gemittelte Dampf/Flüssigkeits-Verhältnis ist bei der hybriden Katalysatoranordnung größer als bei der sequentiellen Anordnung. Zur visuellen Veranschaulichung der unterschiedlichen Konzentrationsverläufe über die Reaktorlänge bzw. über die Schüttungslänge des HC-Katalysators beim integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung, siehe Abbildung 5.3.

Sequentielle Katalysatoranordnung

Für den integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung sind die ermittelten Gesamteffekte (Gleichung 3.12) der Reaktionsbedingungen auf die definierten Zielgrößen Tabelle 5.1 zu entnehmen. Die Auftragung der Effekte im Wahrscheinlichkeitsnetz ist in Anhang G in Abbildung G.7 zu finden. Die Zielgrößen der einzelnen Versuchspunkte sind in Anhang G in den Abbildungen G.8 bis G.11, gruppiert nach den Versuchspaaren jeden Faktors, dargestellt.

Die Ergebnisse des integrierten FT/HC-Versuchs mit sequentieller Katalysatoranordnung werden im Folgenden gegliedert nach Zielgrößen diskutiert.

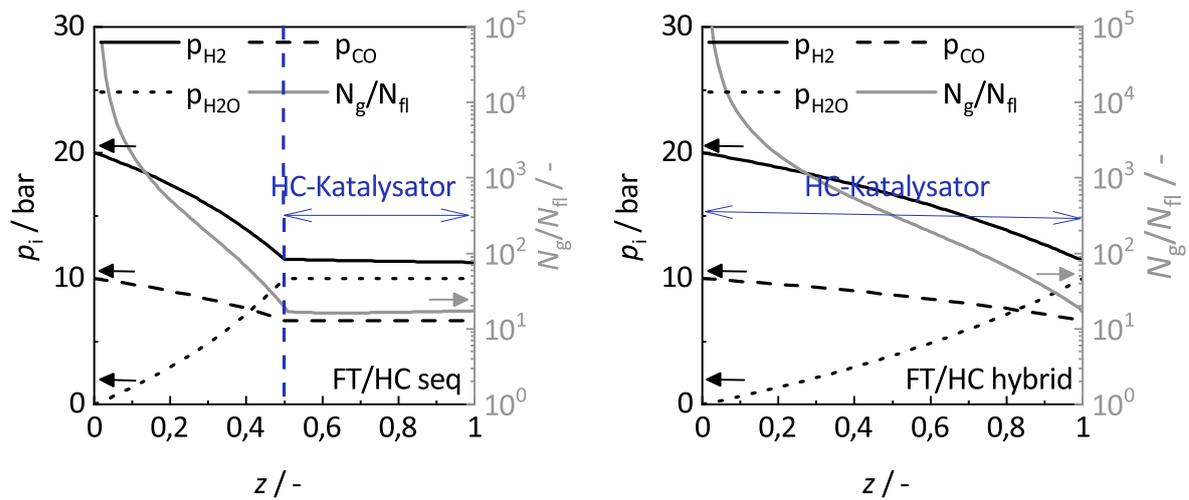


Abb. 5.3: Exemplarische Verläufe der Partialdrücke von H_2 , CO und H_2O sowie des molaren Dampf/Flüssigkeits-Verhältnisses über die Reaktorlänge/Schüttungslänge des HC-Katalysators für die integrierten FT/HC-Versuche mit sequentieller (links) und hybrider (rechts) Katalysatoranordnung. Der CO -Umsatzgrad beider Versuche beträgt 60 %. Simulation bei folgenden Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 245$ °C, molares H_2/CO -Synthesegasverhältnis = 2, $\frac{m_{kat,HC}}{m_{kat,FTS}} = 1$.

CO-Umsatzgrad

Der CO -Umsatzgrad des integrierten FT/HC-Versuchs mit sequentieller Katalysatoranordnung wird primär von der FTS festgelegt. Die Einflüsse der Reaktionsbedingungen Druck, Temperatur, WHSV und H_2/CO -Verhältnis auf den CO -Umsatzgrad, siehe Tabelle 5.1, entsprechen denen des FT-Referenzversuchs (siehe Kapitel 5.1.1).

C_{10} - C_{20} -Selektivität

Die Temperatur hat den größten Einfluss auf die C_{10} - C_{20} -Selektivität, gefolgt von der WHSV, siehe Tabelle 5.1. Die Einflüsse der Temperatur und der WHSV sind im Detail wie folgt zu beschreiben.

Mit steigender Temperatur nimmt die C_{10} - C_{20} -Selektivität zu, wobei gleichzeitig die C_{21+} -Selektivität abnimmt und bei den meisten Versuchspunkten die C_1 - C_9 -Selektivität zunimmt. Der positive Effekt der Temperatur auf die C_1 - C_9 -Selektivität ist jedoch im untersuchten Bereich gering und dessen Signifikanz kritisch zu bewerten, siehe Abbildungen G.7 und G.9. Die Effekte der Temperatur auf die C_{10} - C_{20} - und C_{21+} -Selektivitäten sind jedoch signifikant. Eine steigende Temperatur führt aus mehreren Gründen zu einer erhöhten Crackwahrscheinlichkeit der langkettigen Kohlenwasserstoffe der Wachsfraktion, die in der FTS gebildet wurden. Erstens nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit des HC nach dem Arrhenius Gesetz exponentiell mit der Temperatur zu. Zweitens verschiebt sich das Dehydrierung/Hydrierungs-Gleichgewicht mit steigender Temperatur auf die Seite der Olefine, wodurch wiederum die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt wird. Drittens verdampfen mit steigender Temperatur mehr Kohlenwasserstoffe längerer Kettenlänge, wodurch das Volumen der Flüssigphase ab- bzw. die tatsächliche Verweilzeit

der Flüssigphase im Reaktor zunimmt sowie der Gehalt an kurz- und mittelkettigen Kohlenwasserstoffen in der Flüssigphase sinkt. Dadurch werden die langkettigen Kohlenwasserstoffe selektiver gecrackt. Unter der Annahme eines konstanten Umsatzgrades und konstanter Selektivitäten der FTS führt theoretisch eine steigende Temperatur durch die erhöhte Crackwahrscheinlichkeit zu einer Abnahme der C_{21+} -Selektivität und einer Zunahme der C_{10} - C_{20} -Selektivität und gegebenenfalls der C_1 - C_9 -Selektivität. Beim integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung zeigen der negative Temperatureffekt auf die C_{21+} -Selektivität sowie die positiven Temperatureffekte auf die C_{10} - C_{20} -Selektivität und die C_1 - C_9 -Selektivität, dass der Einfluss der Temperatur auf das HC den teilweise gegenläufigen Einfluss auf die FTS (siehe Kapitel 5.1.1) überwiegt. Der mit steigender Temperatur zunehmende Umsatzgrad der FTS verstärkt durch den Einfluss auf das Dehydrierung/Hydrierungs-Gleichgewicht und die Reaktionskinetik zusätzlich die erhöhte Crackwahrscheinlichkeit. An dieser Stelle sei noch anzumerken, dass die bei den meisten Versuchen mit steigender Temperatur zunehmende C_1 - C_9 -Selektivität darauf hindeutet, dass beim HC vermehrt kurzkettige Kohlenwasserstoffe entweder durch mehrfaches Cracken langkettiger Kohlenwasserstoffe oder durch Cracken von Kohlenwasserstoffen der Mitteldestillatfraktion entstehen. Die gleichzeitig mit steigender Temperatur zunehmende C_{10} - C_{20} -Selektivität zeigt jedoch, dass immer noch mehr Kohlenwasserstoffe der Mitteldestillatfraktion durch Cracken langkettiger Kohlenwasserstoffe entstehen als in kurzkettige Kohlenwasserstoffe gecrackt werden.

Mit zunehmender WHSV nimmt die C_{10} - C_{20} -Selektivität ab, wobei gleichzeitig die C_{21+} -Selektivität abnimmt und die C_1 - C_9 -Selektivität zunimmt. Der negative Effekt der WHSV auf die C_{10} - C_{20} -Selektivität ist jedoch im untersuchten Bereich gering und als nicht signifikant einzustufen, siehe Abbildungen G.7 und G.10. Die Effekte der WHSV auf die C_1 - C_9 - und C_{21+} -Selektivitäten sind jedoch signifikant. Eine zunehmende WHSV führt zu einer erniedrigten Crackwahrscheinlichkeit der langkettigen Kohlenwasserstoffe der Wachsfraktion, die in der FTS gebildet wurden, da die Verweilzeit der Kohlenwasserstoffe über dem HC-Katalysator abnimmt. Unter der Annahme eines konstanten Umsatzgrades und konstanter Selektivitäten der FTS führt theoretisch eine zunehmende WHSV durch die erniedrigte Crackwahrscheinlichkeit zu einer Zunahme der C_{21+} -Selektivität und einer Abnahme der C_{10} - C_{20} -Selektivität und gegebenenfalls der C_1 - C_9 -Selektivität. Beim integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung zeigen die negativen Effekte der WHSV auf die C_{21+} -Selektivität und die C_{10} - C_{20} -Selektivität sowie der positive Effekt der WHSV auf die C_1 - C_9 -Selektivität, dass der Einfluss der WHSV auf das HC dem teilweise gegenläufigen Einfluss auf die FTS (siehe Kapitel 5.1.1) unterlag. Der mit zunehmender WHSV abnehmende Umsatzgrad der FTS verstärkt durch den Einfluss auf das Dehydrierung/Hydrierungs-Gleichgewicht und die Reaktionskinetik zusätzlich die erniedrigte Crackwahrscheinlichkeit.

Die Effekte des Drucks und des H_2/CO -Verhältnisses sind analog zum FT-Referenzversuch nicht signifikant, siehe Abbildungen G.7, G.8 und G.11.

Iso-Alkan Selektivität

Die Temperatur hat den größten Einfluss auf die iso-Alkan Selektivität, gefolgt von der WHSV, siehe Tabelle 5.1. Mit steigender Temperatur und abnehmender WHSV nimmt die iso-Alkan Selektivität zu. Der positive Effekt der Temperatur und der negative Effekt der WHSV auf die iso-Alkan Selektivität sind jedoch im untersuchten Bereich gering und deren Signifikanz kritisch zu bewerten, siehe Abbildungen G.7, G.9 und G.10.

Eine steigende Temperatur und eine abnehmende WHSV führen zu einer erhöhten Crackwahrscheinlichkeit, siehe Diskussion des Einflusses der beiden Reaktionsbedingungen auf die C₁₀-C₂₀-Selektivität. Da nach dem HC-Mechanismus das Cracken stets durch Isomerisieren begleitet wird, bedingt eine höhere Crackwahrscheinlichkeit auch eine höhere Isomerisierungswahrscheinlichkeit der linearen Kohlenwasserstoffe, die in der FTS gebildet wurden.

Die Effekte des Drucks und des H₂/CO-Verhältnisses auf die iso-Alkan Selektivität sind analog zum FT-Referenzversuch (siehe Kapitel 5.1.1) nicht signifikant, siehe Abbildungen G.7, G.8 und G.11.

Olefin Selektivität

Die Effekte des Drucks, der Temperatur, der WHSV und des H₂/CO-Verhältnisses auf die Olefin Selektivität sind nicht signifikant, siehe Abbildung G.7 und G.8 bis G.11.

Im Gegensatz zum FT-Referenzversuch (siehe Kapitel 5.1.1) hat beim integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung die Temperatur keinen Einfluss auf die Olefin Selektivität. Theoretisch verschiebt sich mit steigender Temperatur das Dehydrierung/Hydrierungs-Gleichgewicht auf die Seite der Olefine [34, 55]. Allerdings kann das grundsätzlich hohe H₂/Kohlenwasserstoff-Verhältnis im Reaktor dazu führen, dass die Hydrierung sehr schnell ist und die Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf das Dehydrierung/Hydrierungs-Gleichgewicht dem Einfluss des H₂/Kohlenwasserstoff-Verhältnisses unterliegen. Zudem führt eine schnelle Hydrierung dazu, dass (fast) alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus der FTS hydriert werden und der Temperatureinfluss auf die Olefin Selektivität der FTS keine Rolle mehr spielt. Beim integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung zeigt der nicht vorhandene Temperatureffekt auf die Olefin Selektivität, dass sich die Dehydrierung/Hydrierungs-Schritte im Gleichgewicht befinden und innerhalb des gesamten Reaktionsmechanismus nicht geschwindigkeitsbestimmend sind. Es findet also vorwiegend ideales Hydrocracken statt.

Tab. 5.1: Effekte der Faktoren Druck, Temperatur, WHSV und H₂/CO-Verhältnis auf die Zielgrößen CO-Umsatzgrad sowie die Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktionen C₁-C₉, C₁₀-C₂₀, C₂₁₊ und der iso-Alkane, Olefine, n-Alkane. Darstellung für den FT-Referenzversuch (1), die integrierten FT/HC-Versuche im Mikrofestbettreaktor mit sequentieller (2) und hybrider (3) Katalysatoranordnung sowie den integrierten Versuch im mikrostrukturierten Reaktor (4). Der Betrag eines Effektes ist ein Maß dafür, wie stark ein Faktor eine Zielgröße beeinflusst. Im Falle eines positiven Effektes sind Faktor und Zielwert positiv korreliert. Im Falle eines negativen Effektes sind diese negativ korreliert. Für die Berechnung der Effekte siehe Gleichung 3.12. Die signifikanten Effekte sind schwarz hervorgehoben. Die im Wahrscheinlichkeitsnetz als signifikant identifizierten Effekte sind fett hervorgehoben.

	Druck				Temperatur				WHSV			H ₂ /CO-Verhältnis		
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	1	2	3
X _{CO} * / %	0,6	3,5	4,8	7,5	28,0	33,5	35,8	49,0	-10,8	-16,5	-18,7	5,6	8,0	9,5
S _{C1-C9} / %	4,9	-4,6	-0,9	-20,4	-25,1	2,5	-7,8	-2,9	10,9	8,7	10,6	2,7	1,9	-1,9
S _{C10-C20} / %	-1,6	2,7	-0,4	9,6	12,1	9,4	6,1	11,4	-5,0	-3,1	-6,0	-1,3	1,3	2,4
S _{C21+} / %	-3,3	1,9	1,3	10,8	13,0	-11,9	1,6	-8,5	-5,9	-5,6	-4,6	-1,4	-3,1	-0,4
S _{iso-Alkane} / %	-1,4	0,3	0,7	0,1	0,6	2,0	3,9	1,0	-0,5	-1,1	-3,6	-0,4	-0,7	1,7
S _{Olefine} / %	1,8	-1,1	0,9	-3,8	-7,0	0,0	-7,6	-1,5	2,3	1,6	0,6	0,3	-0,8	-1,0
S _{n-Alkane} / %	-0,5	0,8	-1,6	3,7	6,3	-2,1	3,7	0,5	-1,7	-0,4	3,0	0,3	1,5	-0,7

* korrigierter CO-Umsatzgrad. Für die Korrektur des CO-Umsatzgrades siehe Anhang F.

1: FT Ref

2: FT/HC sequentiell (Mikrofestbettreaktor)

3: FT/HC hybrid (Mikrofestbettreaktor)

4: FT/HC sequentiell (mikrostrukturierter Reaktor)

Hybride Katalysatoranordnung

Für den integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung sind die ermittelten Gesamteffekte (Gleichung 3.12) der Reaktionsbedingungen auf die definierten Zielgrößen Tabelle 5.1 zu entnehmen. Die Auftragung der Effekte im Wahrscheinlichkeitsnetz ist in Anhang G in Abbildung G.12 zu finden. Die Zielgrößen der einzelnen Versuchspunkte sind in Anhang G in den Abbildungen G.13 bis G.16, gruppiert nach den Versuchspaaren jeden Faktors, dargestellt.

Die Ergebnisse des integrierten FT/HC-Versuchs mit hybrider Katalysatoranordnung werden im Folgenden gegliedert nach Zielgrößen diskutiert.

CO-Umsatzgrad

Der CO-Umsatzgrad des integrierten FT/HC-Versuchs mit hybrider Katalysatoranordnung wird auch wie beim integrierten Versuch mit sequentieller Anordnung primär von der FTS festgelegt. Die Einflüsse der Reaktionsbedingungen Druck, Temperatur, WHSV und H_2/CO -Verhältnis auf den CO-Umsatzgrad, siehe Tabelle 5.1, sind analog zum FT-Referenzversuch (siehe Kapitel 5.1.1).

C₁₀-C₂₀-Selektivität

Die WHSV und die Temperatur haben den größten Einfluss auf die C₁₀-C₂₀-Selektivität, siehe Tabelle 5.1. Die Einflüsse der Temperatur und der WHSV sind im Detail wie folgt zu beschreiben.

Mit steigender Temperatur nimmt die C₁₀-C₂₀-Selektivität zu, wobei gleichzeitig bei den meisten Versuchspunkten die C₂₁₊-Selektivität zunimmt und die C₁-C₉-Selektivität abnimmt. Der positive Effekt der Temperatur auf die C₂₁₊-Selektivität ist jedoch im untersuchten Bereich gering und dessen Signifikanz kritisch zu bewerten, siehe Abbildungen G.12 und G.14. Die Effekte der Temperatur auf die C₁-C₉- und C₁₀-C₂₀-Selektivitäten sind jedoch signifikant. Eine steigende Temperatur führt zu einer erhöhten Crackwahrscheinlichkeit der langkettigen Kohlenwasserstoffe der Wachsfraktion, die in der FTS gebildet wurden. Die Gründe hierfür wurden ausführlich in der Diskussion des Temperatureinflusses auf die Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktionen beim integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung auf Seite 77 dargelegt. Beim integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung zeigen der negative Temperatureffekt auf die C₁-C₉-Selektivität sowie die positiven Temperatureffekte auf die C₁₀-C₂₀-Selektivität und C₂₁₊-Selektivität, dass der Einfluss der Temperatur auf das HC den teilweise gegenläufigen Einfluss auf die FTS (siehe Kapitel 5.1.1) abschwächt, aber im Gegensatz zum integrierten Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung nicht überwiegt. Der Einfluss des HC wird beim integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung gegenüber dem integrierten Versuch mit sequentieller Anordnung offenbar dadurch verringert, dass die Kohlenwasserstoffe, die in der FTS gebildet wurden, nur teilweise in Kontakt mit dem HC-Katalysator kommen.

Mit zunehmender WHSV nimmt die C₁₀-C₂₀-Selektivität ab, wobei gleichzeitig die C₂₁₊-Selektivität abnimmt und die C₁-C₉-Selektivität zunimmt. Eine zunehmende WHSV führt zu einer niedrigeren Crackwahrscheinlichkeit der langkettigen Kohlenwasserstoffe der Wachsfraktion, die in der FTS gebildet wurden, aus den gleichen Gründen wie beim integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung, siehe Seite 78. Beim integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung zeigen die negativen Effekte der WHSV auf die C₂₁₊-Selektivität und die C₁₀-C₂₀-Selektivität sowie der positive Effekt der WHSV auf die C₁-C₉-Selektivität, dass der Einfluss der WHSV auf das HC dem teilweise gegenläufigen Einfluss auf die FTS (siehe Kapitel 5.1.1) unterlag. Im Vergleich zum integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung hat zwar beim integrierten Versuch mit hybrider Anordnung die WHSV einen eindeutigen Effekt auf die C₁₀-C₂₀-Selektivität, jedoch ist der Einfluss des HC noch geringer. Grund hierfür ist in analoger Weise zum Temperatureinfluss auf die Kohlenwasserstoffselektivitäten, dass nicht alle Kohlenwasserstoffe, die in der FTS gebildet wurden, in Kontakt mit dem gesamten HC-Katalysator kommen.

Die Effekte des Drucks und des H₂/CO-Verhältnisses sind analog zum FT-Referenzversuch (siehe Kapitel 5.1.1) und zum integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung nicht signifikant, siehe Abbildungen G.12, G.13 und G.16.

Iso-Alkan Selektivität

Die WHSV und die Temperatur haben den größten Einfluss auf die iso-Alkan Selektivität, siehe Tabelle 5.1. Beim integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung sind der positive Effekte der Temperatur und der negative Effekt der WHSV auf die iso-Alkan Selektivität, wie beim integrierten Versuch mit sequentieller Anordnung, auf die mit der erhöhten Crackwahrscheinlichkeit einhergehenden Isomerisierungswahrscheinlichkeit zurückzuführen.

Die Effekte des Drucks und des H₂/CO-Verhältnisses sind analog zum FT-Referenzversuch (siehe Kapitel 5.1.1) und zum integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung nicht signifikant, siehe Abbildungen G.12, G.13 und G.16.

Olefin Selektivität

Die Temperatur hat den größten Einfluss auf die Olefin Selektivität, siehe Tabelle 5.1. Mit steigender Temperatur nimmt die Olefin Selektivität ab. Theoretisch verschiebt sich mit steigender Temperatur das Dehydrierung/Hydrierungs-Gleichgewicht auf die Seite der Olefine [34, 55]. Beim integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung zeigt der negative Temperatureffekt auf die Olefin Selektivität, dass der gegenläufige Einfluss der Temperatur auf die FTS (siehe Kapitel 5.1.1) überwiegt. Beim integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung hat im Gegensatz zum integrierten Versuch mit sequentieller Anordnung die Temperatur einen Einfluss auf die Olefin Selektivität. Trotz des hohen H₂/Kohlenwasserstoff-Verhältnisses im Reaktor kann der durchschnittlich höhere CO-Partialdruck über dem HC-Katalysator dazu führen, dass

die Hydrierung gehemmt ist, nicht alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus der FTS hydriert werden und somit der Einfluss der Temperatur auf die Olefin Selektivität der FTS überwiegt. Die eingeschränkte Verfügbarkeit des HC-Katalysators für alle Kohlenwasserstoffe, die in der FTS gebildet wurden, und der mit steigender Temperatur zunehmende Umsatzgrad der FTS verstärken nochmals die abnehmende Olefin Selektivität. Beim integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung zeigt der negative Temperatureffekt auf die Olefin Selektivität, dass sich die Dehydrierung/Hydrierungs-Schritte nicht im Gleichgewicht befinden und geschwindigkeitsbestimmend sein können. Es kann kein ideales Hydrocracken stattfinden.

Die Effekte des Drucks, der WHSV und des H_2/CO -Verhältnisses sind analog zum FT-Referenzversuch (siehe Kapitel 5.1.1) und zum integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung nicht signifikant, siehe Abbildungen G.12, G.13, G.15 und G.16.

Analog zum FT-Referenzversuch wurde der Einfluss des CO-Umsatzgrades auf die Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktionen C_1-C_9 , $C_{10}-C_{20}$ und C_{21+} und der Selektivitäten der iso-Alkane, Olefine und n-Alkane näher untersucht. In Anhang G in Abbildung G.17 sind die Selektivitäten über dem gemessenen (nicht korrigierten) CO-Umsatzgrad aufgetragen. Die Abhängigkeit der Selektivitäten vom CO-Umsatzgrad ist bei den integrierten FT/HC-Versuchen mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung kaum vorhanden.

5.1.3 Vergleich verschiedener Anordnungen

Nachdem jeweils die Einflüsse der Reaktionsbedingungen Druck, Temperatur, WHSV und H_2/CO -Verhältnis auf den FT-Referenzversuch sowie auf die integrierten FT/HC-Versuche mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung diskutiert wurden, siehe Kapitel 5.1.1 und 5.1.2, werden in diesem Abschnitt die Versuche bei Versuchspunkten mit identischen Reaktionsbedingungen verglichen. Der erste Teil des Abschnitts fokussiert sich auf den Vergleich der CO-Umsatzgrade und Selektivitäten der Versuche, wohingegen der zweite Teil des Abschnitts die produzierten Kraftstoffe hinsichtlich ihrer Eigenschaften als Dieselsubstituent vergleicht.

Dabei werden beim Vergleich der Selektivitäten und der Kraftstoffeigenschaften ausschließlich die drei Zentrumspunkte und die Versuchspunkte bei hoher Temperatur (255 °C) betrachtet. Bei den Versuchspunkten bei niedriger Temperatur (225 °C) ist sowohl der CO-Umsatzgrad der FTS als auch der Wachsumsatz des HC sehr gering. Erstens resultieren daraus größere Unsicherheiten (relative Fehler) bei der Analyse und Auswertung der Messergebnisse. Zweitens ist der Einfluss der Umsatzgrad- und damit Zeitabhängigkeit der Selektivitäten bei kleinen CO-Umsatzgraden der FTS ausgeprägter, siehe Kapitel 5.1.1. Das führt dazu, dass die beobachteten Trends bei Versuchspaaren bei

niedriger Temperatur (225 °C) weniger deutlich sind.

Vergleich der CO-Umsatzgrade und Selektivitäten bei verschiedenen Anordnungen

Für den Vergleich des FT-Referenzversuchs sowie der integrierten FT/HC-Versuche mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung sind in Abbildung 5.4 für alle drei Versuche die korrigierten CO-Umsatzgrade sowie die Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktionen C_1 - C_9 , C_{10} - C_{20} und C_{21+} und die Selektivitäten der iso-Alkane, Olefine und n-Alkane über die Versuchspunkte aufgetragen. Der Vergleich der drei Versuche wird im Folgenden nach Zielgrößen gegliedert diskutiert.

CO-Umsatzgrad

Bei Versuchspunkten mit niedrigen CO-Umsatzgraden ($\sim \leq 30\%$) sind die Umsatzgrade des FT-Referenzversuchs sowie der integrierten FT/HC-Versuche mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung ähnlich. Bei Versuchspunkten mit hohen CO-Umsatzgraden ($\sim \geq 30\%$) sind die CO-Umsatzgrade der integrierten FT/HC-Versuche im Vergleich zum FT-Referenzversuch höher. Die Erhöhung des CO-Umsatzgrades bezogen auf den FT-Referenzversuch ist beim integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung meistens ausgeprägter als mit sequentieller Anordnung. Die über alle Versuchspunkte durchschnittliche Steigerung des CO-Umsatzgrades bezogen auf den FT-Referenzversuch beträgt beim integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung 12 % relativ und mit sequentieller Anordnung 5 % relativ.

Insbesondere bei hohen CO-Umsatzgraden der FTS entstehen viele langkettige, bei Reaktionsbedingungen flüssig vorliegende Kohlenwasserstoffe. Diese können die Poren des FT-Katalysators füllen und in den interpartikulären Zwischenräumen des Katalysatorbetts akkumulieren. Somit wird der Kontakt zwischen Synthesegas und FT-Katalysator aufgrund der begrenzten Löslichkeit und Diffusion der Gase in der Flüssigphase vermindert. Im Falle des integrierten FT/HC-Versuchs mit hybrider Katalysatoranordnung führt das instantane Cracken der langkettigen Kohlenwasserstoffe der Wachsfraktion, die in der FTS gebildet wurden, dazu, dass im Vergleich zum integrierten Versuch mit sequentieller Anordnung das Volumen der Flüssigphase sowie die mittlere Kettenlänge der flüssigen Kohlenwasserstoffe kleiner ist. Diese zwei Aspekte führen aus folgenden Gründen zu einer Erhöhung des CO-Umsatzgrades. Je kleiner das Volumen der Flüssigphase ist, desto geringer ist der Füllgrad der Katalysatorporen und der interpartikulären Zwischenräume mit Flüssigkeit, wodurch der Kontakt zwischen Synthesegas und FT-Katalysator verbessert wird. Mögliche Diffusionslimitierungen der Edukte CO und H_2 nehmen mit geringerer Dicke des Flüssigkeitsfilms ab. Duerksten et al. [175] zeigt, dass die Poren des FT-Katalysators durch Hydrocracken entleert werden können. Sun et al. [176] postuliert,

dass durch Hydrocracken die Bildung von Gaskanälen aufgrund der Ansammlung von Flüssigphase in den interpartikulären Zwischenräumen des Katalysatorbetts, wodurch Teile des FT-Katalysators nicht in Kontakt mit dem Synthesegas kommen, verhindert wird. Je kleiner die mittlere Kettenlänge der flüssigen Kohlenwasserstoffe, desto besser ist zudem die Löslichkeit der Edukte CO und H₂ in der Flüssigphase und desto geringer sind mögliche Diffusionslimitierungen aufgrund der abnehmenden Viskosität der Flüssigphase.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass obige Erklärungen lediglich im Falle des integrierten FT/HC-Versuchs mit hybrider Katalysatoranordnung und nicht im Falle des integrierten Versuchs mit sequentieller Anordnung zutreffen. Der Grund für die Erhöhung des CO-Umsatzgrades im Vergleich zum FT-Referenzversuch ist beim integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung noch nicht nachgewiesen. Da die Erhöhung des CO-Umsatzgrades bezogen auf den FT-Referenzversuch deutlich kleiner ist als bei der hybriden Anordnung, könnte diese auch auf Ungenauigkeiten infolge der Korrektur des CO-Umsatzgrades zurückzuführen sein. Eine weitere Erklärung könnte die Adsorption von CO auf dem HC-Katalysator sein, da Pt ein gängiger Katalysator für die Oxidation von CO ist [177].

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die CO-Umsatzgrade der Versuche im Mikrofestbettreaktor ausreichend ähnlich sind, um die Selektivitäten der Versuche vergleichen zu können.

C₁₀-C₂₀-Selektivität

Bei der überwiegenden Anzahl der Versuchspunkte nimmt die C₁₀-C₂₀-Selektivität der integrierten FT/HC-Versuche mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung im Vergleich zum FT-Referenzversuch zu. Bezüglich der Zunahme der C₁₀-C₂₀-Selektivität findet sich bei den integrierten FT/HC-Versuchen kein großer Unterschied zwischen hybrider und sequentieller Katalysatoranordnung. Die über alle Versuchspunkte durchschnittliche Erhöhung der C₁₀-C₂₀-Selektivität bezogen auf den FT-Referenzversuch beträgt beim integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung 33 % relativ und mit sequentieller Anordnung 34 % relativ. Es ist zu betonen, dass bei einigen Versuchspunkten die C₁₀-C₂₀-Selektivität der integrierten FT/HC-Versuche die nach der ASF-Verteilung theoretisch maximal mögliche C₁₀-C₂₀-Selektivität der FTS von 40 % übersteigt.

Im Gegensatz zur Zunahme der C₁₀-C₂₀-Selektivität nimmt bei allen Versuchspunkten die C₂₁₊-Selektivität der integrierten FT/HC-Versuche mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung im Vergleich zum FT-Referenzversuch ab. Die Abnahme der C₂₁₊-Selektivität bezogen auf den FT-Referenzversuch ist beim integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung ausgeprägter als mit sequentieller Anordnung. Die über alle Versuchspunkte durchschnittliche Erniedrigung der C₂₁₊-Selektivität bezogen auf den FT-Referenzversuch beträgt beim integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung 77 % relativ und mit sequentieller Anordnung 33 % relativ.

Gleichzeitig zur Zunahme der C_{10} - C_{20} -Selektivität und zur Abnahme der C_{21+} -Selektivität nimmt bei der überwiegenden Anzahl der Versuchspunkte die C_1 - C_9 -Selektivität der integrierten FT/HC-Versuche mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung im Vergleich zum FT-Referenzversuch zu. Die Zunahme der C_1 - C_9 -Selektivität bezogen auf den FT-Referenzversuch ist beim integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung ausgeprägter als mit sequentieller Anordnung. Die über alle Versuchspunkte durchschnittliche Erhöhung der C_1 - C_9 -Selektivität bezogen auf den FT-Referenzversuch beträgt beim integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung 19 % relativ und mit sequentieller Anordnung 5 % relativ.

Grund für die unterschiedlichen Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktionen des FT-Referenzversuchs im Vergleich zu den integrierten FT/HC-Versuchen ist im Allgemeinen das Hydrocracken der langkettigen Kohlenwasserstoffe, die in der FTS gebildet wurden, wodurch das Produktspektrum zu kürzerkettigen Kohlenwasserstoffen verschoben wird. Die Zunahme der C_1 - C_9 -Selektivität bei den integrierten FT/HC-Versuchen im Vergleich zum FT-Referenzversuch zeigt, dass bei den Versuchen kurzkettige Kohlenwasserstoffe entweder durch Cracken von mittelkettigen Kohlenwasserstoffen oder durch mehrfaches Cracken von langkettigen Kohlenwasserstoffen gebildet werden.

Die unterschiedlichen Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktionen der integrierten FT/HC-Versuche mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung sind auf die unterschiedliche Crackwahrscheinlichkeit zurückzuführen. Es ist zu betonen, dass eine höhere Crackwahrscheinlichkeit beim integrierten Versuch mit hybrider Anordnung auftritt, obwohl nicht alle in der FTS gebildeten Kohlenwasserstoffe in Kontakt mit dem gesamten HC-Katalysator kommen. Die beobachteten unterschiedlichen mittleren Kettenlängen der Kohlenwasserstofffraktion C_{21+} beim integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung von 26,3 und mit sequentieller Anordnung von 28,4 untermauern die höhere Crackwahrscheinlichkeit beim integrierten Versuch mit hybrider Anordnung.

Folgende Gründe können für die höhere Crackwahrscheinlichkeit beim integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung im Vergleich zur sequentiellen Anordnung aufgeführt werden. Erstens nimmt durch das instantane Cracken der langkettigen Kohlenwasserstoffe aus der FTS das Volumen der Flüssigphase ab bzw. die tatsächliche Verweilzeit der Flüssigphase im Reaktor zu. Zweitens sinkt durch das höhere mittlere H_2 /Kohlenwasserstoff-Verhältnis der Gehalt an kurz- und mittelkettigen Kohlenwasserstoffen in der Flüssigphase. Beide Aspekte führen dazu, dass die langkettigen Kohlenwasserstoffe aus der FTS selektiver gecrackt werden. Drittens kann durch den höheren mittleren CO-Partialdruck über die Schüttungslänge des HC-Katalysators die Hydrierung gehemmt sein, was die Crackwahrscheinlichkeit wiederum erhöht. Viertens kann durch den geringeren H_2O -Partialdruck über die Schüttungslänge des HC-Katalysators die Azidität des HC-Katalysators weniger abgeschwächt sein, wodurch die Crackfunktion des Katalysators aufrechterhalten wird. An dieser Stelle sei anzumerken, dass der höhere mittlere H_2 -Partialdruck über die Schüttungslänge des HC-Katalysators, der konträr

durch die Beeinflussung des Dehydrierung/Hydrierungs-Gleichgewichts die Crackwahrscheinlichkeit herabsetzt, bei den Versuchen keinen dominierenden Einfluss hat.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass beim integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung zwar die langkettigen Kohlenwasserstoffe der C₂₁₊-Fraktion häufiger und selektiver gecrackt werden als beim integrierten Versuch mit sequentieller Anordnung, diese jedoch vermehrt auch mehrmals zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen der Fraktion C₁-C₉ gecrackt werden. Letzteres ist vorwiegend durch den hemmenden Einfluss von CO auf die Hydrierung der gecrackten Kohlenwasserstoffe bedingt. Die Beobachtungen stehen im Einklang mit den unterschiedlichen Einflüssen der Reaktionsbedingungen auf die Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktionen beim integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung.

Iso-Alkan Selektivität

Bei allen Versuchspunkten nimmt die iso-Alkan Selektivität der integrierten FT/HC-Versuche mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung im Vergleich zum FT-Referenzversuch zu. Die Zunahme der iso-Alkan Selektivität bezogen auf den FT-Referenzversuch ist beim integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung ausgeprägter als mit sequentieller Anordnung. Die über alle Versuchspunkte durchschnittliche Erhöhung der iso-Alkan Selektivität bezogen auf den FT-Referenzversuch beträgt beim integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung 544 % relativ und mit sequentieller Anordnung 197 % relativ.

Grund hierfür ist, dass nach dem HC-Mechanismus Cracken stets von Isomerisieren begleitet wird. Die höhere iso-Alkan Selektivität beim integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung im Vergleich zum integrierten Versuch mit sequentieller Anordnung ist auf eine höhere Crackwahrscheinlichkeit zurückzuführen. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den unterschiedlichen Einflüssen der Reaktionsbedingungen auf die Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe und der iso-Alkan Selektivität bei den integrierten FT/HC-Versuchen mit hybrider und sequentieller Katalysatoranordnung, welche wiederum auf die unterschiedlichen Crackwahrscheinlichkeiten zurückzuführen sind.

Olefin Selektivität

Bei allen Versuchspunkten nimmt die Olefin Selektivität der integrierten FT/HC-Versuche mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung im Vergleich zum FT-Referenzversuch ab. Die Abnahme der Olefin Selektivität bezogen auf den FT-Referenzversuch ist beim integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung ausgeprägter als mit hybrider Anordnung. Die über alle Versuchspunkte durchschnittliche Erniedrigung der Olefin Selektivität bezogen auf den FT-Referenzversuch beträgt beim integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung 62 % relativ und mit hybrider Anordnung 24 % relativ.

Grund hierfür ist die hydrierende Funktion des HC-Katalysators.

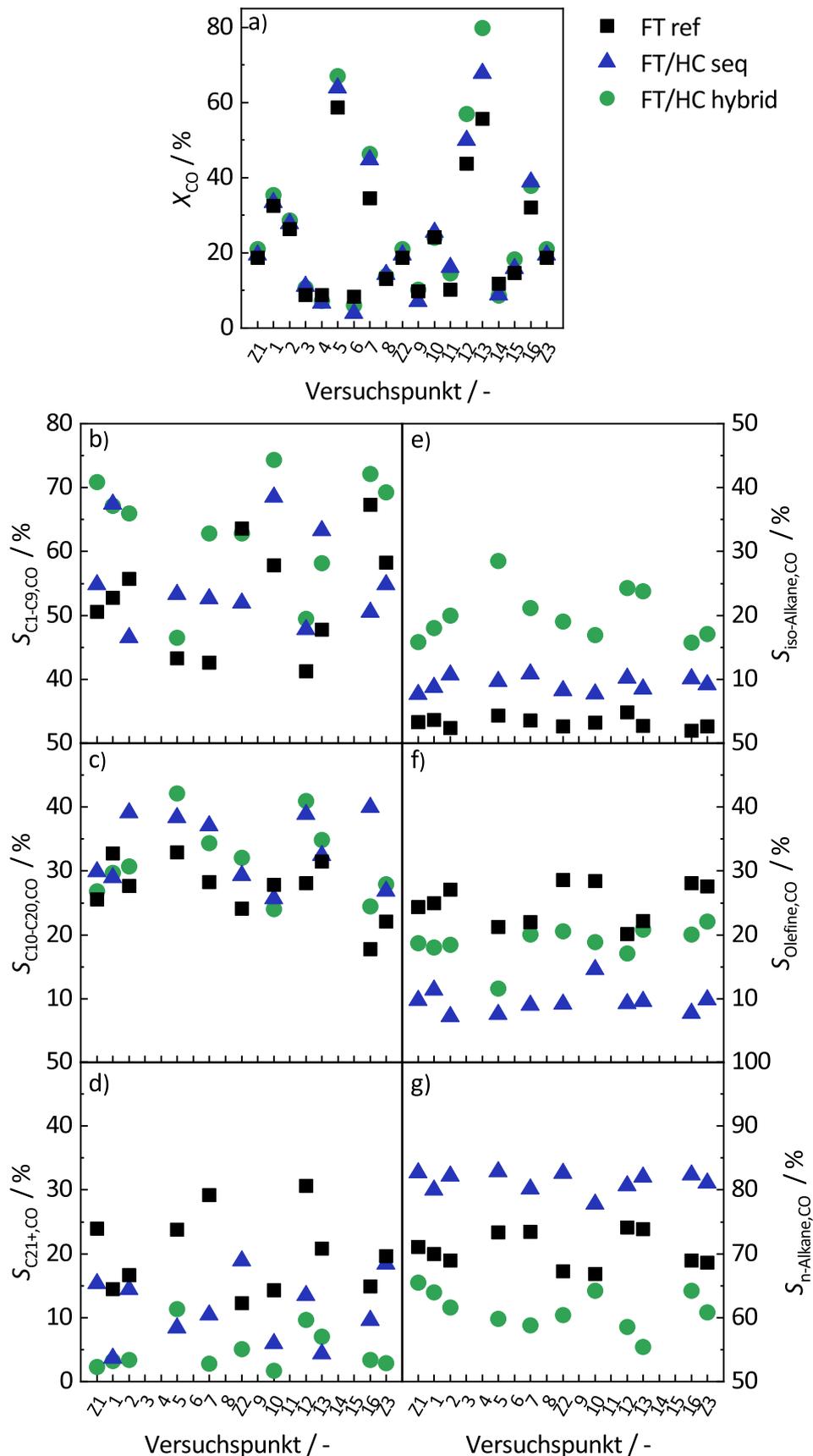


Abb. 5.4: Korrigierter CO-Umsatzgrad (a), Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe der Fraktionen C₁-C₉ (b), C₁₀-C₂₀ (c) und C₂₁₊ (d) sowie Selektivitäten der iso-Alkane (e), Olefine (f) und n-Alkane (g) für den FT-Referenzversuch und die integrierten FT/HC-Versuche im Mikrofestbettreaktor. Die Selektivitäten sind für die Versuchspunkte bei hohen Temperaturen (240 °C und 255 °C) dargestellt. Für die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuchspunkte 1-16 und Z1, Z2, Z3 siehe Tabellen 3.2 und 3.1. Für die Korrektur des CO-Umsatzgrades siehe Anhang F.

Es ist zu betonen, dass die Olefin Selektivität bei den integrierten FT/HC-Versuchen im Vergleich zum FT-Referenzversuch unter Anwesenheit von CO abnimmt. Die geringere Olefin Selektivität beim integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung im Vergleich zum integrierten Versuch mit hybrider Anordnung kann auf zwei Aspekte zurückgeführt werden. Erstens kommen nicht alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die in der FTS gebildet werden, in Kontakt mit dem HC-Katalysator. Zweitens ist der durchschnittliche CO-Partialdruck über dem HC Katalysator höher, was die Hydrierung hemmt. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den unterschiedlichen Einflüssen der Reaktionsbedingungen auf die Olefin Selektivität bei den integrierten FT/HC-Versuchen mit hybrider und sequentieller Katalysatoranordnung.

Vergleich der Kraftstoffeigenschaften bei verschiedenen Anordnungen

Nachdem die CO-Umsatzgrade und die Selektivitäten des FT-Referenzversuchs sowie der integrierten FT/HC-Versuche mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung bei gleichen Reaktionsbedingungen verglichen wurden, wird nun das produzierte Zielprodukt, der Kraftstoff, hinsichtlich der Eigenschaften als Dieselsubstituent verglichen. Insbesondere die unterschiedlichen Selektivitäten der Versuche beeinflussen die Kraftstoffeigenschaften.

Als Kraftstoff wurde dabei die Kohlenwasserstofffraktion C_{10} - C_{20} betrachtet, siehe Kapitel 2.2. Es wurde vereinfachend angenommen, dass diese ideal vom Produktgemisch abgetrennt werden kann. Da aufgrund der geringen Probenmenge die thermophysikalischen Eigenschaften des Kraftstoffs nicht durch (Motoren-)Tests bestimmt werden konnten, wurden diese auf Basis der molekularen Zusammensetzung abgeschätzt. Für die Definition der Kraftstoffeigenschaften siehe Kapitel 2.2.

Zur Berechnung der Kraftstoffeigenschaften auf Basis der molekularen Zusammensetzung ist auf Anhang I verwiesen. Selbst wenn die abgeschätzten Werte der Kraftstoffeigenschaften nicht genau den tatsächlichen Werten entsprechen, kann der FT-Referenzversuch und die integrierten FT/HC-Versuche untereinander verglichen werden und Trends abgeleitet werden.

Es werden die Eigenschaften der produzierten Kraftstoffe aus dem FT-Referenzversuch sowie den integrierten FT/HC-Versuchen mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung verglichen. In Abbildung 5.5 sind für alle drei Versuche die mittlere Kettenlänge, der Massenanteil an iso-Alkanen und Olefinen, die Dichte, die kinematische Viskosität, die Cetanzahl sowie der Pourpoint der Kraftstoffe über die Versuchspunkte aufgetragen. Der Vergleich der drei Versuche wird im Folgenden nach Kraftstoffeigenschaften gegliedert diskutiert.

Mittlere Kettenlänge

Die über alle Versuchspunkte gemittelte mittlere Kettenlänge (mit Massenanteilen gemit-

telt) der Kraftstoffe aus dem FT-Referenzversuch liegt bei 14,3 und aus den integrierten FT/HC-Versuchen mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung bei 13,7 bzw. 13,3.

Die leichte Abnahme der mittleren Kettenlänge der Kraftstoffe in oben genannter Reihenfolge der Versuche ist im Allgemeinen auf die Kombination der FTS mit HC und im Speziellen auf die höhere Crackwahrscheinlichkeit (auch mehrfaches Cracken) beim integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung im Vergleich zur sequentiellen Anordnung zurückzuführen.

Massenanteile an iso-Alkanen und Olefinen

Der über alle Versuchspunkte gemittelte Massenanteil an iso-Alkanen liegt für den integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung mit einem Wert von 41 % deutlich über dem iso-Alkan Massenanteil des integrierten FT/HC-Versuchs mit sequentieller Anordnung von 13 % sowie des FT-Referenzversuchs von 3 %. Der über alle Versuchspunkte gemittelte Massenanteil an Olefinen liegt für den integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung mit einem Wert von 2 % deutlich unter dem Olefin Massenanteil des integrierten FT/HC-Versuchs mit hybrider Anordnung sowie des FT-Referenzversuchs von 16 %.

Die Massenanteile an iso-Alkanen und Olefinen der Kraftstoffe der drei Versuche spiegeln das Verhalten der iso-Alkan und Olefin Selektivitäten aus Abbildung 5.4 wider. Es ist zu beachten, dass der iso-Alkananteil der Kohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ im Vergleich zum Anteil innerhalb des gesamten Kohlenwasserstoffspektrums höher ist, wohingegen der Olefinanteil geringer ist. Grund dafür ist, dass der iso-Alkananteil der Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von C₁₀-C₂₀ höher ist als der der längerkettigen Kohlenwasserstoffe, wohingegen der Olefinanteil der Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von C₁₀-C₂₀ geringer ist als der der kürzerkettigen Kohlenwasserstoffe.

Dichte

Die Dichten der Kraftstoffe aus dem FT-Referenzversuch sowie den integrierten FT/HC-Versuchen mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung unterscheiden sich nicht stark und liegen zwischen 755 kg m⁻³ und 767 kg m⁻³. Tendenziell nehmen die Dichten der Kraftstoffe vom FT-Referenzversuch über den integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung zum integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Anordnung ab, was auf die leicht abnehmende mittlere Kettenlänge der Kraftstoffe über die oben genannte Reihenfolge der Versuche zurückzuführen ist. Grundsätzlich liegen die Dichten aller Kraftstoffe unterhalb der geforderten Dichte von Dieselkraftstoff von mindestens 820 kg m⁻³.

Viskosität

Die kinematischen Viskositäten der Kraftstoffe aus dem FT-Referenzversuch sowie den integrierten FT/HC-Versuchen mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung unterscheiden sich wie die Dichten nicht stark und liegen zwischen 1,5 mm s⁻² und

$1,9 \text{ mm s}^{-2}$. Grundsätzlich liegen auch die Viskositäten aller Kraftstoffe unterhalb der geforderten Viskosität von Dieselmotorkraftstoff von mindestens 2 mm s^{-2} .

Cetanzahl

Die Cetanzahlen der Kraftstoffe aus dem FT-Referenzversuch sowie den integrierten FT/HC-Versuchen mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung unterscheiden sich im Gegensatz zu den Dichten und Viskositäten stark. Die über alle Versuchspunkte gemittelte Cetanzahl der Kraftstoffe aus dem FT-Referenzversuch liegt bei 79 und aus den integrierten FT/HC-Versuchen mit sequentieller oder hybrider Katalysatoranordnung bei 62 bzw. 54. Das ist vor allem auf die unterschiedlichen Anteile an n-Alkanen und iso-Alkanen in den Kraftstoffen zurückzuführen. Je höher der n-Alkananteil und je kleiner der iso-Alkananteil, desto höher ist die Cetanzahl. Grundsätzlich weisen alle Kraftstoffe eine höhere Cetanzahl als die geforderte minimale Cetanzahl von 51 auf.

Pourpoint

Die Pourpoints der Kraftstoffe aus dem FT-Referenzversuch sowie den integrierten FT/HC-Versuchen mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung unterscheiden sich wie die Cetanzahl stark. Der über alle Versuchspunkte gemittelte Pourpoint der Kraftstoffe aus dem FT-Referenzversuch liegt bei -9°C , der Pourpoint der Kraftstoffe aus dem integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung liegt bei -13°C , der aus dem Versuch mit hybrider Anordnung bei -34°C . Dies ist vor allem auf die unterschiedlichen Anteile an iso-Alkanen in den Kraftstoffen zurückzuführen. Je höher der iso-Alkananteil, desto niedriger ist der Pourpoint. Unter Berücksichtigung, dass der Cloudpoint stets höher liegt als der Pourpoint, erfüllen wahrscheinlich nur die Kraftstoffe aus dem integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung den geforderten Cloudpoint von maximal -10°C .

5.2 Integration von FTS und HC im mikrostrukturierten Reaktor

Für die Versuche im mikrostrukturierten Reaktor wurden die Katalysatoren mittels Siebdruckverfahren auf die Reaktorfolien aufgebracht, siehe Kapitel 4. An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass die Beschichtung der Reaktorfolien mit HC-Katalysator unter Reaktionsbedingungen nicht stabil war. Der Katalysator löste sich während des Versuchs kontinuierlich von den Reaktorfolien und sammelte sich vor der Fritte am Reaktorausgang an. Dadurch stieg der Druckverlust über den Reaktor an, so dass der Versuch nach circa 700 h abgebrochen werden musste. Ein Ablösen des FT-Katalysators von den Reaktorfolien unter Reaktionsbedingungen konnte nicht festgestellt werden.

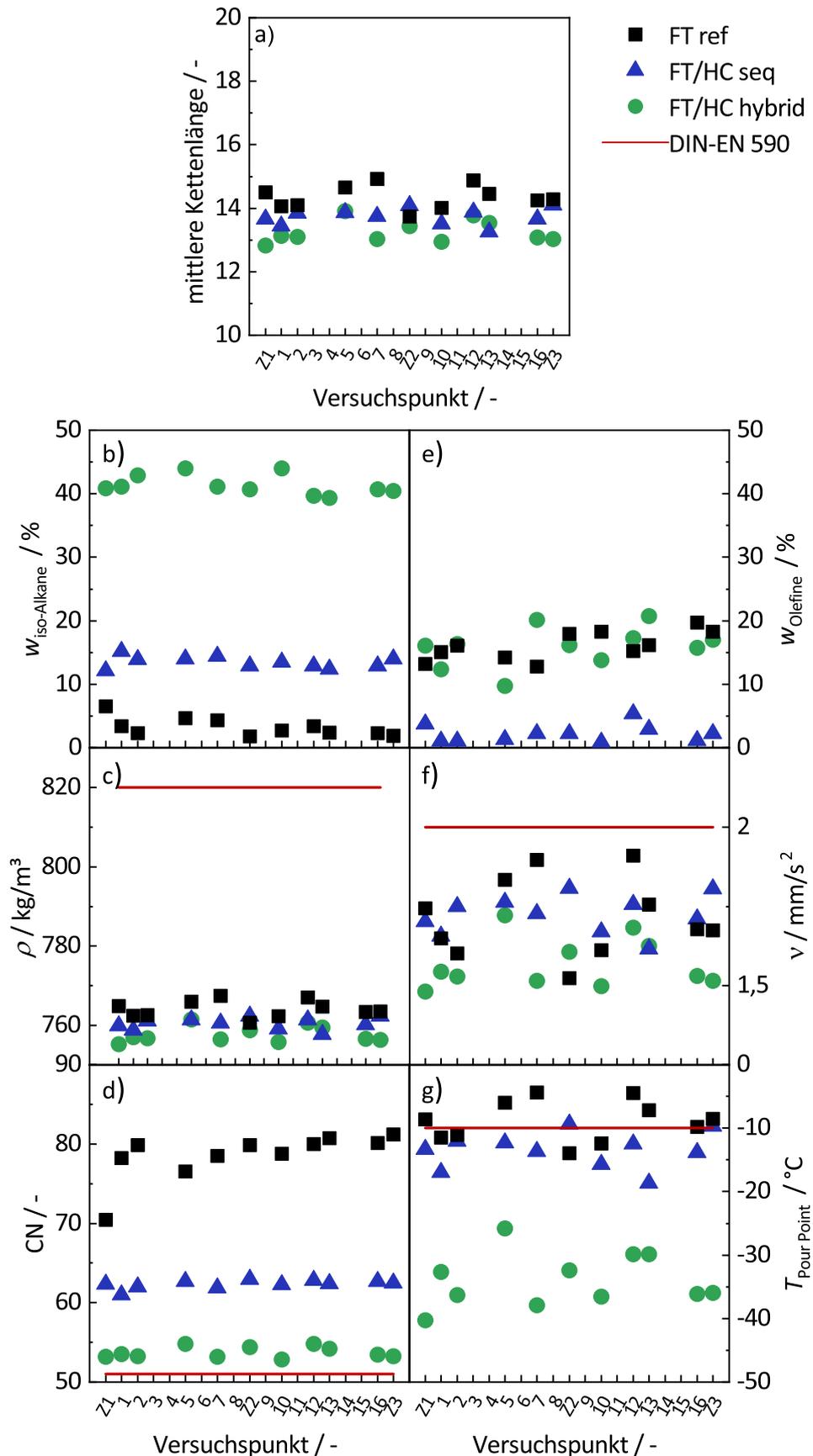


Abb. 5.5: Mittlere Kettenlänge (a), Massenanteil der iso-Alkane (b) und Olefine (e), Dichte (c), kinematische Viskosität (f), Cetanzahl (d) Pourpoint (g) der Kraftstoffe aus dem FT-Referenzversuch und den integrierten FT/HC-Versuchen im Mikrofestbettreaktor. Als Kraftstoff wird die Kohlenwasserstofffraktion C_{10} - C_{20} bezeichnet. Es wird angenommen, dass diese ideal vom Produktgemisch abgetrennt werden kann. Für die Abschätzung der Kraftstoffeigenschaften siehe Anhang I. Für die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuchspunkte 1-16 und Z1, Z2, Z3 siehe Tabellen 3.2 und 3.1.

Im mikrostrukturierten Reaktor wurden der FT- und der HC-Katalysator sequentiell angeordnet. Es wurde kein entsprechender FT-Referenzversuch für den integrierten FT/HC-Versuch durchgeführt, da davon ausgegangen werden kann, dass die grundlegenden Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf die FTS dieselben sind wie im Mikrofestbettreaktor. Für die Visualisierung der Katalysatoranordnung siehe Abbildung 3.3. Die Versuche wurden, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, anhand eines im Vergleich zu den Versuchen im Mikrofestbettreaktor weniger umfangreichen statistischen Versuchsplans durchgeführt, siehe Tabelle 3.3. Es wurden die Einflüsse der Reaktionsbedingungen Druck und Temperatur auf den CO-Umsatzgrad und die Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktionen C_1 - C_9 , C_{10} - C_{20} und C_{21+} sowie die Selektivitäten zu iso-Alkanen, Olefinen und n-Alkanen untersucht. Der untersuchte Bereich der Reaktionsbedingungen ist Tabelle 3.1 zu entnehmen. Die Reaktionsbedingungen WHSV und H_2/CO -Synthesegasverhältnis wurden bei 6 h^{-1} (9 h^{-1} für Versuchspunkt Z1) bzw. 1,95 konstant gehalten. Die gezeigten Ergebnisse fokussieren sich auf die definierten Zielgrößen CO-Umsatzgrad, C_{10} - C_{20} -Selektivität, iso-Alkan Selektivität und Olefin Selektivität. Die Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf diese Zielgrößen wurden durch die nach Gleichung 3.12 berechneten Effekte quantifiziert.

Im ersten Teil des Abschnitts werden analog zu den Versuchen im Mikrofestbettreaktor die Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf den FT/HC-Versuch im mikrostrukturierten Reaktor diskutiert. Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf dem Potenzial, das ein einstellbares axiales Temperaturprofil des Reaktors bietet. Im zweiten Teil des Abschnitts wird der mikrostrukturierte Reaktor mit dem Mikrofestbettreaktor bei Versuchspunkten mit ähnlichen Reaktionsbedingungen verglichen.

Dieses Kapitel basiert in Teilen auf der Bachelorarbeit von Y. Neudeck [178].

In einem Versuch im mikrostrukturierten Reaktor mit unbeschichteten Reaktorfolien konnte Blindaktivität ausgeschlossen werden. Diese Beobachtung bestätigt die Annahme, dass die Aktivität ausschließlich auf den eingesetzten Katalysator zurückzuführen ist.

Für den integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung im mikrostrukturierten Reaktor sind die ermittelten Gesamteffekte (Gleichung 3.12) der Reaktionsbedingungen auf die Zielgrößen Tabelle 5.1 zu entnehmen. Die Zielgrößen der einzelnen Versuchspunkte sind in Anhang G in den Abbildungen G.18 und G.19, gruppiert nach den Versuchspaaren jeden Faktors, dargestellt.

Die Ergebnisse des Versuchs werden im Folgenden nach Zielgrößen gegliedert diskutiert. Um Wiederholungen zu vermeiden, wird hauptsächlich auf die Unterschiede zwischen Mikrofestbettreaktor und mikrostrukturiertem Reaktor eingegangen.

CO-Umsatzgrad

Die Temperatur hat einen größeren Einfluss auf den CO-Umsatzgrad als der Druck. Der CO-Umsatzgrad des integrierten FT/HC-Versuchs mit sequentieller Katalysatoranordnung im mikrostrukturierten Reaktor wird wie bei den integrierten Versuchen im

Mikrofestbettreaktor primär von der FTS festgelegt. Die Einflüsse der Reaktionsbedingungen Druck und Temperatur auf den CO-Umsatzgrad, siehe Tabelle 5.1, sind analog zu den Versuchen im Mikrofestbettreaktor, siehe Kapitel 5.1.1. Der positive Effekt des Drucks auf den CO-Umsatzgrad, insbesondere bei höheren Temperaturen, scheint im mikrostrukturierten Reaktor ausgeprägter zu sein als im Mikrofestbettreaktor, siehe Abbildung G.18.

C₁₀-C₂₀-Selektivität

Die Temperatur hat einen größeren Einfluss auf die C₁₀-C₂₀-Selektivität als der Druck, siehe Tabelle 5.1. Die Einflüsse der Temperatur und des Drucks sind im Detail wie folgt zu beschreiben.

Mit steigender Temperatur nimmt die C₁₀-C₂₀-Selektivität zu, wobei gleichzeitig die C₂₁₊-Selektivität abnimmt. Der negative Effekt der Temperatur auf die C₁-C₉-Selektivität ist im untersuchten Bereich als nicht signifikant einzustufen, siehe Abbildung G.19. Für die Erklärung der Temperatureffekte auf die Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktionen siehe Diskussion der entsprechenden Effekte beim integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung im Mikrofestbettreaktor in Kapitel 5.1.2. Allerdings werden beim integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung im mikrostrukturierten Reaktor im Vergleich zum Mikrofestbettreaktor tendenziell weniger kurzkettige Kohlenwasserstoffe der Fraktion C₁-C₉ gebildet. Grund hierfür könnte sein, dass sich in den Reaktionskanälen des Reaktors aufgrund der größeren Impulsstromdichte der Gasphase im Verhältnis zur Flüssigphase eine ringförmige Zweiphasenströmung ausbildet, wodurch der ausgeprägtere Stripping-Effekt der Gasphase beim Überströmen der Flüssigphase dazu führt, dass die Flüssigphase weniger mittelkettige Kohlenwasserstoffe enthält, die potenziell in kurzkettige Kohlenwasserstoffe gecrackt werden können. Der Druck hat beim integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung im mikrostrukturierten Reaktor im Vergleich zum Mikrofestbettreaktor (siehe Kapitel 5.1.2) einen eindeutigen Einfluss auf die Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktionen. Mit steigendem Druck nimmt die C₁₀-C₂₀- und C₂₁₊-Selektivität zu und die C₁-C₉-Selektivität ab. Ein steigender Druck führt zu einer erniedrigten Crackwahrscheinlichkeit der langkettigen Kohlenwasserstoffe der Wachsfraktion, da sich das Dehydrierung/Hydrierungs-Gleichgewicht auf die Seite der Alkane verschiebt. Unter Annahme eines konstanten Umsatzgrades und konstanter Selektivitäten der FTS führt ein steigender Druck theoretisch zu einer Zunahme der C₂₁₊-Selektivität und einer Abnahme der C₁₀-C₂₀-Selektivität und gegebenenfalls auch der C₁-C₉-Selektivität. Mit steigendem Druck nimmt aber auch die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit der FTS zu. Beim integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung im mikrostrukturierten Reaktor zeigen die positiven Druckeffekte auf die C₁₀-C₂₀-Selektivität und C₂₁₊-Selektivität sowie der negative Druckeffekt auf die C₁-C₉-Selektivität, dass der Einfluss des Drucks auf das HC von dem teilweise gegenläufigen Einfluss auf die FTS überwogen wird. Der ausgeprägte Druckeinfluss im mikrostrukturierten Reaktor auf den

CO-Umsatzgrad und die Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktionen ist überwiegend auf den Druckeinfluss bei der FTS zurückzuführen.

Iso-Alkan Selektivität

Die Temperatur hat den größten Einfluss auf die iso-Alkan Selektivität, siehe Tabelle 5.1. Mit steigender Temperatur nimmt die iso-Alkan Selektivität zu. Die Temperatur beeinflusst die iso-Alkan Selektivität beim integrierten FT/HC Versuch im mikrostrukturierten Reaktor und im Mikrofestbettreaktor in analoger Weise (siehe Kapitel 5.1.2).

Der Effekt des Drucks auf die iso-Alkan Selektivität ist wie beim Mikrofestbettreaktor nicht signifikant, siehe Abbildung G.18.

Olefin Selektivität

Der Druck hat den größten Einfluss auf die Olefin Selektivität, gefolgt von der Temperatur, siehe Tabelle 5.1. Mit steigendem Druck nimmt die Olefin Selektivität ab. Grund hierfür ist, dass sich mit steigendem Druck das Dehydrierung/Hydrierungs-Gleichgewicht auf die Seite der Alkane verschiebt. Beim integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung im mikrostrukturierten Reaktor hat der Druck im Gegensatz zum Versuch im Mikrofestbettreaktor (siehe Kapitel 5.1.2) einen Einfluss auf die Olefin Selektivität. Dies zeigt wieder den ausgeprägteren Druckeinfluss bei den Versuchen im mikrostrukturierten Reaktor im Vergleich zum Mikrofestbettreaktor.

Mit steigender Temperatur nimmt die Olefin Selektivität ab. Für die Erklärung des Temperatureffekts auf die Olefin Selektivität siehe Diskussion des entsprechenden Effekts beim integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung im Mikrofestbettreaktor in Kapitel 5.1.2. Allerdings überwiegt beim integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung im mikrostrukturierten Reaktor im Vergleich zum Mikrofestbettreaktor tendenziell der Temperatureinfluss auf die Olefin Selektivität der FTS den auf das HC.

Potenzial eines axialen Temperaturprofils

Der mikrostrukturierte Reaktor erlaubte durch spezielles Design die Einstellung eines axialen Temperaturgradienten über die Reaktorlänge. Dies ermöglicht es, FTS und HC mit sequentieller Anordnung bei verschiedenen, jeweils typischen Reaktionstemperaturen zu betreiben, um theoretisch die Selektivität der FTS zu kurzkettingen Kohlenwasserstoffen zu minimieren und gleichzeitig eine ausreichende HC-Aktivität zu gewährleisten. Um das Potenzial eines Temperaturgradienten zwischen FT- und HC-Teil im mikrostrukturierten Reaktor zu beurteilen, werden in Abbildung 5.6 die CO-Umsatzgrade und die Selektivitäten des Versuchspunkts 4 und des Versuchspunkts ΔT verglichen.

Die Temperatur im FT- und HC-Teil des Reaktors betrug bei Versuchspunkt 4 jeweils 255 °C, wohingegen beim Versuchspunkt ΔT die Temperatur des FT-Teils im Gegensatz zum HC-Teil (255 °C) auf 240 °C abgesenkt wurde. Alle anderen Reaktionsbedingungen waren gleich.

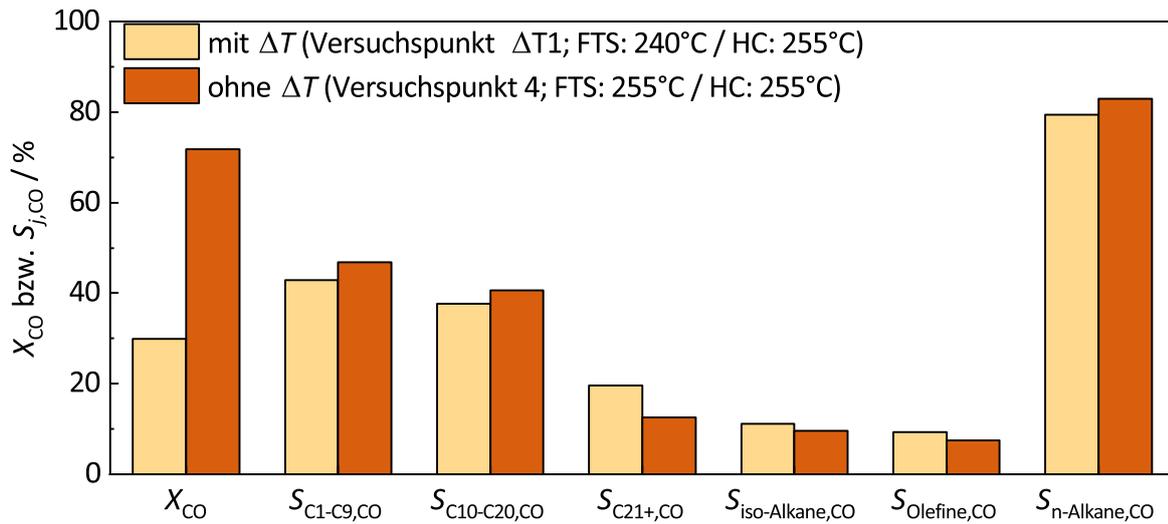


Abb. 5.6: Vergleich der Wirkung eines Temperaturgradienten zwischen FTS und HC im mikrostrukturierten Reaktor zum isothermen Betrieb. Verglichen werden der CO-Umsatzgrad, die Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe der Fraktionen C_1 - C_9 , C_{10} - C_{20} und C_{21+} sowie die Selektivitäten der iso-Alkane, Olefine und n-Alkane des Versuchspunktes $\Delta T1$ und 4. Für die Reaktionsbedingungen der Versuchspunkte siehe Tabelle 3.3 und 3.1.

Die Selektivitäten beider Versuchspunkte, insbesondere die C_{10} - C_{20} -Selektivitäten sowie die iso-Alkan und Olefin Selektivitäten, sind vergleichbar. Allerdings ist der CO-Umsatzgrad bei Versuchspunkt 4 aufgrund der höheren Temperatur im FT-Teil des Reaktors deutlich größer. Dies bedingt eine höhere Ausbeute von Kohlenwasserstoffen der Zielfraktion C_{10} - C_{20} bei Versuchspunkt 4 im Vergleich zu Versuchspunkt ΔT . Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der Vorteil der Einstellung eines axialen Temperaturgradienten über die Reaktorlänge anhand dieser Versuche nicht gezeigt werden konnte.

Vergleich des mikrostrukturierten Reaktor mit dem Mikrofestbettreaktor

Abschließend werden die integrierten FT/HC-Versuche mit sequentieller Katalysatoranordnung im mikrostrukturierten Reaktor und im Mikrofestbettreaktor anhand des Zentrumspunkts beider Versuchspläne verglichen, siehe Abbildung 5.7.

Der CO-Umsatzgrad des integrierten FT/HC-Versuchs mit sequentieller Katalysatoranordnung im mikrostrukturierten Reaktor ist im Vergleich zum Mikrofestbettreaktor 8 %-Punkte höher. Grund hierfür könnte der bessere Kontakt zwischen Synthesegas und FT-Katalysator sein. Der FT-Katalysator wurde in den Wandbeschichtungen nicht mit Inertmaterial verdünnt und die Ansammlung von Flüssigphase in den interpartikulären Zwischenräumen der Katalysatorpartikel ist im Vergleich zum Festbett nicht begünstigt. Trotz des unterschiedlichen CO-Umsatzgrades werden die Selektivitäten beider Versuche miteinander verglichen. Die Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktionen C_1 - C_9 , C_{10} - C_{20} und C_{21+} sind vergleichbar und unterscheiden sich um maximal 3,4 %-Punkte. Die

iso-Alkan und Olefin Selektivität scheint im mikrostrukturierten Reaktor höher als im Mikrofestbettreaktor zu sein. Allerdings wurden die Öl- und Wachsphase des Versuchs im mikrostrukturierten Reaktor mit den während der Arbeit umgebauten GCs analysiert, siehe Kapitel 3.3, deren neue Produktanalyse sich durch eine bessere Trennung der iso-Alkan- und Olefinpeaks von den Alkanpeaks auszeichnet.

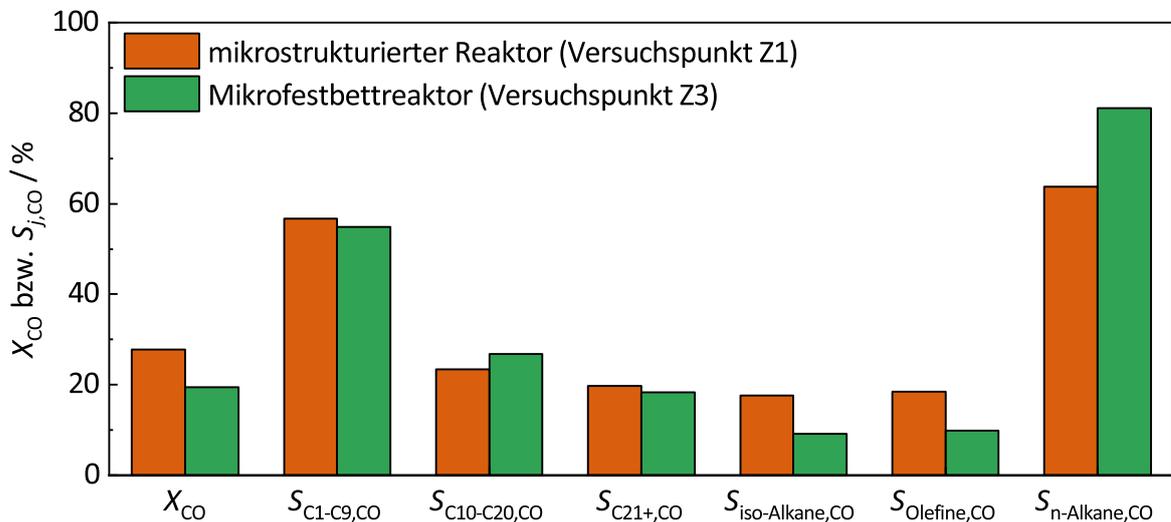


Abb. 5.7: Vergleich zwischen mikrostrukturierten Reaktor und Mikrofestbettreaktor eines integrierten FT/HC-Versuchs mit sequentieller Katalysatoranordnung. Verglichen werden der CO-Umsatzgrad, die Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe der Fraktionen C_1-C_9 , $C_{10}-C_{20}$ und C_{21+} sowie die Selektivitäten der iso-Alkane, Olefine und n-Alkane des Zentrums. Für die Reaktionsbedingungen der Zentrums siehe Tabelle 3.2, 3.3 und 3.1.

KURZZUSAMMENFASSUNG DES KAPITELS

Durch die Integration von FTS und HC in den Mikrofestbettreaktor kann die $C_{10}-C_{20}$ -Selektivität und die iso-Alkan Selektivität des integrierten Prozesses im Vergleich zum FT-Referenzprozess erhöht werden, wobei die Olefin Selektivität erniedrigt wird. Der CO-Umsatzgrad des integrierten Prozesses wird dabei primär von der FTS festgelegt. Die Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf den integrierten FT/HC-Prozess sind komplex, da sich diese neben der Verweilzeit und der Reaktionskinetik auch auf das Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewicht und das Dehydrierung/Hydrierungs-Gleichgewicht auswirken. Dabei überlagern sich die verschiedenen Einflüsse auf die FTS und das HC. Die Zielgrößen des integrierten FT/HC-Prozesses werden im Bereich der untersuchten Reaktionsbedingungen hauptsächlich von der Temperatur und der WHSV beeinflusst, wohingegen der Druck und das H_2/CO -Verhältnis lediglich einen geringen Einfluss zeigen. Eine hohe Temperatur und eine geringe WHSV wirken sich positiv auf die Zielgrößen aus. Der integrierte FT/HC-Prozess mit hybrider Katalysatoranordnung zeigt im Vergleich zum

integrierten FT/HC-Prozess mit sequentieller Anordnung eine höhere Crackwahrscheinlichkeit sowie eine höhere iso-Alkan und Olefin Selektivität. Dabei ist der Unterschied in der C₁₀-C₂₀-Selektivität beider Prozesse nicht signifikant. Als Hauptursachen dafür werden das unterschiedliche Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewicht und der unterschiedliche durchschnittliche CO-Partialdruck über die Schüttungslänge des HC-Katalysators ausgemacht. Die Versuche wiesen darauf hin, dass es beim integrierten FT/HC-Prozess mit hybrider Katalysatoranordnung zu Abweichungen vom idealen Hydrocracken kommt. Die Eigenschaften der Kraftstoffe als potenzieller Dieselsubstituent, welche als C₁₀-C₂₀ Fraktion aus den FT/HC-Versuchen betrachtet wurden, wurden auf Basis der molekularen Zusammensetzung abgeschätzt. Die Dichten und Viskositäten aller Kraftstoffe unterscheiden sich nicht stark, liegen jedoch unterhalb der für Dieseldieselkraftstoff geforderten Mindestdichte bzw. -viskosität. Alle Kraftstoffe erfüllten die geforderte Cetanzahl für Dieseldieselkraftstoffe. Die Kraftstoffe aus dem integrierten FT/HC-Prozess mit sequentieller Katalysatoranordnung weisen eine höhere Cetanzahl auf als die Kraftstoffe aus dem integrierten FT/HC-Prozess mit hybrider Anordnung. Im Gegensatz dazu sind die Kaltfließigenschaften der Kraftstoffe aus dem integrierten FT/HC-Prozess mit hybrider Katalysatoranordnung besser als die der Kraftstoffe aus dem integrierten FT/HC-Prozess mit sequentieller Anordnung. Nur erstere erfüllen die Norm für Dieseldieselkraftstoffe. Die Integration von FTS und HC in den mikrostrukturierten Reaktor mit katalytisch aktiver Wandbeschichtung zeigt vergleichbare Ergebnisse zum integrierten FT/HC-Versuch im Mikrofestbettreaktor mit sequentieller Katalysatoranordnung. Die beobachtete Aktivität des FT-Katalysators scheint im mikrostrukturierten Reaktor höher zu sein als im Mikrofestbettreaktor. Zudem scheint der Druck im mikrostrukturierten Reaktor im Vergleich zum Mikrofestbettreaktor einen größeren Einfluss auf den CO-Umsatzgrad und die Selektivitäten des integrierten FT/HC-Prozesses zu haben. Die Möglichkeit der Einstellung eines axialen Temperaturprofils über die Reaktorlänge zeigt bei den untersuchten Bedingungen keine Vorteile gegenüber einem isotherm betriebenen Reaktor. Die Beschichtung der Reaktorfolien mit HC-Katalysator war nicht langzeitstabil.

Eine mögliche Syntheseroute des PtL-Prozesses zur Herstellung von Dieselsubstituenten basiert auf der RWGS, der FTS und des HC. Die Produktauftrennung erfolgt mittels Flash. In diesem Kapitel werden die einzelnen Prozesseinheiten des PtL-Prozesses (RWGS, FTS, HC und Flash) zunächst separat betrachtet. Die Grundlagen der mathematischen Modelle der Prozesseinheiten werden erklärt sowie die getroffenen Vereinfachungen und die Anwendungsbereiche der Modelle diskutiert. Soweit möglich werden die Ergebnisse der Modellierung mit experimentellen Daten verglichen. Schließlich werden aus den Ergebnissen einer Parameterstudie bzw. einer Optimierung ideale Betriebsbedingungen der RWGS bzw. Gestaltungsrichtlinien für die Integration von FTS und HC auf Reaktorebene abgeleitet. Die mathematische Modellierung der einzelnen Prozesseinheiten des PtL-Prozesses bildet die Grundlage für die Prozesssimulation des gesamten PtL-Prozesses auf Basis der RWGS, der FTS und des HC, siehe folgendes Kapitel 7.

Zur visuellen Unterstützung der Diskussion der mathematischen Modellierung und der anschließenden Prozesssimulation sind die grundlegenden Zusammenhänge und der Aufbau der Kapitel 6 und 7 in Abbildung 6.1 als Flussdiagramm dargestellt.

Zur numerischen Lösung der mathematischen Modelle der einzelnen Prozesseinheiten des PtL-Prozesses wurde *Matlab*® verwendet. Auf die Programmierung in *Matlab*® und die verwendeten Solver wird in Anhang J eingegangen.

6.1 Betrachtete chemische Spezies und deren physikalische Eigenschaften

Ausgewählte physikalische Eigenschaften der chemischen Spezies gehen in die mathematischen Modelle der RWGS, der FTS, des HC und des Flashs ein.

Es werden 151 chemische Spezies berücksichtigt. Neben den Permanentgasen H_2 , CO , N_2 und CO_2 , werden Wasser sowie die Kohlenwasserstoffe C_1 bis C_{50} betrachtet. Bei den Kohlenwasserstoffen wird zwischen n-Alkanen (n- C_1 bis n- C_{50}), iso-Alkanen (iso- C_4 bis iso- C_{50}) und Olefinen (o- C_2 bis o- C_{50}) unterschieden. Alle Strukturisomere der iso-Alkane und Olefine einer Kettenlänge werden dabei zusammengefasst und als monoverzweigte 2-Methyl-Alkane bzw. als 1-Olefine angenähert.

Die thermodynamischen Eigenschaften der betrachteten chemischen Spezies wurden, falls Daten vorhanden, aus der Datenbank des National Institute of Standards and Technology (NIST) [179] oder dem VDI²-Wärmeatlas [180] entnommen. Dies trifft vor allem auf die Gase H_2 , CO , N_2 , CO_2 und Wasser sowie die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe

²Verein Deutscher Ingenieure (VDI)

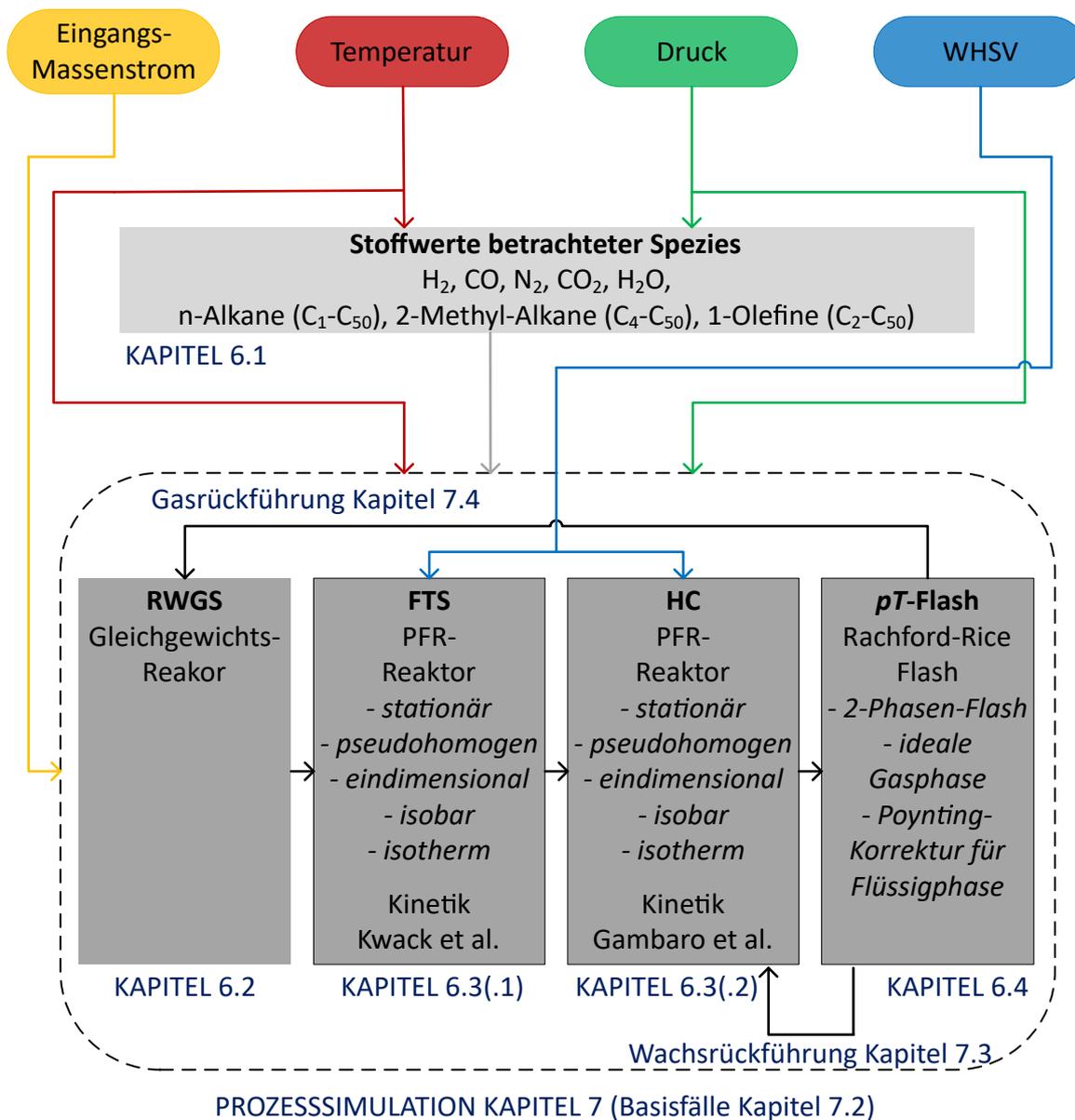


Abb. 6.1: Flussdiagramm zur vereinfachten schematischen Darstellung der Zusammenhänge der mathematischen Modellierung der einzelnen Prozesseinheiten des PtL-Prozesses (RWGS, FTS, HC und Flash) sowie der Prozesssimulation des gesamten PtL-Prozesses auf Basis der RWGS, der FTS und des HC. Für die genaue Erklärung siehe die Verweise auf die Abschnitte der Kapitel 6 und 7.

zu. Anderenfalls wurden die thermodynamischen Eigenschaften der Spezies mithilfe der Korrelationen aus Tabelle 6.1 berechnet. Wo möglich wird für Kohlenwasserstoffe mit derselben Anzahl an C-Atomen zwischen den Eigenschaften der n-Alkane, iso-Alkane und Olefine unterschieden.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Korrelationen für die Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften, insbesondere für langkettige Kohlenwasserstoffe, sorgfältig ausgewählt werden müssen. Zum Beispiel überschätzt die weitverbreitete Gruppenbeitragsmethode von Joback den Normalsiedepunkt für langkettige Kohlenwasserstoffe stark, siehe Abbildung O.1 in Anhang O.

Tab. 6.1: Verwendete Korrelationen zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften der betrachteten Kohlenwasserstoffe.

physikal. Eigenschaft	Korrelation	Quelle
Viskosität	Nannoolal, Rarey und Ramjugernath (2009)	[181]
Dichte (Flüssigkeit)	Ramos-Estrada, Inglesias-Silva und Hall (2006)	[182]
kritische Temperatur	Nannoolal, Rarey und Ramjugernath (2007)	[183]
Normalsiedepunkt	Nannoolal et al. (2004)	[184]
molares Volumen am Normalsiedepunkt	Schroeder und Partington (1949)	[185]
Diffusionsvolumen	Fuller, Schettler und Giddings (1966)	[186]
Dampfdruck	Nannoolal, Rarey und Ramjugernath (2008)	[187]
Henry Koeffizient	Marano und Holder (1997)	[188]

6.2 Gleichgewichtsreaktor zur Modellierung der Rückwärtigen Wassergas-Shift Reaktion (RWGS)

In diesem Abschnitt wird das mathematische Modell zur Modellierung der RWGS vorgestellt. Der erste Teil des Abschnitts fokussiert sich auf die Grundlagen des Modells, wohingegen im zweiten Teil des Abschnitts mittels einer Parameterstudie ideale Betriebsbedingungen für die RWGS im Rahmen des PtL-Prozesses ermittelt werden. Die festgelegten Betriebsbedingungen der RWGS werden in der nachfolgenden Prozesssimulation des gesamten PtL-Prozesses in Kapitel 7 verwendet.

Der Reaktor für die RWGS wird als idealer Gleichgewichtsreaktor modelliert. Diese Vereinfachung ist dadurch gerechtfertigt, dass bei hohen Temperaturen, die aus thermodynamischen Gründen für einen hohen Umsatzgrad der endothermen Reaktion erforderlich sind, der Umsatzgrad der RWGS, zumindest bei angemessenen Verweilzeiten der Edukte im Reaktor, selten durch die Kinetik limitiert ist [189]. Zudem bietet die Modellierung der RWGS basierend auf dem thermodynamischen Gleichgewicht anstatt einem kinetischen Modell den Vorteil, dass die Umsetzung von kurzkettigen Alkanen relativ einfach berücksichtigt werden kann.

Die Gleichgewichtszusammensetzung des RWGS-Produktstroms bei gegebener Eingangstromzusammensetzung, Temperatur und gegebenem Druck wird mit der Methode der Minimierung der freien Gibbs'schen Energie berechnet. Im Gegensatz zur Berechnung des Gleichgewichts mit Methoden, die auf Stoffbilanzen basieren, bietet diese Methode den Vorteil, dass nicht alle möglichen Reaktionen a priori spezifiziert werden müssen und somit eine allgemeine Gleichgewichtszusammensetzung bestimmt werden kann. Für die Minimierung der Gibbs'schen Energie werden folgende chemischen Spezies betrachtet: CO₂, H₂O, CO, H₂, CH₄, N₂, n-Alkane C₁-C₈ und fester Kohlenstoff. Mathematisch gesehen wird die freie Gibbs'schen Energie des Systems bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck unter der Randbedingung der Elementerhaltung minimiert, siehe

Gleichungen 6.1 und 6.2. Die ersten Summanden der freien Gibbs'sche Energie berücksichtigen alle unter Reaktionsbedingungen gasförmig vorliegenden Spezies, wohingegen der letzte Summand die kondensierte Spezies Kohlenstoff berücksichtigt.

$$\min G(p, T) = \sum_i N_i \left(g_i(p_{\text{ref}}, T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{N_i \cdot \phi_i(p, T) \cdot p}{p_{\text{ref}} \cdot \sum_i N_i} \right) + N_{\text{C(s)}} \cdot g_{\text{C(s)}}(p_{\text{ref}}, T) \quad (6.1)$$

$$\sum_l e_{il} \cdot N_i - e_l^0 = 0 \quad \text{für } N_i \geq 0 \quad (6.2)$$

Der Bezugsdruck p_{ref} ist 1 bar. Die temperaturabhängigen molaren Gibbs'schen Energien aller betrachteten Spezies bei Bezugsdruck ergeben sich aus den molaren Enthalpien und den molaren Entropien nach Gleichung 6.3. Die molaren Enthalpien und Entropien bei gegebener Temperatur wurden dabei mit den stoffspezifischen Polynomgleichungen der National Aeronautics and Space Administration (NASA) [190] abgeschätzt. Die Fugazitätskoeffizienten der gasförmigen Spezies in der Mischung wurden mit Hilfe der Peng-Robinson (PR)-Zustandsgleichung [180] ermittelt, siehe Anhang K.

$$g_i(p_{\text{ref}}, T) = h_i(p_{\text{ref}}, T) - T \cdot s_i(p_{\text{ref}}, T) \quad (6.3)$$

Um ideale Betriebsbedingungen der RWGS im Rahmen des PtL-Prozesses festzulegen, wird im Folgenden die RWGS ausgehend von den Edukten H_2 und CO_2 näher betrachtet. Abbildung 6.2 zeigt die molare Gleichgewichtszusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur, des Drucks und des molaren H_2/CO_2 -Verhältnisses des Eduktgasstroms. Dabei orientieren sich die jeweils konstant angenommenen Bedingungen an den später festgelegten idealen Betriebsbedingungen der RWGS. Der Einfluss der Temperatur, des Drucks und des molaren H_2/CO_2 -Verhältnisses auf die molare Gleichgewichtszusammensetzung ist im Detail wie folgt zu beschreiben.

Erst ab Temperaturen über 700°C ($p = 6$ bar und molares H_2/CO_2 -Verhältnis des Eduktgasstroms = 1) ist die RWGS die dominierende Reaktion und es wird CO gebildet. Da die RWGS eine äquimolare Reaktion ist, sind (bei stöchiometrischem H_2/CO_2 -Verhältnis des Eduktgasstroms) die Gleichgewichtsmolanteile der Edukte CO_2 und H_2 , sowie auch die der Produkte CO und H_2O gleich.

Steigender Druck ($T = 800^\circ\text{C}$, molares H_2/CO_2 -Verhältnis des Eduktgasstroms = 1) begünstigt die Bildung von Methan und festem Kohlenstoff bei der RWGS.

Ein zunehmendes molares H_2/CO_2 -Verhältnis des Eduktgasstroms ($T = 800^\circ\text{C}$, $p = 6$ bar) verschiebt das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte. Bei den betrachteten Reaktionsbedingungen beträgt bei einem H_2/CO_2 -Verhältnis des Eduktgasstroms von 1,95

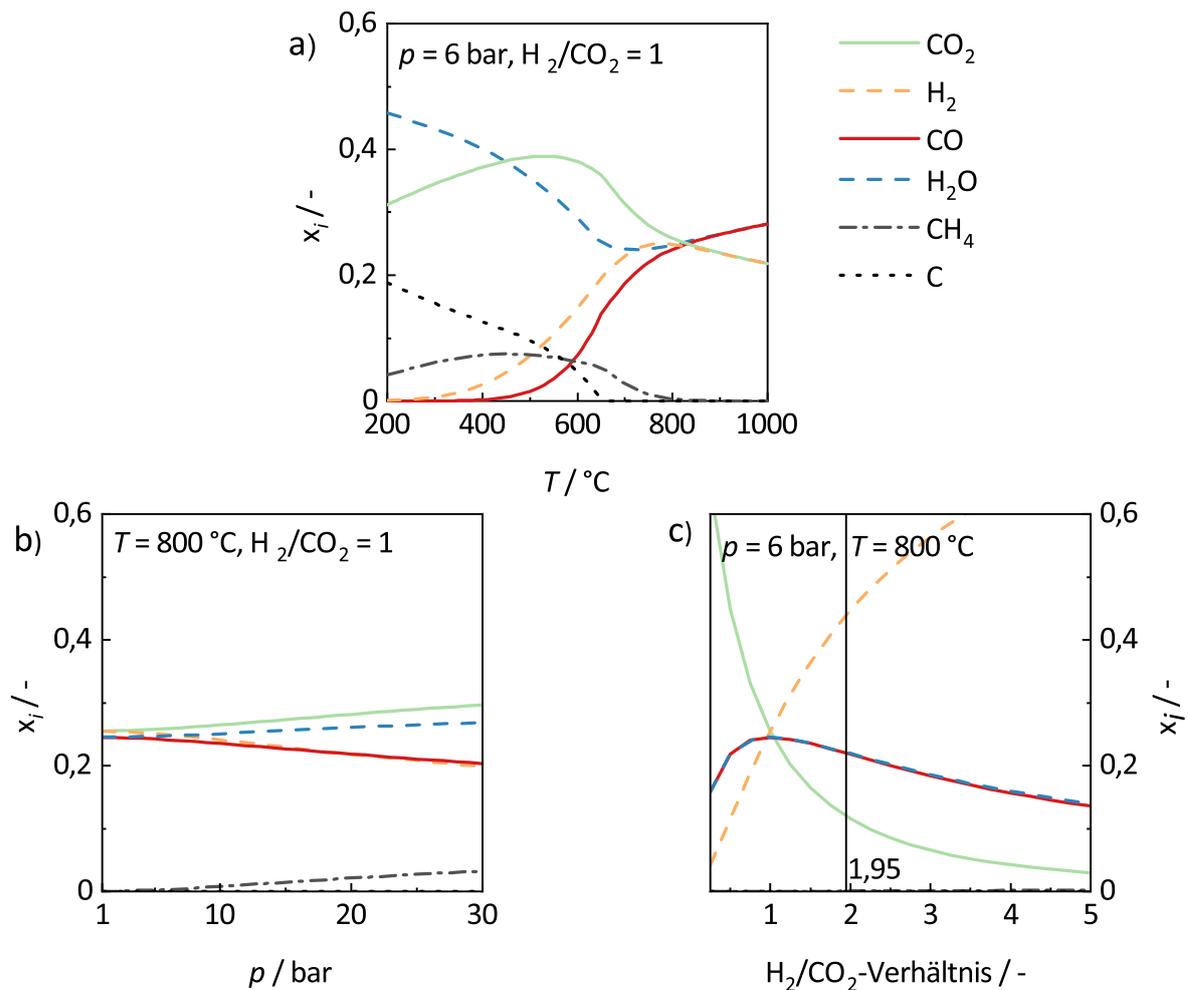


Abb. 6.2: Molare Gleichgewichtszusammensetzung der chemischen Spezies CO_2 , H_2 , CO , H_2O , CH_4 und festem Kohlenstoff als Funktion der Temperatur (a), des Drucks (b) und des molaren H_2/CO_2 -Verhältnisses (c) des RWGS-Eduktstroms. Der Eduktgasstrom besteht nur aus H_2 und CO_2 im angegebenen Verhältnis. Das Gleichgewicht wurde nach der Methode der Minimierung der freien Gibbs'schen Energie berechnet.

das molare H_2/CO -Gleichgewichtsverhältnis 2, was dem theoretischen Synthesegasverhältnis für die FTS zur Produktion von unendlich langen n-Alkanen entspricht, siehe Gleichung 2.4.

Grundsätzlich ist festzuhalten, dass bei der Modellierung der RWGS als Gleichgewichtsreaktion bei den untersuchten Bedingungen keine signifikanten Mengen an Kohlenwasserstoffen n- C_2 bis n- C_8 gebildet werden. Daher sind diese in Abbildung 6.2 nicht dargestellt. Im Fall, dass Produktgas aus der FTS oder dem HC in die RWGS zurückgeführt wird, werden die Kohlenwasserstoffe n- C_2 bis n- C_8 vollständig in der RWGS umgewandelt. Das optimale molare H_2/CO_2 -Verhältnis des frisch zugeführten Gasstroms für ein molares H_2/CO -Gleichgewichtsverhältnis von 2 verschiebt sich dabei abhängig vom Anteil und der Zusammensetzung des zurückgeführten Gasstroms.

Die Betriebsbedingungen der RWGS wurden für die folgende Prozesssimulation des gesamten PtL-Prozesses wie folgt festgesetzt: $T = 800\text{ °C}$, $p = 6\text{ bar}$, molares H_2/CO_2 -Verhältnis des Eduktgasstroms = 2 (ohne Gasrückführung) und molares H_2/CO -Gleichgewichtsverhältnis = 2.

Gründe hierfür sind erstens, dass erst bei höheren Temperaturen die Bildung von Methan und festem Kohlenstoff vernachlässigbar ist. Zweitens stellt die RWGS bei 6 bar eine Druckzwischenstufe zwischen Umgebungsdruck und dem Druckniveau der FTS und des HC von typischerweise 30 bar dar. PEM und AEL Elektrolyse zur Bereitstellung des H_2 können auch über Umgebungsdruck betrieben werden, siehe Kapitel 2.1. Aus energetischen und sicherheitstechnischen Gesichtspunkten ist es sinnvoll, flüssiges Wasser und CO_2 anstelle von Synthesegas zu verdichten und somit eine erste Kompressionsstufe vor der RWGS zu installieren. Falls Gaszwischenpeicher unter hohem Druck vorhanden sind, kann auch der Betrieb der RWGS bei höherem Druck in Erwägung gezogen werden. Ein höherer Druck würde jedoch die Bildung von Methan und festem Kohlenstoff begünstigen und die Zufuhr von Wasser erfordern. Es wird darauf hingewiesen, dass bei der Modellierung der RWGS als Gleichgewichtsreaktor bei den festgelegten Reaktionsbedingungen kein Wasser zugeführt werden muss, um Koksbildung zu vermeiden. Drittens sollte das molare H_2/CO -Gleichgewichtsverhältnis für die nachfolgende FTS nahe 2 liegen.

Bei den festgelegten Betriebsbedingungen der RWGS ist der CO_2 -Umsatzgrad auf 63,5 % limitiert (ohne Gasrückführung). Unter der Annahme, dass Wasser vollständig aus dem RWGS-Produktgasstrom entfernt wird, ist das Synthesegas mit 16,6 mol % CO_2 verdünnt. CO_2 wirkt bei der kobaltbasierten FTS wie ein Inertgas und führt zu einem niedrigeren CO-Umsatzgrad, was jedoch durch eine größere Katalysatormenge ausgeglichen werden kann. Alternativ könnte die adsorptive Abtrennung von CO_2 in Betracht gezogen werden.

6.3 Propfstromreaktor zur Modellierung der FTS und des HC

In diesem Abschnitt wird das mathematische Modell zur Modellierung der FTS und des HC vorgestellt. Nachdem die Grundlagen des Modells erklärt wurden, wird auf die verwendeten Kinetiken der FTS und des HC sowie die Anpassung deren sensitiven Parameter an experimentelle Daten eingegangen. Abschließend werden mittels einer Optimierung Gestaltungsrichtlinien für die Integration von FTS und HC auf Reaktorebene abgeleitet.

Die Reaktoren für die FTS und das HC werden als ideale Propfstromreaktoren (PFR) modelliert. Es werden folgende vereinfachende Annahmen getroffen: stationärer Zustand, eindimensional, isotherm und isobar. Unter der Annahme, dass mikrostrukturierte Reaktoren für die FTS und das HC verwendet werden, sind diese Annahmen gerecht-

fertigt. Zahlreiche Studien zeigen, dass es möglich ist, mikrostrukturierte Reaktoren quasi-isotherm [76, 191, 192] und mit einem geringen Druckverlust [72, 193–195] zu betreiben. Die kleinen Abmessungen der Strukturen der Mikroreaktoren und die damit verbundenen kurzen Diffusionswege wirken der Ausbildung starker Konzentrationsgradienten orthogonal zur Flussrichtung entgegen. Für den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Mikrofestbettreaktor bestätigen die experimentellen Ergebnisse, dass dieser quasi-isotherm betrieben werden kann, siehe Kapitel 5.1.1. Der Druckverlust sowie die axiale und radiale Dispersion wurden, wie in Anhang H beschrieben, abgeschätzt und als vernachlässigbar eingestuft.

Die grundlegende Massenbilanz jeder Spezies i des pseudohomogenen Reaktormodells lautet wie folgt:

$$\frac{d\dot{m}_i}{dz} = R_i \cdot M_i \cdot \frac{m_{\text{kat}}}{L_R} \quad (6.4)$$

Bei der Integration von FTS und HC in einen Reaktor ergibt sich basierend auf Gleichung 6.4 die Massenbilanz jeder Spezies i nach Gleichung 6.5. Die Schüttdichten der Katalysatoren $\rho_{\text{sch,kat}}$ als Funktion der dimensionslosen Reaktorlauflänge z unterscheiden sich für die verschiedenen Katalysatoranordnungen (sequentiell, hybrid), siehe Gleichungen 6.6 und 6.7. Dabei ist z_s die dimensionslose Reaktorlauflänge, bei der im Falle der sequentiellen Anordnung der Katalysatoren der FT-Abschnitt endet und der HC-Abschnitt beginnt.

$$\frac{d\dot{m}_i}{dz} = (r_{i,\text{FTS}} \cdot \rho_{\text{sch,kat,FTS}}(z) + r_{i,\text{HC}} \cdot \rho_{\text{sch,kat,HC}}(z)) \cdot M_i \cdot \frac{V_R}{L_R} \quad (6.5)$$

$$\begin{aligned} \rho_{\text{sch,kat,FTS}}(z) &= \frac{m_{\text{kat,FTS}}}{V_R \cdot z_s} \quad (z \leq z_s), \\ \rho_{\text{sch,kat,HC}}(z) &= \frac{m_{\text{kat,HC}}}{V_R (1 - z_s)} \quad (z > z_s) \quad \text{für FT/HC seq} \end{aligned} \quad (6.6)$$

$$\begin{aligned} \rho_{\text{sch,kat,FTS}}(z) &= \frac{m_{\text{kat,FTS}}}{V_R} \\ \rho_{\text{sch,kat,HC}}(z) &= \frac{m_{\text{kat,HC}}}{V_R} \quad \text{für FT/HC hybrid} \end{aligned} \quad (6.7)$$

Im pseudohomogenen Propfstromreaktormodell wird kein Phasengleichgewicht berücksichtigt. Die im Reaktor unter Reaktionsbedingungen vorliegenden Gas- und Flüssigphasen werden zu einer Pseudophase zusammengefasst. Der Partialdruck der Spezies

i , von der die Reaktionsgeschwindigkeiten r_i abhängig sind, wird mit Hilfe des idealen Gasgesetzes nach Gleichung 6.8 angenähert.

$$p_i = \frac{\dot{m}_i/M_i}{(\sum_i \dot{m}_i/M_i)} \cdot p \quad (6.8)$$

6.3.1 Kinetik der FTS

Für die Modellierung der Kinetik der FTS wird auf das kinetische Modell von Kwack et al. [196] zurückgegriffen. Die kinetischen Parameter des Modells wurden dabei an die vorliegenden experimentellen Daten nach der in Kapitel 6.3.3 beschriebenen Vorgehensweise angepasst.

Kwack et al. entwickelte das kinetische Modell für die kobaltkatalysierte FTS basierend auf dem Carbid-Mechanismus. Es werden die Edukte H_2 und CO sowie die Produkte n -Alkane und Olefine betrachtet. Dabei werden Olefine einer Kettenlänge unabhängig von der Anzahl und Position der Doppelbindung zusammengefasst. Die Entstehung von iso-Alkanen wird nicht betrachtet. Die iso-Alkan Selektivitäten während des FT-Referenzexperiments betragen maximal 5 %, siehe Kapitel 5.1.1, wodurch diese Vereinfachung gerechtfertigt ist. Die dissoziative Adsorption von H_2 wird als reversibel betrachtet. Auch die Adsorption von CO wird als reversibel angenommen, wohingegen die Dissoziation von CO als irreversibel angesehen wird. Die Kettenwachstums- und Abbruchreaktionen der Paraffine werden als irreversibel betrachtet. Die mögliche Readsorption von Olefinen wird berücksichtigt.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Spezies nach dem kinetischen Modell von Kwack et al. sind in den Gleichungen L.1 bis L.8 in Anhang L dargestellt. Für weitere Details bezüglich des kinetischen Modells von Kwack et al. sei auf die Veröffentlichung [196] verwiesen.

6.3.2 Kinetik des HC

Für die Modellierung der Kinetik des HC wird das kinetische Modell von Gambaro et al. [197] verwendet. Die kinetischen Parameter des Modells wurden dabei an die vorliegenden experimentellen Daten nach der in Kapitel 6.3.3 beschriebenen Vorgehensweise angepasst.

Gambaro et al. entwickelte das kinetische Modell für das Cracken von FT-Wachsen. Es werden die Edukte H_2 , n -Alkane und iso-Alkane sowie die Produkte n -Alkane und iso-Alkane betrachtet. Dabei werden iso-Alkane einer Kettenlänge unabhängig von der Anzahl und Position der Verzweigungen zusammengefasst. Der (De)hydrierungsschritt wird als so schnell angenommen, dass keine Olefine betrachtet werden. Es wird davon ausgegangen, dass n -Alkane zunächst isomerisiert werden, um im Anschluss gecrackt werden zu können. Das heißt, n -Alkane können nicht direkt, sondern lediglich iso-Alkane

$$C \xrightarrow{0} C \xrightarrow{0} C \xrightarrow{p/2} C \xrightarrow{p} C \xrightarrow{p} C \xrightarrow{p} C \xrightarrow{p} C \xrightarrow{p/2} C \xrightarrow{0} C \xrightarrow{0} C$$

$$p=1/(n_c-6)$$

Abb. 6.3: Wahrscheinlichkeitsverteilung für das Cracken der C-C-Bindungen der Kohlenwasserstoffe nach dem kinetischen Modell von Gambaro et al. [197]. Die Zahl über den C-C-Bindungen gibt die Crackwahrscheinlichkeit an. Die vier terminalen Bindungen eines Moleküls werden nicht gecrackt. Es werden bevorzugt die mittleren Bindungen gecrackt.

können direkt gecrackt werden. Durch Cracken der iso-Alkane können sowohl kürzerkettige n-Alkane als auch iso-Alkane entstehen. Es werden folgende Annahmen getroffen: Erstens werden nur iso-Alkane ab iso-C₆ gecrackt. Dabei unterliegt das Cracken der C-C-Bindungen des Moleküls einer Wahrscheinlichkeitsfunktion. Diese sagt voraus, dass die vier terminalen Bindungen nicht, sondern bevorzugt die mittleren Bindungen gecrackt werden, siehe Abbildung 6.3. Zweitens entsteht iso-C₄ nur durch Cracken von längerkettigen Alkanen und nicht durch Isomerisieren von n-C₄. Um die Anzahl der kinetischen und thermodynamischen Größen der betrachteten Alkane zu verringern, wird eine Kettenlängenabhängigkeit der Größen in Form einer Potenzfunktion angenommen, siehe beispielhaft Gleichung 6.9 für eine beliebige Größe *Z*. Eine eventuell auftretende Koksbildung beim HC mit niedrigem H₂-Partialdruck [198] wird nicht berücksichtigt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Spezies nach dem kinetischen Modell von Gambaro et al. sind in den Gleichungen M.1 bis M.8 in Anhang M dargestellt. Für weitere Details bezüglich des kinetischen Modells von Gambaro et al. sei auf die Veröffentlichung [197] verwiesen.

$$Z = Z_{\text{Basis}} \cdot n_c^{Z_{\text{Exponent}}} \quad (6.9)$$

6.3.3 Ermittlung kinetischer Parameter für FTS und HC

Geeignete Schätzwerte der kinetischen Parameter der verwendeten FT-Kinetik (Kapitel 6.3.1) und der HC-Kinetik (Kapitel 6.3.2) wurden ermittelt. Dazu wurden zuerst die sensitiven kinetischen Parameter beider Kinetiken mittels einer globalen varianzbasierten Sensitivitätsanalyse identifiziert. Anschließend wurden die Werte der sensitiven kinetischen Parameter mit der Methode der Minimierung der Fehlerquadratsumme an die vorliegenden experimentellen Daten angepasst.

Sensitivitätsanalyse der kinetischen Parameter für FTS und HC

Sowohl die FT- als auch die HC-Kinetik enthält viele kinetische Parameter: Die FT-Kinetik hat 11 und die HC-Kinetik 13 teilweise noch temperaturabhängige kinetische Parameter,

die stark korreliert sind. Darüber hinaus ist die experimentelle Datenbasis begrenzt. Daher ist es bei Berücksichtigung aller kinetischen Parameter schwierig, dass Lösungsalgorithmen zur Bestimmung der Parameterschätzwerte konvergieren und optimale Schätzwerte statistisch signifikant bestimmt werden können. Aus diesem Grund wurde zunächst die Anzahl der anzupassenden Parameter weitmöglichst reduziert.

Mittels einer globalen varianzbasierten Sensitivitätsanalyse nach Sobol [199] wurden die kinetischen Parameter identifiziert, die den größten Einfluss auf den Umsatzgrad und die Selektivitäten der FTS bzw. des HC haben. Im Vergleich zu einer lokalen Sensitivitätsanalyse bietet eine globale Sensitivitätsanalyse die Möglichkeit, den Einfluss bestimmter Eingangsparameter auf definierte Ausgangsgrößen in einem großen Bereich der Eingangsparameter zu untersuchen und damit eine allgemeinere Analyse durchzuführen. Im Unterschied zu einer regressionsbasierten Sensitivitätsanalyse wird bei der varianzbasierten Sensitivitätsanalyse kein linearer Zusammenhang zwischen den Eingangsparametern und den Ausgangsgrößen zugrunde gelegt. Für die Durchführung der varianzbasierten Sensitivitätsanalyse nach Sobol ist auf Anhang N verwiesen.

Die ermittelten sogenannten Haupt- und Totaleffekte sind Sensitivitätsmaße für die relativen Anteile der Änderung einer bestimmten Ausgangsgröße, die auf die Änderung eines bestimmten Eingangsparameters zurückgeführt werden kann. Der Haupteffekt beschreibt den direkten Einfluss eines Eingangsparameters auf die Varianz einer Ausgangsgröße, wohingegen der Totaleffekt zusätzliche Wechselwirkungseffekte mit anderen Eingangsparametern berücksichtigt. Da bei der Betrachtung der Totaleffekte Wechselwirkungen zwischen zwei Eingangsparametern in beiden dazugehörigen Totaleffekten berücksichtigt werden, weist eine Summe aller Totaleffekte, die > 1 ist, auf starke Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Eingangsparametern hin.

Die Sensitivitätsanalysen der FT- und HC-Kinetik wurden jeweils mit einer Basisanzahl von 10.000 Stichproben, das heißt Wertekombinationen der Eingangsparameter, durchgeführt. Das analysierte System basiert auf dem in Kapitel 6.3 beschriebenen Modell des idealen Propfstromreaktors, wobei typische Betriebsbedingungen für die FTS und das HC festgelegt wurden, siehe Tabellen 6.2 und 6.3.

Für die FTS wurde der Einfluss der kinetischen Parameter auf den CO-Umsatzgrad, die Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktionen C_1 - C_9 , C_{10} - C_{20} und C_{21+} sowie die Olefin Selektivität untersucht. Die Grenzen der kinetischen Parameter wurden dabei durch die Literaturwerte der jeweiligen Parameter bei einer Referenztemperatur von $T_{\text{ref}} = 240\text{ °C}$ multipliziert mit einem Faktor 0,1 (untere Grenze) und 10 (obere Grenze) festgelegt, siehe Tabelle 6.2.

Die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse der FT-Kinetik sind in Abbildung 6.4 dargestellt. Lediglich die Parameter $K_{\text{H}_2}^{\text{ad}}$, $k_{\text{CO}}K_{\text{CO}}^{\text{ad}}$, k_{IN} , k_{G} , k_{P_n} haben im untersuchten Bereich einen großen Einfluss auf den Umsatzgrad und die Selektivitäten der FTS. Folglich wurden nur die Werte dieser Parameter an die experimentellen Daten angepasst und für alle anderen

Parameter wurden die Literaturschätzwerte übernommen. Da der CO-Umsatzgrad nach den experimentellen Ergebnissen aus Kapitel 5.1.1 die stärkste Temperaturabhängigkeit zeigt und dieser hauptsächlich durch die Parameter k_{IN} und k_G beeinflusst wird, wurden nur diese zwei Parameter temperaturabhängig angenommen. Die Summe der Totaleffekte der kinetischen Parameter ist insbesondere für die Selektivitäten > 1 , was die Wechselwirkungen der kinetischen Parameter untereinander veranschaulicht.

Für das HC wurde der Einfluss der kinetischen Parameter auf den C_{21+} -Umsatzgrad, die Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktionen C_1-C_9 , $C_{10}-C_{20}$ und C_{21+} sowie die iso-Alkan Selektivität untersucht. Die kinetischen Parameter, die die Kettenlängenabhängigkeit der kinetischen und thermodynamischen Größen beschreiben, wurden aus der Literatur übernommen, da diese einen dominierenden Einfluss haben und ansonsten eine Anpassung der kinetischen Parameter an experimentelle Daten mit ausreichender statistischer Signifikanz nicht möglich ist, siehe Abbildung O.2 in Anhang O.

Die Grenzen der variablen kinetischen Parameter wurden iterativ im Anschluss des Kinetikfits in Kapitel 6.3.3 durch die angepassten Schätzwerte der jeweiligen Parameter bei einer Referenztemperatur von $T_{ref} = 240\text{ °C}$ multipliziert mit einem Faktor 0,1 (untere Grenze) und 10 (obere Grenze) festgelegt, da sich die an die experimentellen Daten angepassten Schätzwerte teilweise von den Schätzwerten aus der Literatur um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Die Werte der konstanten Parameter sowie die Grenzen der variablen Parameter für die Sensitivitätsanalyse sind Tabelle 6.3 zu entnehmen.

Die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse der HC-Kinetik sind in Abbildung 6.5 dargestellt. Lediglich die Parameter Par1, Par9, Par11 und Par15 haben im untersuchten Bereich einen großen Einfluss auf den Umsatzgrad und die Selektivitäten des HC. An dieser Stelle sei erwähnt, dass der Parameter Par15 im Vergleich zur Sensitivitätsanalyse der HC-Kinetik innerhalb des Wertebereichs der Parameter aus der Literatur deutlich an Signifikanz gewinnt, da die angepassten Werte der Geschwindigkeitskonstanten für das Isomerisieren und Cracken (Par9 und Par11) wesentlich kleiner und damit weniger dominant sind. Folglich wurden nur die Werte der oben genannten Parameter an die experimentellen Daten angepasst und für alle anderen Parameter wurden die Literaturschätzwerte übernommen. Die Parameter Par9 und Par11 fließen in die Geschwindigkeitskonstanten für das Isomerisieren und Cracken ein, siehe Gleichungen M.19 und M.20, und wurden nach Gambaro et al. [197] als temperaturabhängig angenommen, wohingegen alle anderen Parameter temperaturunabhängig betrachtet wurden. Auch hier ist die Summe der Totaleffekte der kinetischen Parameter insbesondere für die Selektivitäten > 1 , was auf eine Korrelation der kinetischen Parameter zurückzuführen ist.

Tab. 6.2: Zusammenfassung der konstanten und variablen Parameter für die Sensitivitätsanalyse der FT-Kinetik.

Versuchsbedingungen	Wert	
p / bar	30	
$T / ^\circ\text{C}$	240	
$\text{WHSV} / \text{h}^{-1}$	6	
kinetische Parameter	untere Grenze	obere Grenze
$K_{\text{H}_2}^{\text{ad}} / \text{bar}^{-1}$	$3,91 \cdot 10^{-6}$	$3,91 \cdot 10^{-4}$
$k_{\text{CO}} K_{\text{CO}}^{\text{ad}} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$2,76 \cdot 10^{-3}$	$2,76 \cdot 10^{-1}$
$k_{\text{IN}} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	$3,73 \cdot 10^{-2}$	3,73
$k_{\text{CH}_4} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	1,89	$1,89 \cdot 10^2$
$k_{\text{G}} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	$6,88 \cdot 10^{-2}$	6,88
$k_{\text{P}_2} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	$3,19 \cdot 10^{-1}$	$3,19 \cdot 10^1$
$k_{\text{P}_n} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	1,21	$1,21 \cdot 10^2$
$k_{\text{O}_2} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	$2,40 \cdot 10^{-2}$	2,40
$k_{\text{O}_n} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	1,35
$k_{\text{O}_2}^{\text{rev}} K_{\text{O}_n}^{\text{ad}} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$	1,66	$1,66 \cdot 10^2$
$k_{\text{O}_n}^{\text{rev}} K_{\text{O}_n}^{\text{ad}} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$1,78 \cdot 10^{-1}$	$1,78 \cdot 10^1$

Tab. 6.3: Zusammenfassung der konstanten und variablen Parameter für die Sensitivitätsanalyse der HC-Kinetik. Die Parameter, die die Abhängigkeit der thermodynamischen und kinetischen Größen von der Kettenlänge beschreiben, wurden von Gambaro et al. [197] übernommen.

Versuchsbedingungen	Wert	
p / bar	30	
$T / ^\circ\text{C}$	240	
$\text{WHSV} / \text{h}^{-1}$	6	
\dot{m}_{in}	repräsentativer FT-Strom bei $X_{\text{CO}} \approx 60\%$	
kinetische Parameter	Wert	
konstante Parameter	Wert	
Par2 / -	$2,08 \cdot 10^{-1*}$	
Par4 / -	$1,00 \cdot 10^{-1*}$	
Par10 / -	5,02*	
Par12 / -	4,66*	
Par17 / -	$9,59 \cdot 10^{-1*}$	
variable Parameter	untere Grenze	obere Grenze
Par1 / MPa^{-1}	$3,25 \cdot 10^2$	$3,25 \cdot 10^4$
Par3 / MPa^{-1}	3,48	$3,48 \cdot 10^2$
Par9 / $\text{kmol/h/kg}_{\text{kat}}$	$1,82 \cdot 10^{-8}$	$1,82 \cdot 10^{-6}$
Par11 / $\text{kmol/h/kg}_{\text{kat}}$	$7,20 \cdot 10^{-7}$	$7,20 \cdot 10^{-5}$
Par13 / -	6,62	$6,62 \cdot 10^2$
Par14 / -	$5,55 \cdot 10^1$	$5,55 \cdot 10^3$
Par15 / -	0**	1**
Par16 / -	1,82	$1,82 \cdot 10^2$

* übernommen von Gambaro et al. [197]

** engere Grenzen als *10, da ansonsten physikalisch nicht sinnvoll, siehe Gleichung M.14

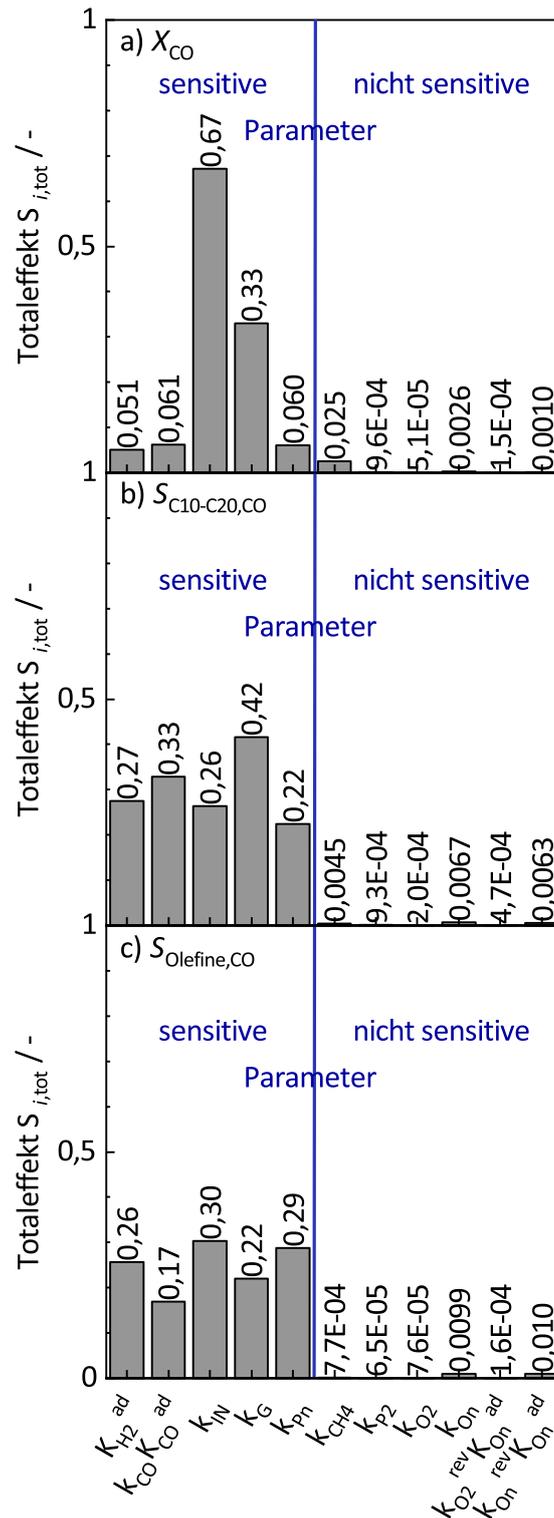


Abb. 6.4: Globale varianzbasierte Sensitivitätsanalyse der FT-Kinetik nach Sobol. Totaleffekte der kinetischen Parameter $k_{H_2}^{ad}$, k_{CO}^{ad} , k_{IN} , k_G , k_{Pn} , k_{CH_4} , k_{P_2} , k_{O_2} , k_{O_n} , $k_{O_n}^{rev}$, $k_{O_n}^{ad}$ und $k_{O_n}^{ad}$ für die in Kapitel 3.2 definierten Zielgrößen CO-Umsatzgrad (a), C₁₀-C₂₀-Selektivität (b) und Olefin Selektivität (c). Die Totaleffekte für die C₁-C₉-Selektivität und C₂₁+ -Selektivität sind qualitativ gleich, siehe Abbildung O.3 in Anhang O. Lediglich die als sensitiv markierten Parameter haben einen großen Einfluss auf den Umsatzgrad und die Selektivitäten der FTS. Die Basisanzahl an Stichproben betrug 10.000. Die konstanten Versuchsbedingungen und die oberen und unteren Grenzen der betrachteten Parameter sind der Tabelle 6.2 zu entnehmen.

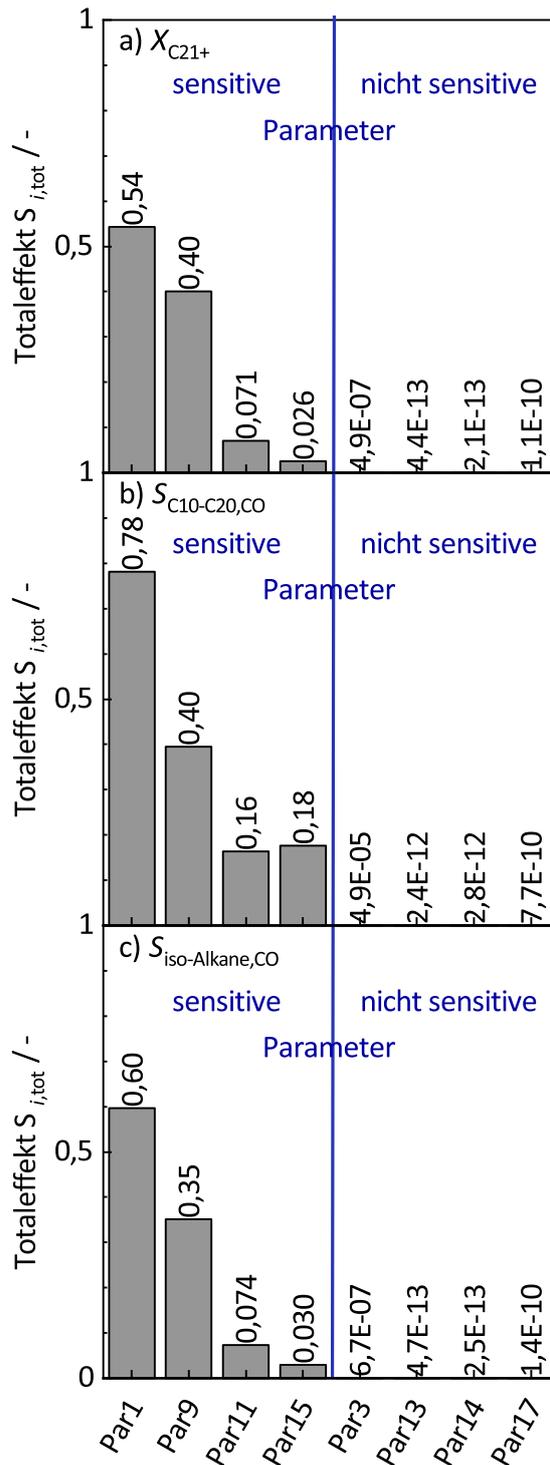


Abb. 6.5: Globale varianzbasierte Sensitivitätsanalyse der HC-Kinetik nach Sobol. Totaleffekte der kinetischen Parameter Par1, Par9, Par11, Par15, Par3, Par13, Par14 und Par17 für die in Kapitel 3.2 definierten Zielgrößen C_{21+} -Umsatzgrad (a), C_{10} - C_{20} -Selektivität (b) und iso-Alkan Selektivität (c). Die Totaleffekte für die C_1 - C_9 -Selektivität und C_{21+} -Selektivität sind qualitativ gleich, siehe Abbildung O.4 in Anhang O. Lediglich die als sensitiv markierten Parameter haben einen großen Einfluss auf den Umsatzgrad und die Selektivitäten des HC. Die Basisanzahl an Stichproben betrug 10.000. Die konstanten Versuchsbedingungen und die oberen und unteren Grenzen der betrachteten Parameter sind der Tabelle 6.3 zu entnehmen.

Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten und Aktivierungsenergien für FTS und HC

Es wurden die Werte der in Kapitel 6.3.3 bestimmten sensitiven Parameter der FT- und HC-Kinetik an die vorliegenden experimentellen Daten angepasst.

Mathematisch wurde dazu die gewichtete Fehlerquadratsumme zwischen experimentellen und simulierten Zielgrößen Z minimiert, siehe Gleichung 6.10. Dabei ist N die Anzahl der Versuchspunkte und N_Z die Anzahl der definierten Zielgrößen. Die Gewichtung σ der einzelnen Zielgrößen ergibt sich aus dem Produkt des relativen Fehlers Δ_{rel} und der Zielgröße, siehe Gleichung 6.11. Um eine zu starke Gewichtung kleiner Messwerte, die im Allgemeinen stark fehlerbehaftet sind, zu vermeiden, wurde ein Schwellenwert eingeführt. Unterhalb dieses Schwellenwertes kann der relative Fehler nicht mehr unabhängig vom Messwert angenommen werden, sondern steigt stark an.

$$\min \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^{N_Z} \left(\frac{Z_{kl,\text{exp}} - Z_{kl,\text{sim}}}{\sigma_{kl}} \right)^2 \quad (6.10)$$

$$\sigma_{kl} = Z_{l,\text{min}} + \Delta_{\text{rel},l} \cdot Z_{kl} \quad (6.11)$$

Um die numerische Stabilität des Optimierungsverfahrens zu verbessern und die Konvergenz zu beschleunigen, wurden die kinetischen Parameter bei Referenztemperatur und die Aktivierungsenergien nach Gleichung 6.12 bzw. 6.13 transformiert. Dabei wurde die Referenztemperatur auf 240 °C festgelegt, was dem Mittelpunkt des untersuchten Temperaturbereichs entspricht. Darüber hinaus wurde die Arrhenius-Gleichung lokal um die Referenztemperatur linearisiert, siehe Gleichung 6.14.

$$k_{\text{ref}}^* = \ln(k_{\text{ref}}) \quad (6.12)$$

$$E_A^* = \frac{E_A}{R \cdot T_{\text{ref}}} \quad (6.13)$$

$$k = k_{\text{ref}} \cdot \exp \left(-\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right) \quad (6.14)$$

Zunächst wurden die Werte der signifikanten kinetischen Parameter der FT-Kinetik an die Versuchsdaten des FT-Referenzversuchs im Mikrofestbettreaktor angepasst. Es wurden folgende 10 Zielgrößen verwendet: der CO-Umsatzgrad; die Methan Selektivität; jeweils die C₂-, C₃-C₉-, C₁₀-C₂₀- und C₂₁₊-Selektivität der n-Alkane und der Olefine. Es wurde der um die Deaktivierung des Katalysators korrigierte CO-Umsatzgrad, wie in Anhang F

beschrieben, verwendet.

Anschließend wurden unter Verwendung der FT-Kinetik mit den ermittelten Parameterschätzwerten die Werte der signifikanten Parameter der HC-Kinetik an die Versuchsdaten des integrierten FT/HC-Versuchs mit sequentieller Katalysatoranordnung im Mikrofestbettreaktor angepasst. Es wurden folgende 6 Zielgrößen verwendet: jeweils die C₁-C₉ bzw. C₄-C₉, C₁₀-C₂₀ und C₂₁₊-Selektivität der n-Alkane und der iso-Alkane. Da die HC-Kinetik von Gambaro et al. [197] keine Olefine berücksichtigt, wohingegen die FT-Kinetik nach Kwack et al. [196] die Bildung von Olefinen beinhaltet, siehe Kapitel 6.3.1 und 6.3.2, wurde angenommen, dass beim integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung alle im FT-Teil des Reaktors gebildeten Olefine vollständig hydriert werden, bevor diese in den HC-Teil des Reaktors gelangen. Diese Annahme ist gerechtfertigt, wenn die Hydrierung während des HC sehr schnell verläuft und sich die Dehydrierung/Hydrierungs-Schritte im Gleichgewicht befinden, wie die experimentellen Ergebnisse aus Kapitel 5.1.2 zeigen.

Die relativen Fehler der Zielgrößen Δ_{rel} (siehe Gleichung 6.11) für die Anpassung der FT- und HC-Kinetik wurden dabei sowohl für den FT-Referenzversuch als auch für den integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung durch den Mittelwert und die Abweichung der Zielgrößen bei den drei Zentrumspunkten des Versuchsplans (Tabelle 3.2) bestimmt, siehe Gleichung 6.15. Die Abweichung der Zielgrößen wurde aufgrund des kleinen Stichprobenumfangs (3 Versuchspunkte) nach der Student-t-Verteilung mit einem Vertrauensbereich von 0,975 berechnet.

Der Schwellenwert der Zielgrößen Z_{min} (siehe Gleichung 6.11) wurde für die Zielgrößen CO-Umsatzgrad sowie n-Alkan und iso-Alkan Selektivitäten auf 1 % festgelegt, wohingegen dieser Schwellenwert für die Zielgröße Olefin Selektivität auf 5 % festgelegt wurde. Grund hierfür ist, dass bei der verwendeten gaschromatographischen Analyse die Nachweisgrenze der Olefine höher ist, da die Peaks der Olefine für geringe Olefinkonzentrationen, insbesondere bei länger-kettigen Kohlenwasserstoffen, mit den Peaks der n-Alkane verschmelzen, siehe Anhang B.

$$\Delta_{\text{rel}} = \frac{t_{0,025;2} \cdot \frac{V(Z)}{\sqrt{3}}}{E(Z)} \quad (6.15)$$

Die Schätzwerte der an die experimentellen Daten aus Kapitel 5 des FT-Referenzversuchs im Mikrofestbettreaktor angepassten kinetischen Parameter und gegebenenfalls dazugehörigen Aktivierungsenergien der FT-Kinetik sind in Tabelle 6.4 aufgelistet. Darüber hinaus sind für die Parameterschätzwerte die linearisierten Konfidenzintervalle zum 95 %-igen Konfidenzniveau angegeben. Die Schätzung der linearisierten Konfidenzintervalle basiert auf der Rückwärtspropagation der Unschärfe der angepassten kinetischen Parameter durch linearisierte Modellgleichungen, wobei alle Parameter als normalverteilt und unkorreliert angenommen werden. Es sei darauf hingewiesen, dass nur die

Konfidenzintervalle der transformierten Parameter symmetrisch bezüglich der gefitteten Werte sind, wohingegen die Rücktransformation der Parameter zu unsymmetrischen Konfidenzintervallen führt.

Die an die experimentellen Daten aus Kapitel 5 des integrierten FT/HC-Versuchs mit sequentieller Katalysatoranordnung im Mikrofestbettreaktor angepassten Schätzwerte der kinetischen Parameter der HC-Kinetik und die linearisierten Konfidenzintervalle sind Tabelle 6.5 zu entnehmen. Da die Konfidenzintervalle der Parameterschätzwerte der Aktivierungsenergien für das Isomerisieren und Cracken (Par5 und Par7) sehr groß waren und folglich diese Parameterwerte nicht statistisch signifikant bestimmt werden konnten, wurden diese aus der Literatur von Gambaro et al. [197] übernommen.

Tab. 6.4: Schätzwerte der kinetischen Parameter und Aktivierungsenergien der FT-Kinetik von Kwack et al. [196] durch Minimierung der Fehlerquadratsumme angepasst an experimentelle Daten des FT-Referenzversuchs im Mikrofestbettreaktor aus Kapitel 5. Für gefittete Parameter sind die 95 %-igen linearisierten Konfidenzintervalle angegeben. Die Transformation der kinetischen Parameter und Aktivierungsenergien während des Kinetikfits führt zu unsymmetrischen Konfidenzintervallen. Zur Information sind die originalen Schätzwerte aus [196] angegeben.

kinetische Parameter ¹	Schätzwert aus [196]	Schätzwert	95 % Konfidenzintervall
$K_{H_2}^{ad} / \text{bar}^{-1}$	$3,91 \cdot 10^{-5}$	$1,84 \cdot 10^{-3}$	$[8,36 \cdot 10^{-4}; 4,07 \cdot 10^{-3}]$
$k_{CO} K_{CO}^{ad} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$2,76 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-1}$	$[2,51 \cdot 10^{-2}; 4,44 \cdot 10^{-1}]$
$k_{IN} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	$3,73 \cdot 10^{-1}$	$1,81 \cdot 10^{-1}$	$[1,17 \cdot 10^{-1}; 2,80 \cdot 10^{-1}]$
$k_{CH_4} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	$1,89 \cdot 10^1$	$1,89 \cdot 10^{1*}$	
$k_G / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	$6,88 \cdot 10^{-1}$	$3,59 \cdot 10^{-1}$	$[2,20 \cdot 10^{-1}; 5,84 \cdot 10^{-1}]$
$k_{P_2} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	3,19	3,19*	
$k_{P_n} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	$1,21 \cdot 10^1$	$8,17 \cdot 10^{-1}$	$[7,05 \cdot 10^{-1}; 9,47 \cdot 10^{-1}]$
$k_{O_2} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	$2,40 \cdot 10^{-1}$	$2,40 \cdot 10^{-1*}$	
$k_{O_n} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	$1,35 \cdot 10^{-1}$	$1,35 \cdot 10^{-1*}$	
$k_{O_2}^{rev} K_{O_2}^{ad} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$1,66 \cdot 10^1$	$1,66 \cdot 10^{1*}$	
$k_{O_n}^{rev} K_{O_n}^{ad} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$	1,78	1,78*	
Aktivierungsenergien ²	Schätzwert aus [196]	Schätzwert	95 % Konfidenzintervall
$E_{A,CO} / \text{kJ mol}^{-1}$	-159,8	-	
$E_{A,IN} / \text{kJ mol}^{-1}$	-	45,18	[9,81; 81,18]
$E_{A,G} / \text{kJ mol}^{-1}$	99,5	100,19	[70,93; 129,45]
$E_{A,P_2} / \text{kJ mol}^{-1}$	168,0	-	
$E_{A,O_2} / \text{kJ mol}^{-1}$	70,5	-	
$E_{A,O_n} / \text{kJ mol}^{-1}$	96,7	-	

¹ bei $T_{ref} = 240 \text{ °C}$

² Linearisierung $k = k_{ref} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)$

* übernommen von Kwack et al. [196]

Tab. 6.5: Schätzwerte der Parameter der HC-Kinetik von Gambaro et al. [197] durch Minimierung der Fehlerquadratsumme angepasst an experimentelle Daten des integrierten FT/HC-Versuchs mit sequentieller Katalysatoranordnung im Mikrofestbettreaktor aus Kapitel 5. Für gefittete Parameter sind die 95 %-igen linearisierten Konfidenzintervalle angegeben. Die Transformation der kinetischen Parameter während des Kinetikfits führt zu unsymmetrischen Konfidenzintervallen. Zur Information sind die originalen Schätzwerte aus [197] angegeben.

kinetische Parameter ¹	Schätzwert aus [197]	Schätzwert	95 % Konfidenzintervall
Par1 / MPa ⁻¹	$8,02 \cdot 10^1$	$3,25 \cdot 10^3$	$[3,24 \cdot 10^3; 3,26 \cdot 10^3]$
Par2 / -	$2,08 \cdot 10^{-1}$	$2,08 \cdot 10^{-1*}$	
Par3 / MPa ⁻¹	$3,48 \cdot 10^1$	$3,48 \cdot 10^{1*}$	
Par4 / -	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$1,00 \cdot 10^{-1*}$	
Par5 / J mol ⁻¹	$4,53 \cdot 10^4$	$4,53 \cdot 10^{4*}$	
Par6 / -	$3,22 \cdot 10^{-1}$	$3,22 \cdot 10^{-1*}$	
Par7 / J mol ⁻¹	$4,31 \cdot 10^4$	$4,31 \cdot 10^{4*}$	
Par8 / -	$5,14 \cdot 10^{-1}$	$5,14 \cdot 10^{-1*}$	
Par9 / kmol/h/kg _{kat}	$2,86 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-7}$	$[1,62 \cdot 10^{-7}; 2,05 \cdot 10^{-7}]$
Par10 / -	5,02	5,02*	
Par11 / kmol/h/kg _{kat}	$2,45 \cdot 10^{-4}$	$7,20 \cdot 10^{-6}$	$[3,87 \cdot 10^{-6}; 1,34 \cdot 10^{-5}]$
Par12 / -	4,66	4,66*	
Par13 / -	$6,62 \cdot 10^1$	$6,62 \cdot 10^{1*}$	
Par14 / -	$5,55 \cdot 10^2$	$5,55 \cdot 10^{2*}$	
Par15 / -	$9,03 \cdot 10^{-1}$	$4,35 \cdot 10^{-1}$	$[3,17 \cdot 10^{-1}; 5,54 \cdot 10^{-1}]$
Par16 / -	$1,82 \cdot 10^1$	$1,82 \cdot 10^{1*}$	
Par17 / -	$9,59 \cdot 10^{-1}$	$9,59 \cdot 10^{-1*}$	

¹ bei $T_{\text{ref}} = 240^\circ\text{C}$

* übernommen von Gambaro et al. [197]

6.3.4 Vergleich experimenteller und modellierter Daten für die Versuche im Mikrofestbettreaktor

In diesem Abschnitt werden die experimentellen und modellierten Ergebnisse für die Versuche im Mikrofestbettreaktor verglichen und Abweichungen diskutiert. Zunächst werden der FT-Referenzversuch und anschließend die integrierten FT/HC-Versuche mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung betrachtet.

Die Vereinfachungen und Anwendungsbereiche der Modelle der FTS und des HC sind für die anschließende Optimierung und Prozesssimulation zu beachten. Grundsätzlich sei darauf hingewiesen, dass die ermittelten kinetischen Parameter der FT- und HC-Kinetik aufgrund der Vielzahl der Parameter beider Kinetiken in Kombination mit der begrenzten experimentellen Datenbasis sowie der Korrelation der Parameter untereinander keine garantierte physikalische Bedeutung besitzen und deren Gültigkeit streng genommen nur innerhalb des untersuchten Bereichs der Reaktionsbedingungen garantiert werden kann.

Abbildung 6.6 vergleicht die experimentell gemessenen und modellierten Werte für alle Versuchspunkte des FT-Referenzexperiments im Mikrofestbettreaktor in Form eines Paritätsplots.

Folgende Gründe sind für die Abweichungen zwischen experimentellen und modellierten Daten aufzuführen. Erstens ist die Analyse der Reaktionsprodukte aufgrund der Vielzahl der beteiligten chemischen Spezies (H_2 , CO, ungesättigte/gesättigte und verzweigte/lineare Kohlenwasserstoffe, ...), die in drei verschiedenen Phasen vorliegen, komplex. Bei der Auswertung der Analysen müssen Annahmen getroffen werden (siehe Anhang B) und die Messunsicherheiten sind durch die Kombination mehrerer Analysen nicht vernachlässigbar (siehe Anhang C). Der CO-Umsatzgrad, der nur aus der Analyse der Gasphase berechnet werden kann, wird durch das Modell sehr gut wiedergegeben. Zweitens kann das pseudohomogene ideale PFR-Modell und die Reaktionskinetik von Kwack et al. [196] nicht alle möglichen Phänomene abbilden. Zum einen vernachlässigt das Modell den Einfluss der Flüssigphase und zum anderen kann durch die stationäre Kinetik die Deaktivierung des Katalysators während des Experiments nicht abgebildet werden. Des Weiteren berücksichtigt die Kinetik nicht die Bildung von iso-Alkanen, demzufolge die n-Alkan Selektivität tendenziell überschätzt wird.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das Modell der FTS mit den ermittelten kinetischen Parameterschätzwerten die experimentell beobachteten signifikanten Effekte widerspiegelt, siehe auch Vergleich der Tabellen 5.1 und O.2.

Analog zum FT-Referenzversuch werden in Abbildung 6.7 die experimentell gemessenen und modellierten Werte für alle Versuchspunkte des integrierten FT/HC-Experiments mit sequentieller Katalysatoranordnung im Mikrofestbettreaktor in Form eines Paritätsplots verglichen.

Die Gründe für die Abweichungen zwischen experimentellen und modellierten Daten sind dieselben wie oben bei der ausgeführt. Hinzu kommt, dass durch die Integration von FTS und HC in einen Reaktor die Zusammensetzung des in den HC-Teil des Reaktors eintretenden FT-Produkts nur durch das entwickelte FT-Modell abgeschätzt werden kann. Die Reaktionskinetik von Gambaro et al. [197] berücksichtigt keine Bildung von Olefinen, wodurch das Modell die n-Alkan Selektivität tendenziell überschätzt. Auch der Einfluss von CO und H_2O aus der FTS wird in der Kinetik nicht abgebildet.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das Modell des HC mit den ermittelten kinetischen Parameterschätzwerten die experimentell beobachteten signifikanten Effekte weitgehend widerspiegelt, siehe Vergleich der Tabellen 5.1 und O.2. Lediglich das mit steigender Temperatur verstärkte Cracken von langkettigen Kohlenwasserstoffen C_{21+} und Kohlenwasserstoffen der Zielfraktion $C_{10}-C_{20}$ ist bei den experimentellen Daten ausgeprägter als bei den modellierten Daten. Dies kann unter anderem in der Vernachlässigung des Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewichts durch das HC-Modell begründet sein.

Der Vergleich des experimentell gemessenen und modellierten CO-Umsatzgrades sowie der Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktionen C_1 - C_9 , C_{10} - C_{20} , C_{21+} und der iso-Alkane, Olefine und n-Alkane für alle Versuchspunkte des integrierten FT/HC-Experiments mit hybrider Katalysatoranordnung im Mikrofestbettreaktor zeigt große Abweichungen, siehe Paritätsplot in Abbildung O.5 in Anhang O. Dabei wurden die an die experimentellen Daten des integrierten Versuchs mit sequentieller Katalysatoranordnung angepassten kinetischen Parameter der HC-Kinetik aus Tabelle 6.5 verwendet. Es wurde eine instantane Hydrierung der in der FTS gebildeten Olefine angenommen. Insbesondere die iso-Alkan Selektivität wird durch das Modell stark unterschätzt und folglich die n-Alkan Selektivität überschätzt.

Theoretisch sollen die Parameterschätzwerte der HC-Kinetik unabhängig davon sein, ob diese durch Anpassung an die experimentellen Daten des integrierten FT/HC-Versuchs mit sequentieller oder hybrider Katalysatoranordnung ermittelt wurden. Das heißt, die HC-Kinetik mit den Parameterschätzwerten auf Basis der Messwerte des Versuchs mit sequentieller Katalysatoranordnung sollte die Messwerte des Versuchs mit hybrider Anordnung genauso gut widerspiegeln. Da dies nicht der Fall ist, lässt sich schlussfolgern, dass die HC-Kinetik wesentliche Phänomene, vermutlich den Einfluss von CO und H_2O , nicht berücksichtigt. Eine allgemein gültige HC-Kinetik müsste dementsprechend um diese Einflüsse erweitert werden. Da das Ziel dieser Arbeit ist, Gestaltungsrichtlinien des integrierten FT/HC-Prozesses abzuleiten und dazu lediglich der experimentelle Datensatz an sich möglichst gut durch die Kinetiken beschrieben werden sollte, wurden die Werte der signifikanten Parameter der HC-Kinetik getrennt an die Versuchsdaten des integrierten FT/HC-Experiments mit hybrider Katalysatoranordnung angepasst, siehe Tabelle 6.6. Damit können die experimentell gemessenen CO-Umsatzgrade sowie Selektivitäten durch das Modell besser beschrieben werden, siehe Paritätsplot in Abbildung 6.8. An dieser Stelle sei angemerkt, dass eine Anpassung der Werte signifikanter Parameter der HC-Kinetik an die Versuchsdaten beider integrierter FT/HC-Experimente mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung zu einer schlechteren Übereinstimmung der experimentell gemessenen und modellierten Zielgrößen beider Versuche führt.

Der experimentell gemessene CO-Umsatzgrad wird beim integrierten Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung durch das Modell leicht unterschätzt. Durch die bei der Modellierung angenommene instantane Hydrierung der in der FTS gebildeten Olefine können diese nicht wieder readsorbiert werden, wodurch der CO-Umsatzgrad sinkt. Die Ergebnisse des integrierten Versuchs mit hybrider Katalysatoranordnung lassen jedoch vermuten, dass die schnelle Hydrierung durch die Anwesenheit von CO gehemmt ist, wodurch das Phänomen des verringerten CO-Umsatzgrades experimentell nicht beobachtbar ist. Darüber hinaus wird die n-Alkan Selektivität tendenziell überschätzt, da die Reaktionskinetik von Gambaro et al. [197] keine Olefine berücksichtigt.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das Modell des HC mit den ermittelten kinetischen Parametern für die hybride Katalysatoranordnung die experimentell beob-

achteten signifikanten Effekte weitgehend widerspiegelt, siehe Vergleich der Tabellen 5.1 und O.2. Lediglich der Einfluss der WHSV auf die Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktionen C_1 - C_9 , C_{10} - C_{20} und C_{21+} ist bei den experimentellen Daten ausgeprägter als bei den modellierten Daten. Grund hierfür könnte der Einfluss von CO sein, der im hybriden Fall größer ist als im sequentiellen Fall.

Abschließend ist festzuhalten, dass das FT-Modell und die HC-Modelle für die sequentielle und hybride Integration mit den angepassten kinetischen Parameterschätzwerten die experimentellen Daten mit ausreichender Genauigkeit beschreiben, um das Verhalten der Prozesse abzuschätzen. Insbesondere der experimentell beobachtete CO-Umsatzgrad und die Selektivität der Zielkohlenwasserstofffraktion C_{10} - C_{20} werden durch die Modelle gut wiedergegeben. Die Modelle können daher für die Reaktor- und Prozesssimulation genutzt werden.

Tab. 6.6: Schätzwerte der Parameter der HC-Kinetik von Gambaro et al. [197] durch Minimierung der Fehlerquadratsumme angepasst an experimentelle Daten des integrierten FT/HC-Versuchs mit hybrider Katalysatoranordnung im Mikrofestbettreaktor aus Kapitel 5. Für gefittete Parameter sind die 95 %-igen linearisierten Konfidenzintervalle angegeben. Die Transformation der kinetischen Parameter während des Kinetikfits führt zu unsymmetrischen Konfidenzintervallen. Zur Information sind die originalen Schätzwerte aus [197] angegeben.

kinetische Parameter ¹	Schätzwert aus [197]	Schätzwert	95 % Konfidenzintervall
Par1 / MPa ⁻¹	$8,02 \cdot 10^1$	$5,52 \cdot 10^4$	$[3,42 \cdot 10^4; 7,61 \cdot 10^4]$
Par2 / -	$2,08 \cdot 10^{-1}$	$2,08 \cdot 10^{-1*}$	
Par3 / MPa ⁻¹	$3,48 \cdot 10^1$	$3,48 \cdot 10^{1*}$	
Par4 / -	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$1,00 \cdot 10^{-1*}$	
Par5 / J mol ⁻¹	$4,53 \cdot 10^4$	$4,53 \cdot 10^{4*}$	
Par6 / -	$3,22 \cdot 10^{-1}$	$3,22 \cdot 10^{-1*}$	
Par7 / J mol ⁻¹	$4,31 \cdot 10^4$	$4,31 \cdot 10^{4*}$	
Par8 / -	$5,14 \cdot 10^{-1}$	$5,14 \cdot 10^{-1*}$	
Par9 / kmol/h/kg _{kat}	$2,86 \cdot 10^{-4}$	$4,56 \cdot 10^{-5}$	$[2,81 \cdot 10^{-5}; 7,38 \cdot 10^{-5}]$
Par10 / -	5,02	5,02*	
Par11 / kmol/h/kg _{kat}	$2,45 \cdot 10^{-4}$	$7,02 \cdot 10^{-5}$	$[4,30 \cdot 10^{-5}; 1,15 \cdot 10^{-4}]$
Par12 / -	4,66	4,66*	
Par13 / -	$6,62 \cdot 10^1$	$6,62 \cdot 10^{1*}$	
Par14 / -	$5,55 \cdot 10^2$	$5,55 \cdot 10^{2*}$	
Par15 / -	$9,03 \cdot 10^{-1}$	$3,51 \cdot 10^{-1}$	$[2,28 \cdot 10^{-1}; 4,74 \cdot 10^{-1}]$
Par16 / -	$1,82 \cdot 10^1$	$1,82 \cdot 10^{1*}$	
Par17 / -	$9,59 \cdot 10^{-1}$	$9,59 \cdot 10^{-1*}$	

¹ bei $T_{\text{ref}} = 240^\circ\text{C}$

* übernommen von Gambaro et al. [197]

--- ± 10 % - - - - ± 20 % ····· ± 50 %

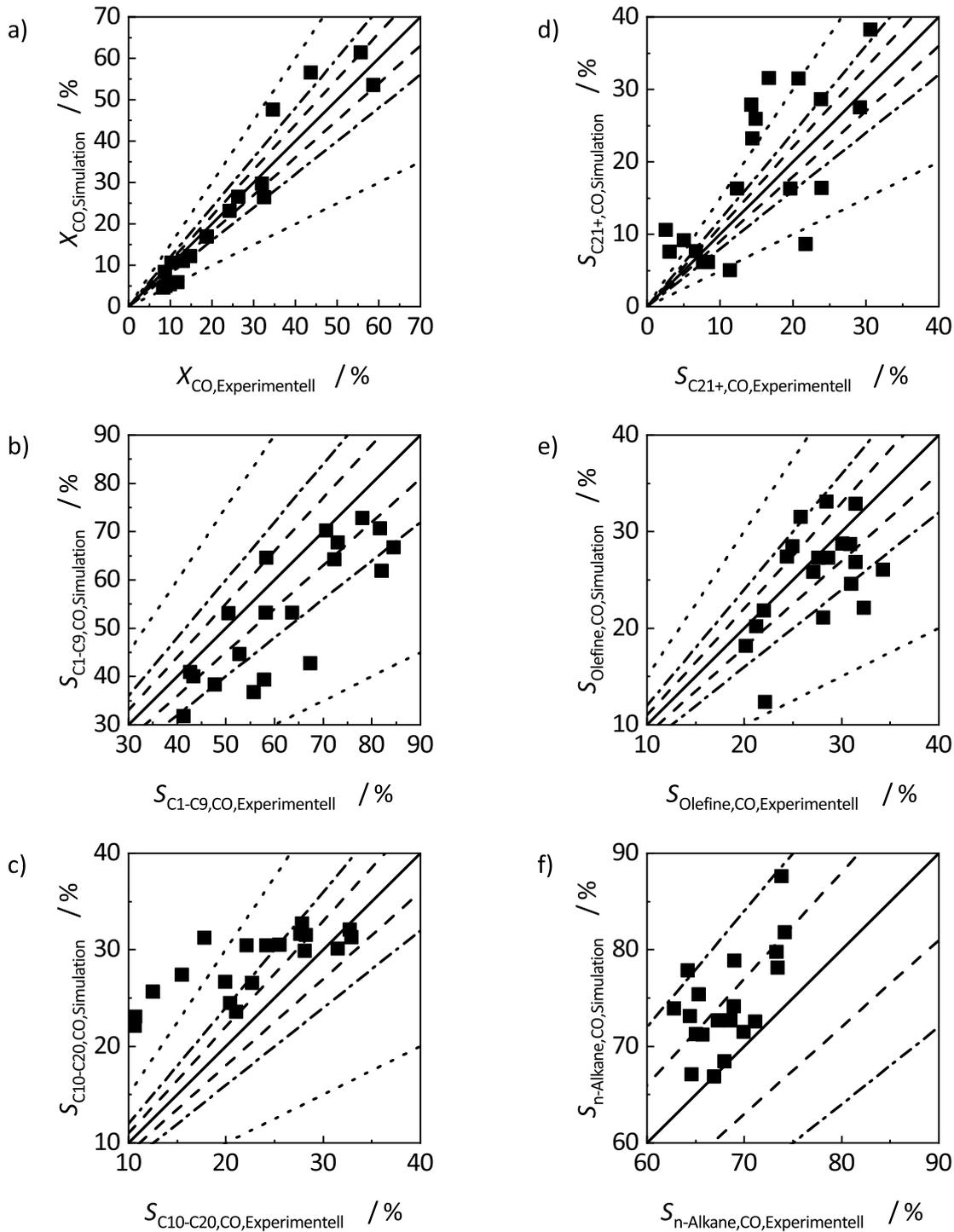


Abb. 6.6: Paritätsplot für den CO-Umsatzgrad (a), die Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktionen C₁-C₉ (b), C₁₀-C₂₀ (c) und C₂₁₊ (d) sowie die Olefin (e) und n-Alkan (f) Selektivitäten. Simulierte Daten: Propfstromreaktor mit der FT-Kinetik von Kwack et al. [196] und den kinetischen Parametern aus Tabelle 6.4. Experimentelle Daten: FT-Referenzversuch im Mikrofestbettreaktor, siehe Kapitel 5. Die Bildung von iso-Alkanen während der FTS wird nicht in der Kinetik berücksichtigt.

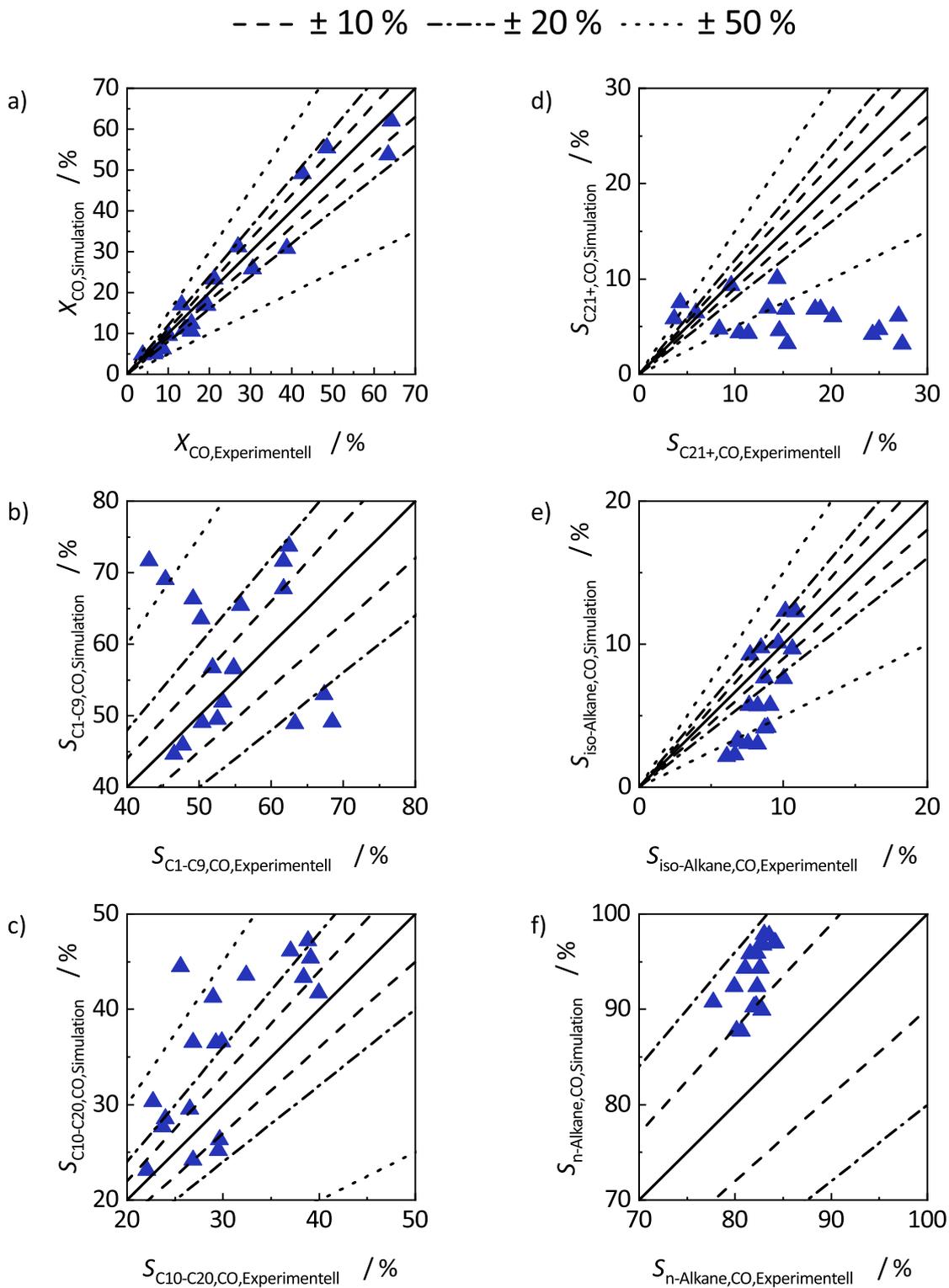


Abb. 6.7: Paritätsplot für den CO-Umsatzgrad (a), die Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktionen C₁-C₉ (b), C₁₀-C₂₀ (c) und C₂₁₊ (d) sowie die iso-Alkan (e) und n-Alkan (f) Selektivitäten. Simulierte Daten: Propfstromreaktor mit FT-Kinetik von Kwack et al. [196] und den kinetischen Parametern aus Tabelle 6.4 und mit HC-Kinetik von Gambaro et al. [197] und den kinetischen Parametern aus Tabelle 6.5. Experimentelle Daten: integrierter FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung im Mikrofestbettreaktor, siehe Kapitel 5. Die Bildung von Olefinen während des HC wird nicht in der Kinetik berücksichtigt. Es wird angenommen, dass die im FT-Teil des Reaktors gebildeten Olefine vollständig hydriert werden, bevor sie isomerisiert oder gecrackt werden.

--- ± 10 % - - - - ± 20 % ····· ± 50 %

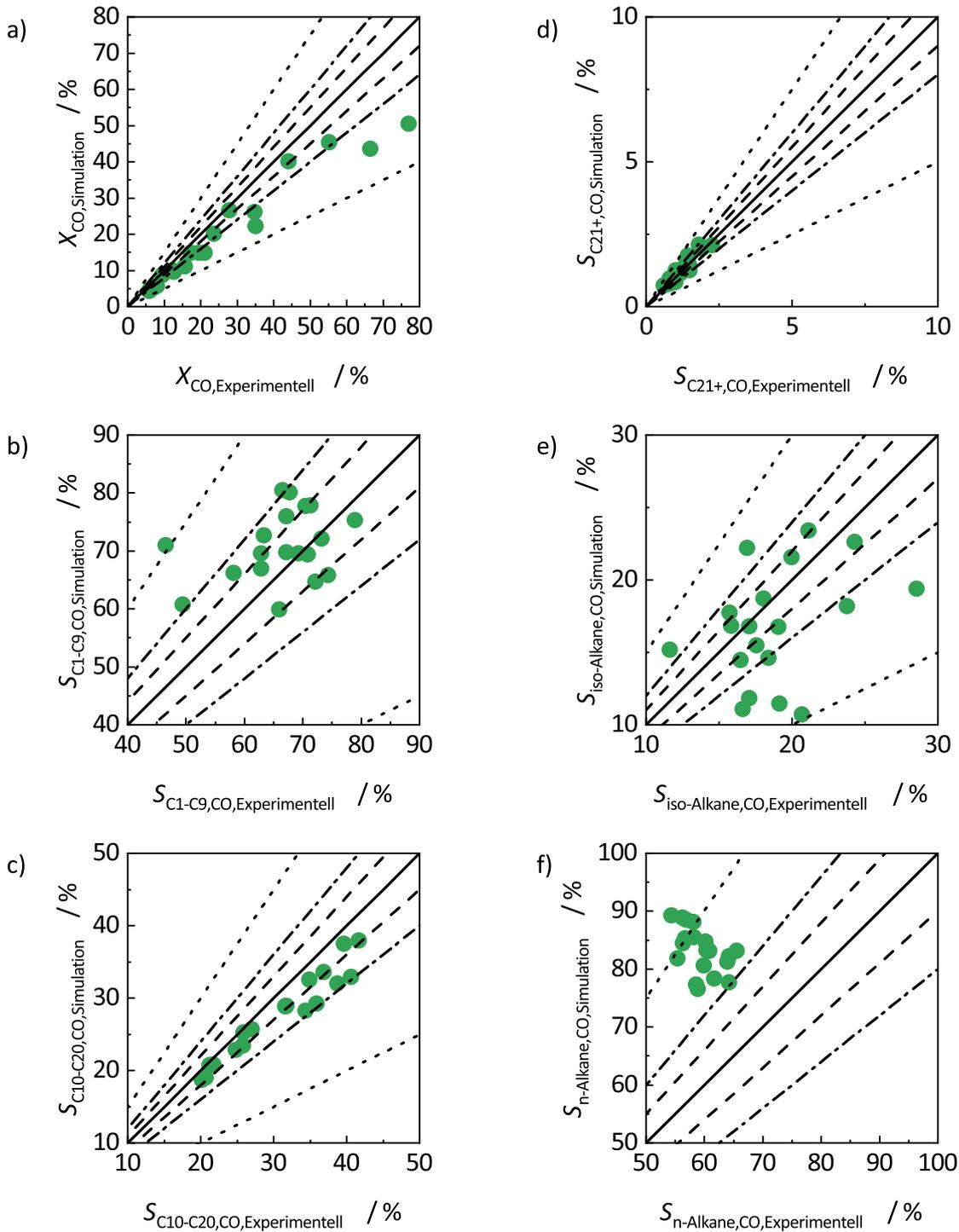


Abb. 6.8: Paritätsplot für den CO-Umsatzgrad (a), die Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktionen C₁-C₉ (b), C₁₀-C₂₀ (c) und C₂₁₊ (d) sowie die iso-Alkan (e) und n-Alkan (f) Selektivitäten. Simulierte Daten: Propfstromreaktor mit FT-Kinetik von Kwack et al. [196] und den kinetischen Parametern aus Tabelle 6.4 und mit HC-Kinetik von Gambaro et al. [197] und den kinetischen Parametern aus Tabelle 6.6. Experimentelle Daten: integrierter FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung im Mikrofestbettreaktor, siehe Kapitel 5. Die Bildung von Olefinen während des HC wird nicht in der Kinetik berücksichtigt. Es wird angenommen, dass die durch die FTS gebildeten Olefine instantan hydriert werden.

6.3.5 Analyse idealer Betriebsbedingungen für die Integration von FTS und HC

Mit Hilfe der entwickelten und validierten mathematischen Modelle der FTS und des HC werden in diesem Abschnitt Gestaltungsrichtlinien für den FT-Prozess sowie den integrierten FT/HC-Prozess mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung abgeleitet. Aus industrieller Sicht ist die Produktivität von Kohlenwasserstoffen der Zielfraktion C_{10} - C_{20} von Interesse, welche idealerweise maximiert werden soll. Dabei muss ein Kompromiss zwischen einer möglichst hohen WHSV und einer möglichst hohen Ausbeute der Zielkohlenwasserstofffraktion gefunden werden. Eine hohe WHSV entspricht einem hohen Durchsatz relativ zur Menge an eingesetztem Katalysator. Eine hohe Ausbeute entspricht einem hohen Umsatzgrad der Reaktion und einer hohen Selektivität der Zielkohlenwasserstofffraktion. Je höher die WHSV ist, desto geringer ist allerdings die Ausbeute der Zielkohlenwasserstofffraktion. Neben der WHSV wird die Ausbeute der Zielkohlenwasserstofffraktion auch von den Prozessbedingungen Druck, Temperatur, molares H_2/CO -Verhältnis des Synthesegases und Massenverhältnis des HC- und FT-Katalysators (für integrierte FT/HC-Prozesse) beeinflusst.

Um einen Kompromiss zwischen der WHSV und der Ausbeute an Kohlenwasserstoffen der Fraktion C_{10} - C_{20} zu finden und damit die Produktivität der Zielkohlenwasserstofffraktion sowohl beim FT-Prozess als auch beim integrierten FT/HC-Prozess zu maximieren, wurde eine mehrkriterielle Optimierung durchgeführt. An dieser Stelle sei angemerkt, dass bei der Optimierung der Prozesse nur die Produktivität der Kohlenwasserstoffe der Zielfraktion, jedoch nicht die Eigenschaften des potenziellen Dieselsubstituenten betrachtet wurden. Dieses Kapitel basiert in Teilen auf der Masterarbeit von S. Salas Ventura [200].

Mathematisch gesehen wird bei der mehrkriteriellen Optimierung die WHSV und die Ausbeute der Zielkohlenwasserstofffraktion gleichzeitig durch das Finden pareto-optimaler Prozessbedingungen maximiert, wobei die Maximierung der Zielgrößen durch die Minimierung der negativen Zielgrößen erfolgt, siehe Gleichung 6.16. Die Paretofront beschreibt die Menge optimaler Lösungen, bei der eine Verbesserung einer Zielgröße (WSHV oder Ausbeute) nur durch eine Verschlechterung der anderen erreicht werden kann.

Für die oben genannten Prozessbedingungen und die WHSV wurden typische Bereiche gewählt, die sich an den experimentell untersuchten Betriebsbedingungen orientieren, siehe Kapitel 3.2, und innerhalb derer somit die Gültigkeit der FT- und HC-Modelle garantiert werden kann. Lösungen mit Kombinationen der Prozessbedingungen, bei denen ein Edukt (meist H_2) bereits vor dem Rektorausgang vollständig verbraucht ist und folglich der eingesetzte Katalysator nicht vollständig ausgenutzt wird, wurden

ausgeschlossen.

$$\min_{p,T,H_2/CO,m_{\text{kat,HC}}/m_{\text{kat,FTS}}} \begin{cases} -\text{WHSV} \\ -Y_{C_{10}-C_{20}} \end{cases} \quad (6.16)$$

unter den Bedingungen:

$$20 \text{ bar} \leq p \leq 30 \text{ bar}$$

$$225 \text{ °C} \leq T \leq 255 \text{ °C}$$

$$1,5 \leq H_2/CO \leq 2,5$$

$$0 \leq \frac{m_{\text{kat,HC}}}{m_{\text{kat,FTS}}} \leq 2$$

$$3 \leq \text{WHSV} \leq 15$$

Bei der mehrkriteriellen Optimierung beschreibt der theoretische Utopiebetriebspunkt den Punkt mit maximaler WHSV und C_{10} - C_{20} -Ausbeute im Bereich der untersuchten Prozessbedingungen. Der optimale Betriebspunkt wurde aus der Menge der pareto-optimalen Betriebspunkte durch den kleinsten normierten geometrischen Abstand zum Utopiepunkt bestimmt, siehe Gleichung 6.17. Der Abstand wurde durch den auftretenden Wertebereich der Zielgrößen normiert.

$$\min L = \sqrt{\left(\frac{\text{WHSV}_{\text{Utopia}} - \text{WHSV}_{\text{Optimum}}}{\Delta \text{WHSV}}\right)^2 + \left(\frac{Y_{C_{10}-C_{20},\text{Utopia}} - Y_{C_{10}-C_{20},\text{Optimum}}}{\Delta Y_{C_{10}-C_{20}}}\right)^2} \quad (6.17)$$

In den Abbildungen 6.9, 6.10 und 6.11 sind die Lösungen des oben definierten mehrkriteriellen Optimierungsproblems für den FT-Prozess sowie die integrierten FT/HC-Prozesse mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung dargestellt. Die pareto-optimalen Lösungen zeigen deutlich, dass immer ein Kompromiss zwischen einer hohen WHSV und einer hohen Ausbeute der Zielkohlenwasserstofffraktion C_{10} - C_{20} gefunden werden muss. Die pareto-optimalen Lösungen der drei Prozesse werden im Folgenden hinsichtlich des CO-Umsatzgrades, der C_{10} - C_{20} -Selektivität sowie den Prozessbedingungen Druck, Temperatur, H_2/CO -Synthesegasverhältnis und Massenverhältnis des HC- und FT-Katalysators (für integrierte FT/HC-Prozesse) analysiert.

CO-Umsatzgrad und C₁₀-C₂₀-Selektivität

Je geringer die WHSV ist, desto höher ist der optimale (und auch maximal mögliche) CO-Umsatzgrad sowie die optimale (und auch maximal mögliche) C₁₀-C₂₀-Selektivität. Der CO-Umsatzgrad bei pareto-optimalen Prozessbedingungen variiert im untersuchten Bereich der WHSV für den FT-Prozess und die integrierten HC/FT-Prozesse über 60 %-Punkte, wohingegen die C₁₀-C₂₀-Selektivität lediglich um 6 %-Punkte variiert. Folglich wird die Maximierung der C₁₀-C₂₀-Ausbeute von der Maximierung des CO-Umsatzgrades dominiert.

Beim FT-Prozess führen die pareto-optimalen Prozessbedingungen bei niedriger WHSV zu einem Vollumsatz. Bei den integrierten FT/HC-Prozessen dahingegen ist der Umsatzgrad pareto-optimaler Lösungen auch bei geringer WHSV stets < 100 %, da noch ausreichend nicht umgesetzter Wasserstoff für das HC zur Verfügung stehen muss. Es sei angemerkt, dass das Modell des HC eine eventuelle Koksbildung bei sehr geringem H₂-Partialdruck nicht berücksichtigt, wodurch praktisch der optimale Umsatzgrad bei den FT/HC-Prozessen, insbesondere bei geringer WHSV, geringer sein könnte.

Bei den integrierten FT/HC-Prozessen ist die C₁₀-C₂₀-Selektivität pareto-optimaler Lösungen bei allen WHSVs im untersuchten Bereich höher als beim FT-Prozess.

Das beobachtete generell etwas niedrigere CO-Umsatzgradniveau und C₁₀-C₂₀-Selektivitätsniveau bei pareto-optimalen Prozessbedingungen im untersuchten Bereich der WHSV für den integrierten FT/HC-Prozess mit hybrider Katalysatoranordnung im Vergleich zur sequentiellen Anordnung ist darauf zurückzuführen, dass das Modell für die hybride Katalysatorkonfiguration eine instantane Hydrierung der in der FTS gebildeten Olefine annimmt, die dann nicht mehr zum Kettenwachstum beitragen können.

Druck, Temperatur und H₂/CO-Synthesegasverhältnis

Da die Maximierung der C₁₀-C₂₀-Ausbeute von der Maximierung des CO-Umsatzgrades dominiert wird und der CO-Umsatzgrad primär von der FTS festgelegt wird, sind die pareto-optimalen Betriebsbedingungen für alle drei Prozesse ähnlich.

Um die C₁₀-C₂₀-Ausbeuten im Bereich der untersuchten WHSVs zu maximieren, ist ein möglichst hoher Druck von 30 bar und eine möglichst hohe Temperatur von 255 °C optimal.

Das optimale H₂/CO-Synthesegasverhältnis steigt mit zunehmender WHSV im untersuchten Bereich von einem stark unterstöchiometrischen Wert (für die Bildung von langkettigen n-Alkanen nach Gleichung 2.4) von 1,5 auf circa 2 an. Bei geringer WHSV und damit niedrigem Umsatzgrad der FTS fördert ein geringes H₂/CO-Verhältnis sowohl die Bildung mittel- und langkettiger Kohlenwasserstoffe während der FTS als auch das Cracken langkettiger Kohlenwasserstoffe und führt zu einer höheren C₁₀-C₂₀-Selektivität. Bei hoher WHSV und damit hohem Umsatzgrad der FTS muss sich das H₂/CO-Synthesegasverhältnis dem H₂/CO-Nutzungsverhältnis während der FTS, das meist ≥ 2 ist, annähern, da ansonsten der Wasserstoff vor Reaktorausgang erschöpft ist. Dies limitiert sowohl den CO-Umsatzgrad der FTS als auch den H₂-Anteil für das HC.

Massenverhältnis des HC- und FT-Katalysators

Das optimale Massenverhältnis der Katalysatoren liegt beim integrierten FT/HC-Prozess mit sequentieller Katalysatoranordnung im untersuchten Bereich der WHSV zwischen 1,3 und 0,3. Bei WHSVs um 6 h^{-1} wird die geringste Masse an HC-Katalysator im Verhältnis zum FT-Katalysator benötigt. Bei geringeren WHSVs und damit bedingtem niedrigen Umsatzgrad der FTS ist das HC durch den hohen Partialdruck des H_2 gehemmt. Bei höheren WHSVs steigt die Ausbeute an langkettigen Kohlenwasserstoffen des Prozesses stark an. In beiden Fällen wird mehr HC-Katalysator zum Cracken der langkettigen Kohlenwasserstoffe, die in der FTS gebildet wurden, benötigt.

Das optimale Massenverhältnis der Katalysatoren liegt beim integrierten FT/HC-Prozess mit hybrider Katalysatoranordnung wesentlich unter dem beim integrierten Prozess mit sequentieller Anordnung. Grund hierfür ist, dass in der hybriden Katalysatoranordnung die langkettigen Kohlenwasserstoffe, die in der FTS gebildet werden, schneller gecrackt werden, wodurch weniger HC-Katalysator benötigt wird.

Aus den Ergebnissen der Optimierung des FT-Prozesses und der integrierten FT/HC-Prozesse nach den Kriterien WHSV und $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Ausbeute durch Variation der Prozessbedingungen Druck, Temperatur, molares H_2/CO -Verhältnis des Synthesegases und Massenverhältnis des HC- und FT-Katalysators (für integrierte FT/HC-Prozesse) können folgende Gestaltungsrichtlinien für die drei Prozesse abgeleitet werden.

Für eine maximale Produktivität der Zielkohlenwasserstofffraktion $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ soll die WHSV aller drei Prozesse auf einen Wert von $5 \text{ h}^{-1}\text{-}6 \text{ h}^{-1}$ eingestellt werden, wobei die $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Produktivität durch Integration von FTS und HC erhöht werden kann. An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass die modellierte höhere $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Produktivität des integrierten FT/HC-Prozesses mit sequentieller Katalysatoranordnung im Vergleich zur hybriden Anordnung praktisch geringer oder nicht vorhanden sein könnte, da in den Experimenten kein geringerer CO-Umsatzgrad der FTS bei der hybriden Integration beider Reaktionen beobachtet wird (siehe Kapitel 5.1.3), wie dieser durch die instantane Hydrierung der während der FTS gebildeten Olefine durch das Modell vorausgesagt wird.

Des Weiteren sollen für eine maximale Produktivität der Zielkohlenwasserstofffraktion $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ alle drei Prozesse bei einem im untersuchten Bereich maximalen Druck von 30 bar und einer maximalen Temperatur von $255 \text{ }^\circ\text{C}$ betrieben werden. Das H_2/CO -Synthesegasverhältnis soll auf einen leicht unterstöchiometrischen Wert (für die Bildung von langkettigen n-Alkanen nach Gleichung 2.4) von < 2 eingestellt werden.

Darüber hinaus kann für eine maximale Produktivität der Zielkohlenwasserstofffraktion $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ das Massenverhältnis von HC- und FT-Katalysator im Vergleich zum experimentell untersuchten Verhältnis von 1, siehe Kapitel 3.2, verringert werden. An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass das vorausgesagte wesentlich geringere Massenverhältnis bei der Katalysatoren beim integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung im Vergleich zur sequentiellen Anordnung durch eine Überschätzung der Crackgeschwin-

digkeit des Modells für die hybride Integration bedingt sein könnte.

Es ist festzuhalten, dass aus der mehrkriteriellen Optimierung wichtige Gestaltungsrichtlinien für den FT-Prozess sowie die integrierten FT/HC-Prozesse mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung abgeleitet werden können, obwohl nicht alle Phänomene durch die Modelle der FTS und des HC abgebildet werden.

6.4 Flash zur Modellierung des Phasengleichgewichts

Die chemischen Spezies der FTS und des HC liegen bei Reaktionsbedingungen und den Bedingungen in der Heiß- und Kaltfalle zur Produktauftrennung sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase vor, weshalb das Phasengleichgewicht modelliert werden muss. In diesem Abschnitt wird das mathematische Modell zur Modellierung des Phasengleichgewichts in einem Flash vorgestellt. An dieser Stelle sei noch einmal angemerkt, dass im pseudohomogenen Propfstromreaktormodell zur Modellierung der FTS und des HC kein Phasengleichgewicht berücksichtigt wird, siehe Kapitel 6.3. Der erste Teil des Abschnitts stellt die Grundlagen des Modells auf Basis verschiedener Ansätze zur Berechnung des Phasengleichgewichts vor. Im zweiten Teil des Abschnitts wird ein geeigneter Ansatz durch Vergleich mit experimentellen Daten und unter Berücksichtigung des Rechenaufwands ausgewählt. Dieser wird in der nachfolgenden Prozesssimulation des gesamten PtL-Prozesses in Kapitel 7 verwendet.

Der Anteil und die Zusammensetzung der Phasen eines isothermen und isobaren Dampf-Flüssig-Gleichgewichts (pT -Flash) kann nach der Rachford-Rice Gleichung [201] berechnet werden, siehe Gleichung 6.18. Die Gleichung leitet sich aus einer Gesamt- und Komponentenbilanz um den Flash her. Bei einem Flash bei festgelegter Temperatur und Druck teilt sich der Feedstrom \dot{N}_f mit der Zusammensetzung $x_{i,f}$ in einen Gasstrom \dot{N}_g mit der Zusammensetzung $x_{i,g}$ und einen Flüssigstrom \dot{N}_fl mit der Zusammensetzung $x_{i,fl}$ auf. Für die Molanteile beider Phasen gilt die Schließbedingung, dass die Summe der Molanteile gleich 1 ist. Die Gleichgewichtskonstante K_i ist nach Gleichung 6.19 definiert.

$$0 = \sum_i (x_{i,g} - x_{i,fl}) = \sum_i (K_i - 1) x_{i,fl} = \sum_i \frac{(K_i - 1) x_{i,f}}{\frac{\dot{N}_g}{\dot{N}_f} (K_i - 1) + 1} \quad \text{mit} \quad 0 \leq \frac{\dot{N}_g}{\dot{N}_f} \leq 1 \quad (6.18)$$

$$K_i = \frac{x_{i,g}}{x_{i,fl}} \quad (6.19)$$

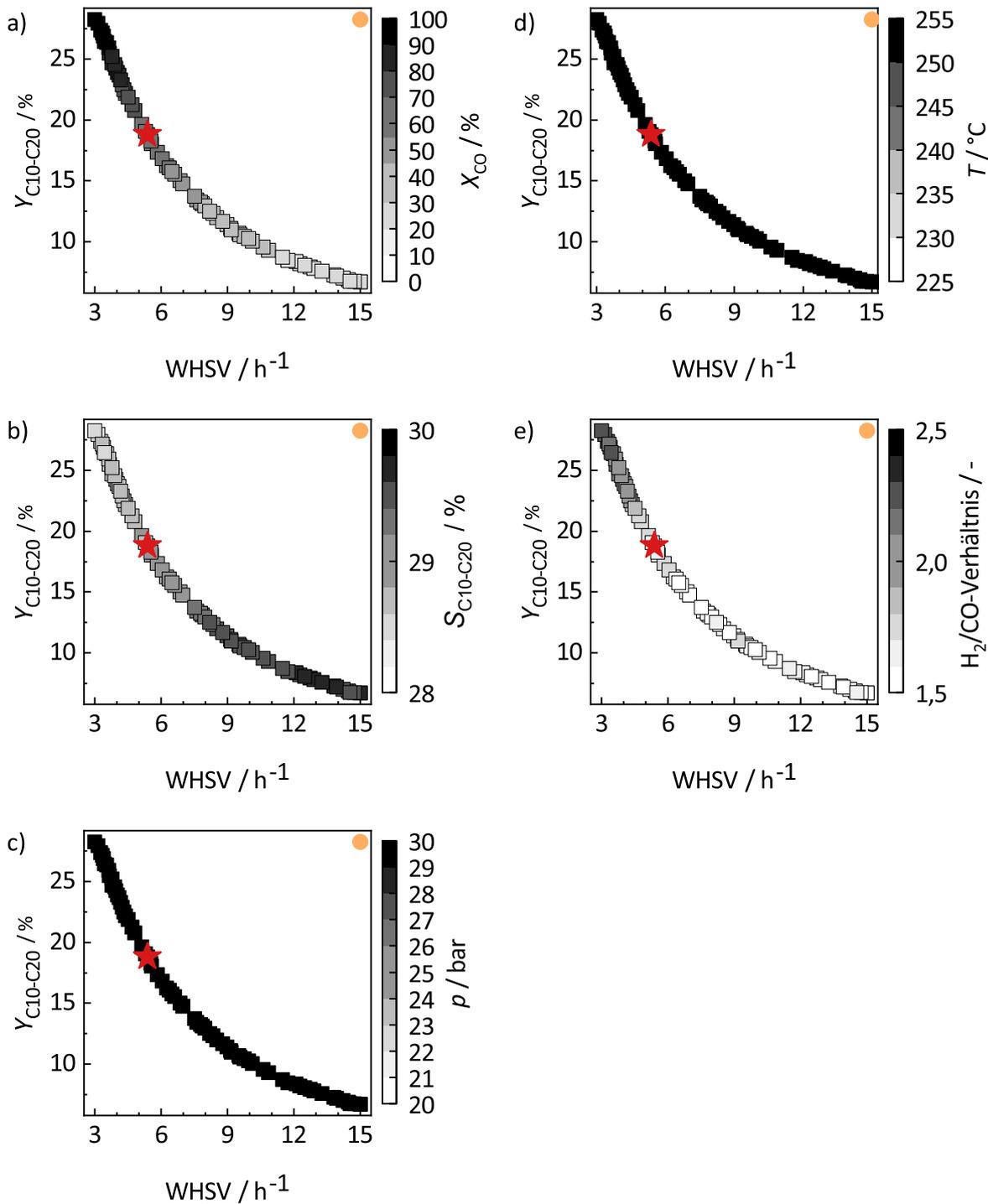


Abb. 6.9: Optimierung des FT-Prozesses nach der Produktivität der Kohlenwasserstoffe der Zielfraktion C₁₀-C₂₀. Analyse der pareto-optimalen Lösungen hinsichtlich CO-Umsatzgrad (a), C₁₀-C₂₀-Selektivität (b), Druck (c), Temperatur (d), H₂/CO-Verhältnis (e). Der orange Punkt in der oberen rechten Ecke stellt den Utopiepunkt dar. Der beste Kompromiss wurde durch die minimale Entfernung vom Utopiepunkt bestimmt und ist durch den Stern repräsentiert. Für die Simulation des FT-Prozesses siehe Kapitel 6.3. Betriebsbedingungen: $p = 20\text{-}30$ bar, $T = 225\text{-}255$ °C, $\text{WHSV} = 3\text{-}15$ h⁻¹ und H₂/CO-Verhältnis = 1,5-2,5.

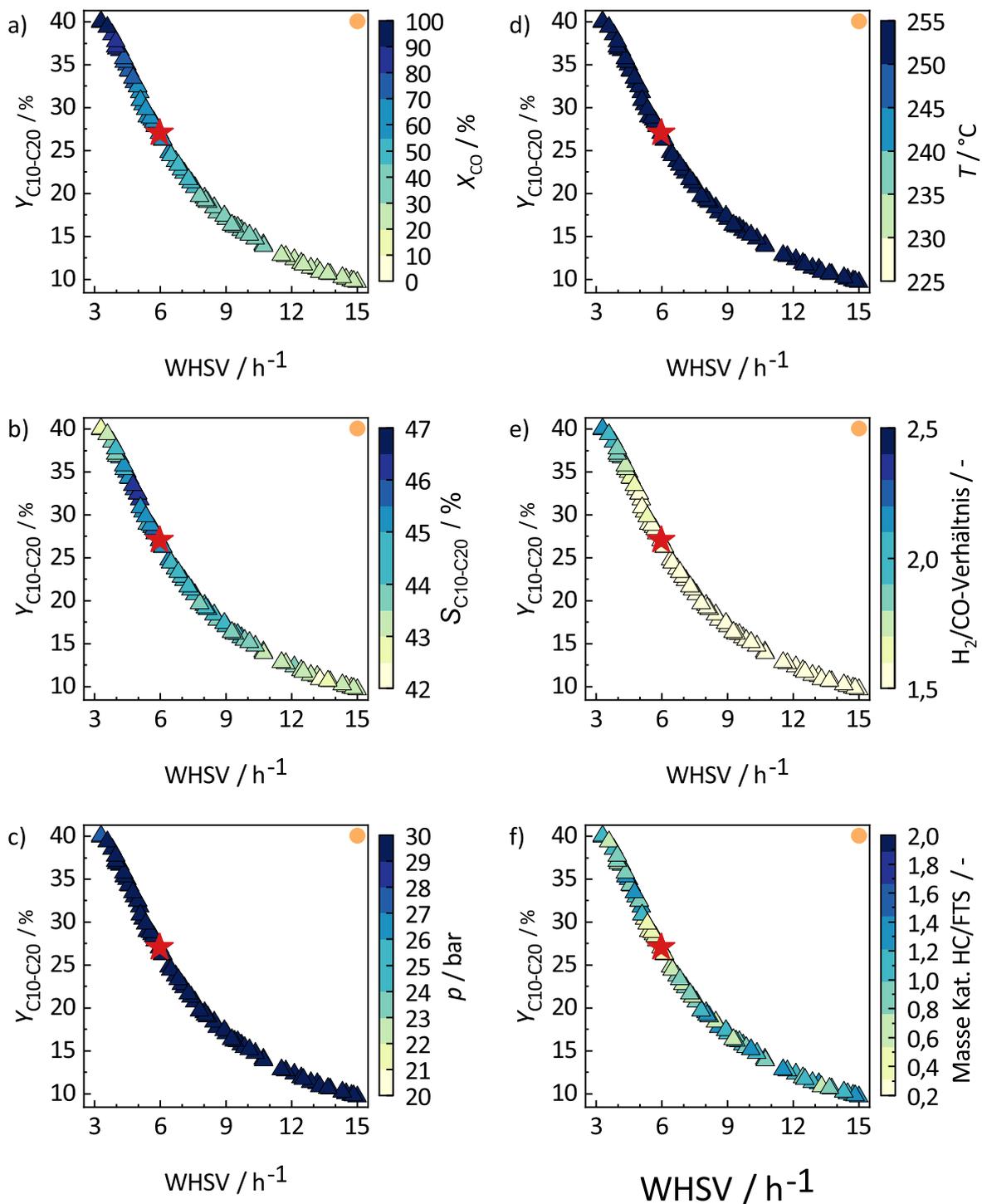


Abb. 6.10: Optimierung des integrierten FT/HC-Prozesses mit sequentieller Katalysatoranordnung nach der Produktivität der Kohlenwasserstoffe der Zielfraktion C₁₀-C₂₀. Analyse der pareto-optimalen Lösungen hinsichtlich CO-Umsatzgrad (a), C₁₀-C₂₀-Selektivität (b), Druck (c), Temperatur (d), H₂/CO-Verhältnis (e) und Katalysatormassenverhältnis HC/FT (f). Der orange Punkt in der oberen rechten Ecke stellt den Utopiepunkt dar. Der beste Kompromiss wurde durch die minimale Entfernung vom Utopiepunkt bestimmt und ist durch den Stern repräsentiert. Für die Simulation des FT-Prozesses siehe Kapitel 6.3. Betriebsbedingungen: $p = 20\text{-}30$ bar, $T = 225\text{-}255$ °C, $\text{WHSV} = 3\text{-}15$ h⁻¹ und $\text{H}_2/\text{CO}\text{-Verhältnis} = 1,5\text{-}2,5$, $\frac{m_{\text{kat,HC}}}{m_{\text{kat,FTS}}} = 0\text{-}2$.

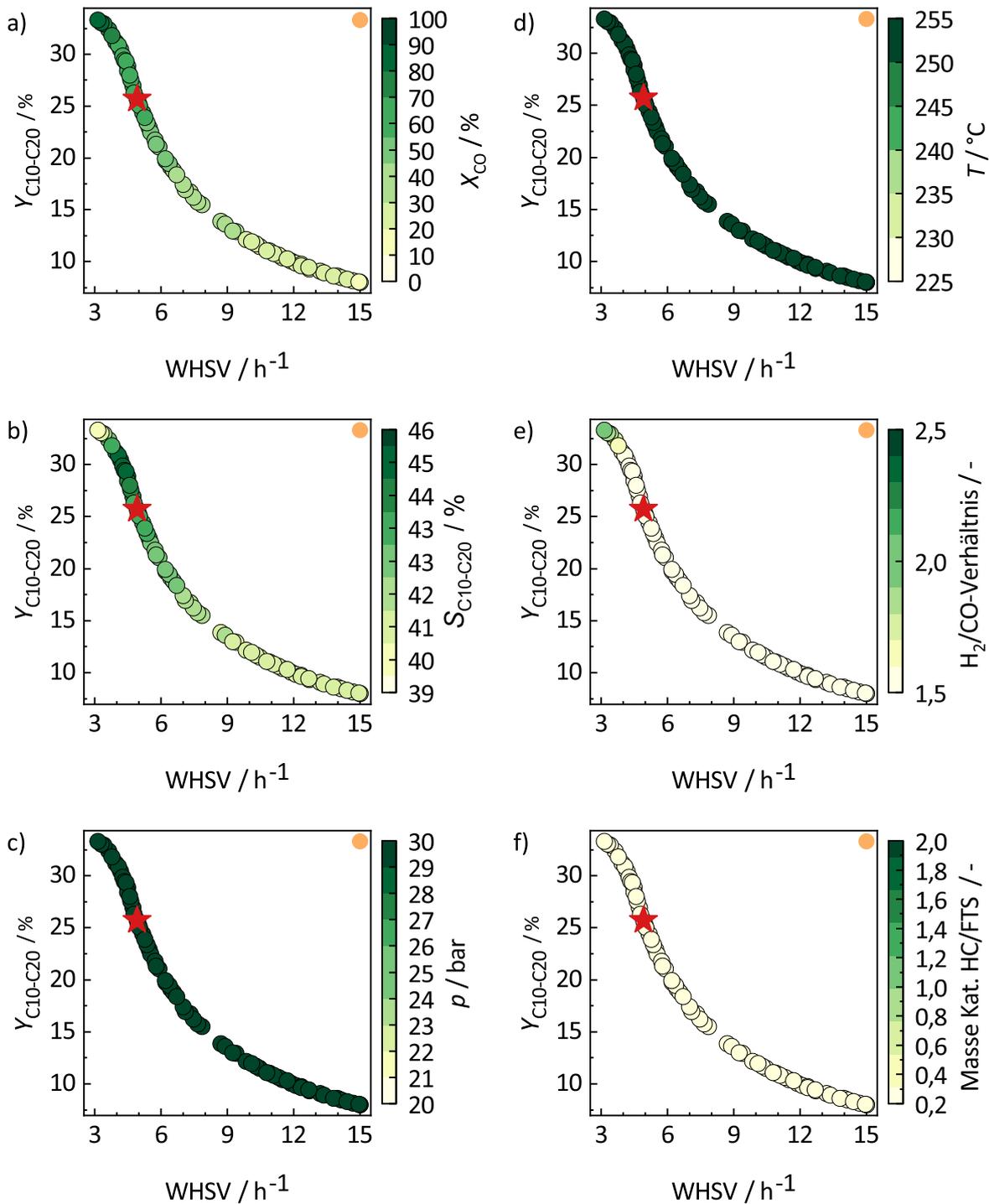


Abb. 6.11: Optimierung des integrierten FT/HC-Prozesses mit hybrider Katalysatoranordnung nach der Produktivität der Kohlenwasserstoffe der Zielfraktion C₁₀-C₂₀. Analyse der pareto-optimalen Lösungen hinsichtlich CO-Umsatzgrad (a), C₁₀-C₂₀-Selektivität (b), Druck (c), Temperatur (d), H₂/CO-Verhältnis (e) und Katalysatormassenverhältnis HC/FT (f). Der orange Punkt in der oberen rechten Ecke stellt den Utopiepunkt dar. Der beste Kompromiss wurde durch die minimale Entfernung vom Utopiepunkt bestimmt und ist durch den Stern repräsentiert. Für die Simulation des FT-Prozesses siehe Kapitel 6.3. Betriebsbedingungen: $p = 20\text{-}30$ bar, $T = 225\text{-}255$ °C, $\text{WHSV} = 3\text{-}15$ h⁻¹ und $\text{H}_2/\text{CO}\text{-Verhältnis} = 1,5\text{-}2,5$, $\frac{m_{\text{kat,HC}}}{m_{\text{kat,FTS}}} = 0\text{-}2$.

Das Verhältnis der Molenströme des austretenden Gasstroms \dot{N}_g und des eintretenden Feedstroms \dot{N}_f ist die einzige Variable der Rachford-Rice-Gleichung, nach der diese gelöst werden kann. Mit dem bekannten Verhältnis $\frac{\dot{N}_g}{\dot{N}_f}$ können rückwirkend die Zusammensetzungen der Gas- und Flüssigphase berechnet werden. Das Verhältnis muss aufgrund der Massenerhaltung beim Flash immer zwischen 0 und 1 liegen.

Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_i (Gleichung 6.19) des Phasengleichgewichts wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit drei verschiedene Ansätze in Betracht gezogen: ideales Phasengleichgewicht, Phasengleichgewicht unter Berücksichtigung der Poynting-Korrektur und reales Phasengleichgewicht.

Ideales Phasengleichgewicht

Die Gleichgewichtskonstanten unter Annahme idealen Phasenverhaltens ergeben sich aus der Kombination des Gesetzes von Dalton ($p_i = x_{i,g} \cdot p$) und des Gesetzes von Raoult ($p_i = x_{i,l} \cdot p_{i,\text{sat}}$), siehe Gleichung 6.20. Für chemische Spezies mit einer kritischen Temperatur $T_{i,\text{krit}} < T_{\text{Flash}}$ wird der Dampfdruck $p_{i,\text{sat}}$ durch den Henry Koeffizient H_{i,C_n} ersetzt. Für die verwendeten Korrelationen zur Berechnung der Dampfdrücke und der Henry Koeffizienten der chemischen Spezies siehe Tabelle 6.1. Die Berechnung des Henry Koeffizienten erfolgt bei einer mittleren C-Zahl der Flüssigphase von 24 für den Reaktor und die Heißfalle bzw. einer mittleren C-Zahl von 10 für die Kaltfalle.

$$K_i = \frac{p_{i,\text{sat}}(T)}{p} \quad (6.20)$$

Phasengleichgewicht unter Berücksichtigung der Poynting-Korrektur

Die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten unter Berücksichtigung der Poynting-Korrektur basiert auf der Berechnung der Gleichgewichtskonstanten des idealen Phasengleichgewichts. Für Kohlenwasserstoffe mit mehr als 10 C-Atomen wird jedoch der Poyntingfaktor P_i beachtet, siehe Gleichung 6.21. Der Poyntingfaktor ist nach Gleichung 6.22 definiert [202]. Dieser steigt mit zunehmender Differenz zwischen Systemdruck p und Dampfdruck $p_{i,\text{sat}}$ und ist daher für länger-kettige Kohlenwasserstoffe mit einem hohen Siedepunkt deutlich größer als 1, siehe Abbildung O.6 in Anhang O. Für die verwendete Korrelation zur Berechnung der Dichten der chemischen Spezies siehe Tabelle 6.1.

$$K_i = P_i(p, T) \cdot \frac{p_{i,\text{sat}}(T)}{p} \quad (6.21)$$

$$P_i(p, T) = \exp\left(\frac{\frac{1}{\rho_i(p, T)}(p - p_{i,\text{sat}}(T))}{R \cdot T}\right) \quad (6.22)$$

Reales Phasengleichgewicht

Die Gleichgewichtskonstanten unter Berücksichtigung eines realen Phasenverhaltens

ergeben sich aus der Isofugazitätsbedingung im Gleichgewicht ($x_{i,\text{fl}} \cdot \phi_{i,\text{fl}} \cdot p = x_{i,\text{g}} \cdot \phi_{i,\text{g}} \cdot p$), siehe Gleichung 6.23. Die Fugazitätskoeffizienten beider Phasen werden mit Hilfe der kubischen PR-Zustandsgleichung (siehe Anhang K) mit den PR-Parametern aus [203] ermittelt. Die Reinstoffparameter wurden aus [204] übernommen und die alpha-Funktion aus [205]. Die Mischungsparameter werden aus den Reinstoffparametern mittels der van-der Waalschen Mischungsregeln [203] ohne Berücksichtigung von Wechselwirkungsparametern bestimmt. Für die Fugazitätskoeffizienten der Flüssigphase werden die Korrekturen nach [206, 207] verwendet. Die Gleichgewichtskonstanten unter Berücksichtigung realen Phasenverhaltens sind im Gegensatz zu den Gleichgewichtskonstanten unter Annahme idealen Phasenverhaltens und unter Berücksichtigung der Poynting-Korrektur nicht nur von der Temperatur und dem Druck des Systems, sondern auch von der zunächst unbekanntem Zusammensetzung der Gas- und Flüssigphase abhängig. Dies macht eine iterative Berechnung des Phasengleichgewichts erforderlich. Dabei werden die Gleichgewichtskonstanten mit den idealen Gleichgewichtskonstanten initialisiert. Um die numerische Stabilität der iterativen Gleichgewichtsberechnung zu verbessern, wurde der besonders robuste Algorithmus von Watson et al. [207, 208] übernommen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass bei Berücksichtigung realen Phasenverhaltens für Flashes bei tiefen Temperaturen ein Dampf/Flüssig/Flüssig-Gleichgewicht anstatt eines Dampf/Flüssig-Gleichgewichts berechnet werden muss. Die hydrophoben flüssigen Kohlenwasserstoffe und das kondensierte Wasser sind nur begrenzt ineinander löslich, wohingegen unter Annahme idealen Phasenverhaltens Kohlenwasserstoffe und Wasser unbegrenzt ineinander löslich sind. Unter NT-FT-Bedingungen mit einem Betriebsdruck von unter 30 bar befindet sich Wasser jedoch ohnehin in der Dampfphase [209]. Die Lösung des 3-Phasen-Flashes basiert auf einem erweiterten Rachford-Rice Algorithmus, siehe [201]. Für weitere Details bezüglich der Berechnung eines isothermen und isobaren Verdampfungsgleichgewichts unter Berücksichtigung realen Phasenverhaltens sei auf die Masterarbeit von S. Salas Ventura [200] verwiesen, da dies in der vorliegenden Arbeit lediglich als Referenz dient und bei der Reaktor- und Prozesssimulation nicht zum Einsatz kommt, siehe nachfolgende Diskussion.

$$K_i = \frac{\phi_{i,\text{fl}}(p, T, x_{i,\text{fl}})}{\phi_{i,\text{g}}(p, T, x_{i,\text{g}})} \quad (6.23)$$

Um einen geeigneten Ansatz zur Modellierung des Phasengleichgewichts auszuwählen, ist in Abbildung 6.12 die Auftrennung eines repräsentativen FT-Produktstroms in eine Gas-, Flüssig- und Wachsphase durch eine Heiß- und anschließende Kaltfalle dargestellt.

Es werden experimentelle Daten mit den simulierten Daten aus der Berechnung des Phasengleichgewichts anhand eines pT -Flashes unter den drei oben genannten Ansätzen zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten verglichen.

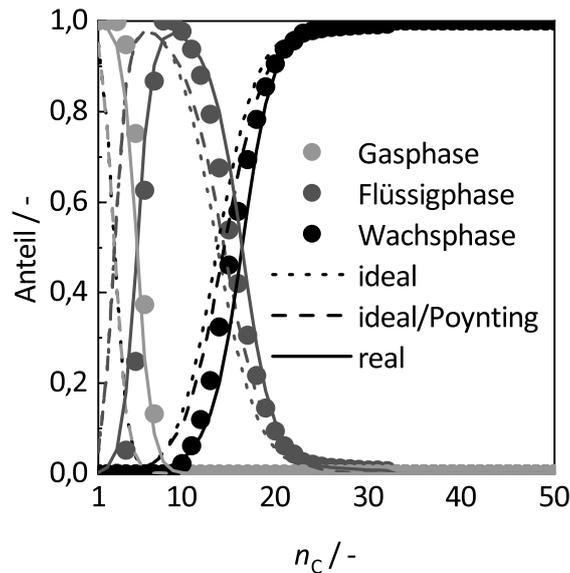


Abb. 6.12: Flash eines repräsentativen FT-Produktstroms (Reaktionsbedingungen: $p = 30$ bar, $T = 244,5$ °C, $WHSV = 7,95$ h⁻¹, molares H₂/CO-Verhältnis = 2) in einer Heißfalle ($p = 30$ bar, $T = 190$ °C) und anschließender Kaltfalle ($p = 30$ bar, $T = 10$ °C). Zur Beschreibung des experimentellen Setups siehe Kapitel 3.1. Dargestellt ist die Verteilung der Kohlenwasserstoffe von C₁ bis C₅₀ zwischen der Dampfphase (hellgrau), der Flüssigphase (grau) und der Wachsphase (schwarz). Vergleich der experimentellen Daten (Symbole) mit simulierten Daten eines pT -Flashs mit folgenden Ansätzen zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten: ideales Phasenverhalten (gepunktete Linie), Poynting-Korrektur (gestrichelte Linie) und reales Phasenverhalten mit PR-Zustandsgleichung (durchgezogene Linie).

Die Flashrechnung mit Berücksichtigung realen Phasenverhaltens anhand der PR-Zustandsgleichung stimmt am besten mit den experimentellen Daten überein. Die Flashrechnung unter Annahme idealen Phasenverhaltens mit und ohne Berücksichtigung der Poynting-Korrektur sagt bei beiden Flashs voraus, dass mehr Flüssigphase gebildet wird und diese teilweise mehr kürzerkettige Kohlenwasserstoffe enthält. Dabei liegt die Flashrechnung mit Poynting-Korrektur näher an den experimentellen Daten als die Flashrechnung ohne Poynting-Korrektur.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass alle drei Modelle zur Berechnung des Phasengleichgewichts einen höheren Anteil an kurzgekettigen Kohlenwasserstoffen sowohl in der Flüssig- als auch Wachsphase voraussagen. Zum Beispiel befinden sich Ethan und Propan nach den experimentellen Daten ausschließlich in der Gasphase, wohingegen die Modelle voraussagen, dass diese auch in der Flüssigphase gelöst sind. Diese Abweichungen zwischen experimentellen und simulierten Daten lassen sich dadurch erklären, dass die Flashrechnung bei einem Betriebsdruck von 30 bar durchgeführt wurde. Für die gaschromatographische Analyse der Flüssig- und Wachsphase müssen allerdings beide Phasen auf Umgebungsdruck entspannt werden, siehe Kapitel 3.3. Durch die Druckrelaxation entweichen ursprünglich in der Flüssig- und Wachsphase gelöste leichtflüchtige kurzgekettige Kohlenwasserstoffe und können somit nicht mehr nachgewiesen werden.

Im Folgenden, insbesondere für die Prozesssimulation des gesamten PtL-Prozesses in Kapitel 7, wird das Phasengleichgewicht des FT- und HC-Stroms bei gegebenem Druck und Temperatur unter Annahme idealen Phasenverhaltens mit Berücksichtigung der Poynting-Korrektur modelliert. Dieser Ansatz der Flashrechnung bildet die experimentellen Daten mit ausreichender Genauigkeit ab. Gleichzeitig ist der Rechenaufwand im Vergleich zur Flashrechnung mit realem Phasenverhalten deutlich geringer, da kein iteratives Vorgehen erforderlich ist.

KURZZUSAMMENFASSUNG DES KAPITELS

Ausgewählte Prozessschritte des in der vorliegenden Arbeit betrachteten PtL-Prozesses auf Basis der RWGS, der FTS und des HC wurden in *Matlab*® im stationären Zustand modelliert. Die RWGS, die FTS, das HC sowie das Phasengleichgewicht in einem pT -Flash zur Produktauftrennung wurden mathematisch beschrieben. Die mathematische Modellierung der einzelnen Prozesseinheiten des PtL-Prozesses bilden die Grundlage für die Prozesssimulation des gesamten PtL-Prozesses. Daher liegt der Fokus der mathematischen Modellierung auf der Diskussion der getroffenen Vereinfachungen und der Anwendungsbereiche der Modelle. Es werden 151 chemische Spezies berücksichtigt: H_2 , CO , N_2 , CO_2 , H_2O und die Kohlenwasserstoffe C_1 bis C_{50} , wobei zwischen n-Alkanen, iso-Alkanen und Olefinen unterschieden wird. Alle Strukturisomere der iso-Alkane und Olefine einer Kettenlänge werden dabei zusammengefasst. Die thermodynamischen Eigenschaften der betrachteten Spezies werden aus Datenbanken entnommen oder mit ausgewählten Korrelationen abgeschätzt. Der Reaktor für die RWGS wird als idealer Gleichgewichtsreaktor modelliert. Dabei wird die Methode der Minimierung der freien Gibbs'schen Energie (unter Berücksichtigung der Spezies CO_2 , H_2O , CO , H_2 , CH_4 , N_2 , n-Alkane von C_1 - C_8 und fester Kohlenstoff) eingesetzt. Es wurde der Einfluss der Betriebsbedingungen der RWGS auf die Gleichgewichtszusammensetzung untersucht. Auf Basis der Ergebnisse wurden die Betriebsbedingungen der RWGS auf $p = 6$ bar, $T = 800$ °C und molares H_2/CO -Verhältnis im Gleichgewicht von 2 gesetzt. Der Reaktor für die FTS und das HC wird als eindimensionaler, pseudohomogener Propfstromreaktor modelliert. Unter der Annahme, dass mikrostrukturierte Reaktoren verwendet werden, wird dieser isotherm und isobar behandelt. Es können verschiedene Integrationsmöglichkeiten von FTS und HC in einen Reaktor durch die Verteilungen der entsprechenden Katalysatoren über die Reaktorlänge abgebildet werden. Für beide Reaktionen wurden Reaktionskinetiken aus der Literatur übernommen. Die Werte der durch eine globale varianzbasierte Sensitivitätsanalyse identifizierten sensitiven kinetischen Parameter der Kinetiken wurden durch die Methode der Minimierung der Fehlerquadratsummen an die vorliegenden experimentellen Daten angepasst. Die Modelle der FTS und des HC beschreiben die experimentellen Daten mit ausreichender Genauigkeit, so dass das Ver-

halten des Prozesses abgeschätzt werden kann. Auf Basis des Modells wurden durch eine Mehrzieloptimierung nach WHSV und Ausbeute des integrierten FT/HC-Prozesses für verschiedene Integrationsmöglichkeiten (sequentiell, hybrid) optimale Betriebsbedingungen für die Integration von FTS und HC auf Reaktorebene abgeleitet. Für eine maximale Produktivität an Kohlenwasserstoffen der Zielfraktion C₁₀-C₂₀ soll der FT/HC-Prozess im Rahmen des untersuchten Bereichs bei einer WHSV von circa 6 h⁻¹, einem Druck von 30 bar, einer Temperatur von 255 °C und einem leicht unterstöchiometrischen H₂/CO-Verhältnis von < 2 betrieben werden. Zudem soll weniger HC-Katalysator im Verhältnis zum FT-Katalysator eingesetzt werden. Das Phasengleichgewicht des Produktstroms in einem *pT*-Flash wird als Rachford-Rice-Flash modelliert. Der Vergleich verschiedener Ansätze zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten zeigt, dass die Annahme eines idealen Phasengleichgewichts unter Berücksichtigung der Poynting-Korrektur einen guten Kompromiss zwischen der Übereinstimmung mit experimentellen Daten und dem erforderlichen Rechenaufwand darstellt.

Aufbauend auf der mathematischen Modellierung der einzelnen Prozesseinheiten (RWGS, FTS, HC und Flash) aus Kapitel 6 wird in diesem Kapitel der gesamte PtL-Prozess auf Basis der RWGS, der FTS und des HC untersucht. Dabei werden verschiedene Prozesskonfigurationen betrachtet und hinsichtlich der Ausbeute an Dieselkraftstoffsubstituent und der praktischen Anwendung in kleinskaligen Anlagen bewertet.

Zur visuellen Unterstützung der Diskussion der Prozesssimulation und der vorangegangenen mathematischen Modellierung sind die grundlegenden Zusammenhänge und der Aufbau der Kapitel 7 und 6 in Abbildung 6.1 als Flussdiagramm dargestellt.

Für die Prozesssimulation wurde *Simulink* verwendet, auf welches in Anhang J eingegangen wird. Dieses Kapitel basiert in Teilen auf der Masterarbeit von U. Sommer [210] und einer Veröffentlichung der Verfasserin [2].

7.1 Betrachtete Prozesskonfigurationen und Betriebsbedingungen

Die untersuchten Prozesskonfigurationen des PtL-Prozesses sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Die Bereitstellung der Ausgangsstoffe CO_2 und H_2 durch zum Beispiel DAC bzw. Elektrolyse liegt außerhalb der betrachteten Systemgrenze.

Bei der Prozesskonfiguration 1 sind die FTS und das HC direkt miteinander verbunden. Der gesamte Produktstrom der FTS einschließlich des nicht umgesetzten H_2 gelangt in das HC. Bei der Prozesskonfiguration 2 findet eine intermediäre Auftrennung des FT-Produkts statt. Lediglich die langkettigen Kohlenwasserstoffe des FT-Produkts werden zusammen mit zusätzlichem H_2 in das HC geführt. Im Folgenden werden diese beiden Prozesskonfigurationen als Basisfall 1 und Basisfall 2 bezeichnet.

Bei beiden Prozesskonfigurationen kann optional nicht umgesetztes Wachs in das HC oder/und Gas in die RWGS zurückgeführt werden. Das Reaktionsgemisch wird durch eine Heiß- und eine Kaltfalle in eine Gas-, Flüssig- und Wachsphase aufgetrennt.

Der Fokus der Prozesssimulation liegt auf den verschiedenen Verschaltungen der FT- und HC-Einheit sowie den Produktrückführungen. Für alle Prozesskonfigurationen wurden die Betriebsbedingungen der RWGS auf Basis der Untersuchungen in Kapitel 6.2 wie folgt festgelegt: $p = 6 \text{ bar}$, $T = 800 \text{ °C}$ und molares H_2/CO -Gleichgewichtsverhältnis von 2. Der Betriebsdruck der FTS, des HC und der Flashes wurde auf einen typischen Wert von 30 bar festgesetzt. Die anderen Betriebsbedingungen wurden innerhalb des validierten Anwendungsbereichs der Modelle variiert.

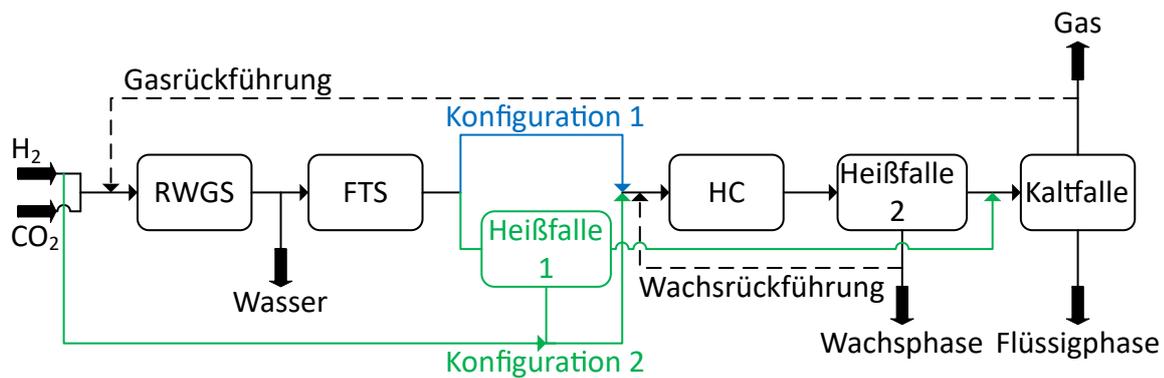


Abb. 7.1: Im Rahmen der Prozesssimulation untersuchte Prozesskonfigurationen des PtL-Prozesses auf Basis der RWGS, der FTS und des HC. Bei Prozesskonfiguration 1 (blaue Variante) sind FTS und HC direkt miteinander gekoppelt. Bei Prozesskonfiguration 2 (grüne Variante) wird durch eine intermediäre Produkttrennung zwischen FTS und HC nur das FT-Wachs zusammen mit zugeführtem H₂ in das HC geleitet. Bei beiden Konfigurationen kann nicht umgesetztes Wachs in die HC-Einheit sowie Gas in die RWGS-Einheit zurückgeführt werden (gestrichelte Linien). Die Produktauftrennung erfolgt durch eine Heiß- und eine Kaltfalle.

Für die stoffliche Bewertung der Prozesskonfigurationen wurde der CO₂-Umsatzgrad und die Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ und der iso-Alkane bzw. die entsprechenden Ausbeuten betrachtet. Diese sind nach den Gleichungen 3.1, 3.4 und 3.6 definiert.

7.2 Basisfälle mit und ohne Produkttrennung zwischen FTS und HC

In diesem Abschnitt werden zuerst die FTS separat und anschließend die Basisfälle der Prozesskonfigurationen 1 und 2 untersucht.

FTS

Es wurde der Einfluss der Verweilzeit der FTS auf den CO-Umsatzgrad der FTS und die Selektivitäten des Prozesses nach der FT-Einheit untersucht. Im Gegensatz zur Reaktorsimulation in Kapitel 6.3.5 wird hier der gesamte PtL-Prozess ausgehend von CO₂ als Edukt bilanziert und nicht nur die FTS mit Synthesegas als Edukt. Die Temperatur der FTS wurde auf einen typischen Wert von 240 °C festgelegt. Die WHSV der FTS wurde wie folgt definiert, siehe Gleichung 7.1.

$$\text{WHSV}_{\text{FTS}} = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2} + \dot{m}_{\text{CO}}}{m_{\text{kat,FTS}}} \quad (7.1)$$

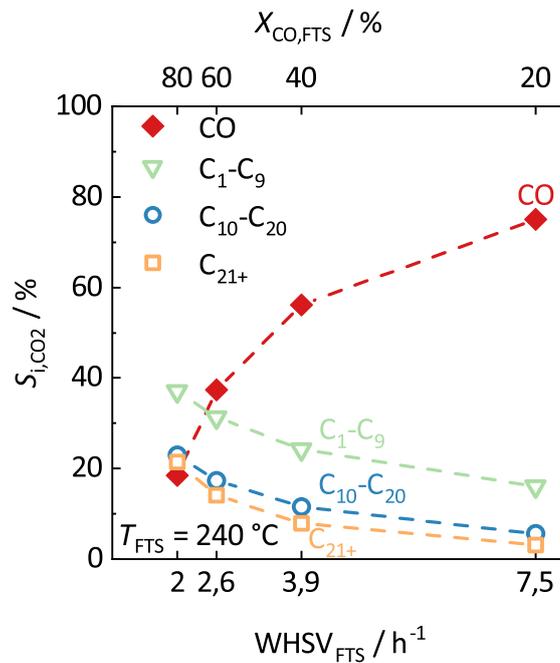


Abb. 7.2: CO₂-bezogene Selektivitäten des Prozesses (siehe Abbildung 7.1) nach der FT-Einheit für verschiedene Verweilzeiten der FTS. RWGS-Bedingungen: $p = 6 \text{ bar}$, $T = 800 \text{ °C}$, H₂/CO-Gleichgewichtsverhältnis von 2; FT-Bedingungen: $p = 30 \text{ bar}$, $T = 240 \text{ °C}$.

Abbildung 7.2 zeigt die CO₂-bezogenen Selektivitäten von CO und den Kohlenwasserstofffraktionen C₁-C₉, C₁₀-C₂₀ und C₂₁₊ des Prozesses nach der FTS für verschiedene WHSVs der FTS.

Der CO-Umsatzgrad nimmt mit abnehmender WHSV der FTS zu. Je höher der CO-Umsatzgrad der FTS ist, desto geringer die CO-Selektivität und gleichzeitig desto höher die Kohlenwasserstoffselektivitäten des Gesamtprozesses. Die verhältnismäßig geringe Abhängigkeit der Kohlenwasserstoffselektivitäten von der WHSV sowie deren Zunahme mit sinkender WHSV für alle Kohlenwasserstofffraktionen ist auf den dominierenden Einfluss des CO-Umsatzgrades zurückzuführen.

Der Einfluss der FT-Temperatur auf den CO-Umsatzgrad der FTS und die Selektivitäten des Prozesses nach der FT-Einheit wurde in [2] untersucht. Für weitere Informationen sei auf [2] verwiesen.

Basisfall 1

Für den Basisfall 1 wurde der Einfluss der FT-Betriebsbedingungen und der Verweilzeit des HC auf die Selektivitäten des Prozesses untersucht. Die WHSV des HC wurde wie folgt definiert, siehe Gleichung 7.2.

$$\text{WHSV}_{\text{HC}} = \frac{\dot{m}_{\text{C}_1-\text{C}_{50}}}{m_{\text{kat,HC}}} \quad (7.2)$$

In Abbildung 7.3 sind die CO₂-bezogenen Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ des Prozesses über der WHSV des HC aufgetragen. Es werden unterschiedliche CO-Umsatzgrade der FTS (20 %, 40 %, 60 % und 80 %) und Temperaturen des HC (240 °C und 250 °C) berücksichtigt. Die entsprechenden C₁₀-C₂₀-Selektivitäten nach der FT-Einheit sind als Referenz mit einer roten Linie angezeigt.

Technisch interessant sind ausschließlich Prozessbedingungen, die zu einer Erhöhung der C₁₀-C₂₀-Selektivität nach der HC-Einheit bezogen auf die nach der FT-Einheit führen. Die Crackwahrscheinlichkeit der Kohlenwasserstoffe wird durch die WHSV und die Temperatur des HC sowie das Umsatzgradniveau der FTS beeinflusst. Die WHSV des HC ist indirekt proportional zur Verweilzeit der Kohlenwasserstoffe über dem HC-Katalysator und somit zur Crackwahrscheinlichkeit. Bei sehr hohen WHSVs nähern sich die C₁₀-C₂₀-Selektivitäten nach der FT- und HC-Einheit an, da fast kein Hydrocracken mehr stattfindet (in Abbildung 7.3 teilweise erst für WHSV_{HC} > 5 h⁻¹). Bei sehr kleinen WHSVs können mehr Kohlenwasserstoffe der Zielfraktion C₁₀-C₂₀ in kürzerkettige Kohlenwasserstoffe gecrackt werden als durch das Cracken von längerkettigen entstehen (in Abbildung 7.3 manchmal erst für WHSV_{HC} < 0,5 h⁻¹). Folglich existiert für jedes Umsatzgradniveau der FTS und für jede Temperatur des HC eine optimale WHSV des HC mit maximaler C₁₀-C₂₀-Selektivität.

Mit steigender Temperatur des HC nimmt die Crackwahrscheinlichkeit zu. Abhängig von den Prozessbedingungen, bei denen kaum oder verstärkt Hydrocracken stattfindet, werden die höchsten C₁₀-C₂₀-Selektivitäten bei einer Temperatur des HC von 250 °C oder 240 °C erreicht.

Neben der WHSV und der Temperatur des HC beeinflusst das CO-Umsatzgradniveau der FTS maßgeblich die Crackwahrscheinlichkeit. Der CO-Umsatzgrad der FTS bestimmt die Konzentration der Kohlenwasserstoffe und des nicht umgesetzten Wasserstoffs im FT-Produkt bzw. im HC-Feed. Ein häufig verwendeter Parameter ist das nach Gleichung 7.3 definierte H₂/Wachs-Verhältnis.

$$v_{\text{HC}} = \dot{V}_{\text{H}_2, \text{STP}} / \dot{V}_{\text{C}_{21+}} \quad (7.3)$$

Dieses Verhältnis sinkt mit steigendem CO-Umsatzgrad der FTS von circa 50.660 bei X_{CO} = 20 % auf circa 908 bei X_{CO} = 80 %. Je höher der CO-Umsatzgrad der FTS bzw. je geringer das H₂/Wachs-Verhältnis im HC-Feed, desto höher die Crackwahrscheinlichkeit. Grund hierfür ist, dass das H₂/Wachs-Verhältnis das Dehydrierung/Hydrierungs-Gleichgewicht beeinflusst. Ein geringes H₂/Wachs-Verhältnis verschiebt das Gleichgewicht auf die Seite der Olefine. Nach dem HC-Mechanismus werden nur Olefine gecrackt, siehe Kapitel 2.4.3.

Zieht man nun alle diskutierten Faktoren in Betracht, dann nimmt der Einfluss der WHSV und der Temperatur des HC mit zunehmendem CO-Umsatzgrad der FTS und abnehmendem H₂/Wachs-Verhältnis im HC-Feed zu, da bei diesen Prozessbedingungen

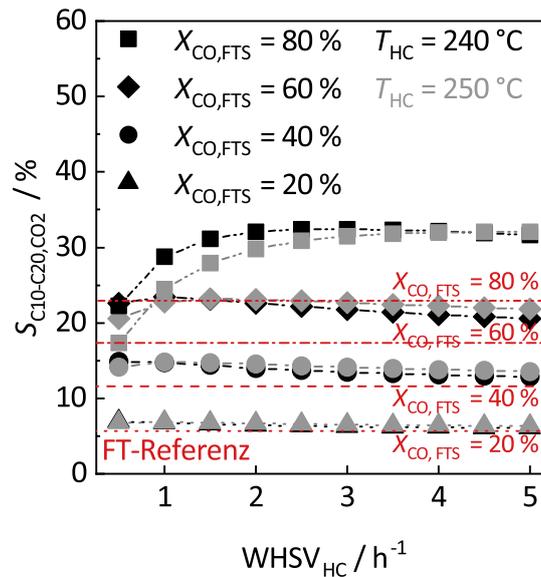


Abb. 7.3: CO₂-bezogene Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ des Prozesses mit Konfiguration 1 (siehe Abbildung 7.1) nach dem HC für verschiedene Verweilzeiten des HC. Verschiedene Umsatzgradniveaus der FTS und Temperaturen des HC werden berücksichtigt. Die Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ nach der FTS werden als Referenz gezeigt (rote Linien). RWGS-Bedingungen: $p = 6$ bar, $T = 800$ °C, H₂/CO-Gleichgewichtsverhältnis von 2; FT-Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 240$ °C; HC-Bedingungen: $p = 30$ bar.

verstärkt Hydrocracken stattfindet. Die optimale WHSV des HC für eine maximale C₁₀-C₂₀-Selektivität steigt. Dies entspricht einer Verringerung der Größe der HC-Einheit im Verhältnis zum Gesamtkohlenwasserstoffstrom. Bei niedrigen CO-Umsatzgraden der FTS (20 % und 40 %) wird die maximale C₁₀-C₂₀-Selektivität bei einer HC-Temperatur von 250 °C erreicht, wohingegen bei hohen CO-Umsatzgraden der FTS (60 % und 80 %) diese bei einer HC-Temperatur von 240 °C erreicht wird.

Für weitere Untersuchungen wurden die Betriebsbedingungen des Basisfalls 1 wie folgt festgelegt: FTS bei einer Temperatur von 240 °C und einem typischen CO-Umsatzgrad von 60 % (siehe Ergebnisse Reaktorsimulation in Kapitel 6.3.5) sowie HC bei einer Temperatur von 240 °C und einer WHSV von 1 h⁻¹. Die gleichen Betriebstemperaturen von FTS und HC ermöglichen eine potenzielle Integration von FTS und HC in einen Reaktor. Bei definierten Prozessbedingungen steigt die C₁₀-C₂₀-Selektivität von 17,3 % (FT-Referenz) auf 23,4 %. Der Wachs (C₂₁₊)-Umsatzgrad des HC beträgt 75,0 %. Die iso-Alkan Selektivität des Prozesses ist 5,2 %. Das Massenverhältnis des HC- zum FT-Katalysator liegt bei 0,82.

Basisfall 2

Für den Basisfall 2 wurde zunächst der Einfluss der Temperatur der Heißfalle 1 und der Zugabe von H₂ auf die Selektivitäten des Prozesses bei konstanten FT-Bedingungen untersucht. Diese beiden Parameter können bei Prozesskonfiguration 2 im Vergleich zu

Konfiguration 1 zusätzlich eingestellt werden.

Abbildung 7.4 zeigt die CO_2 -bezogenen Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktion $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ des Prozesses als Funktion der WHSV des HC. Es werden unterschiedliche Temperaturen der Heißfalle 1 (160 °C, 180 °C, 200 °C und 220 °C) und H_2 /Wachs-Verhältnisse des HC-Feeds (250, 500 und 4500) betrachtet. Das H_2 /Wachs-Verhältnis von 4500 entspricht ungefähr dem vorliegenden Verhältnis im HC-Feed bei Basisfall 1 mit einem CO-Umsatzgrad der FTS von 60 %. Die entsprechende $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Selektivität nach der FT-Einheit ist als Referenz mit einer roten Linie dargestellt.

Die zu erkennenden Einflüsse der WHSV des HC und des H_2 /Wachs-Verhältnisses des HC-Feeds sind wie im Basisfall 1 beschrieben. Für jede Prozessbedingung existiert eine optimale WHSV des HC mit maximaler $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Selektivität. Das H_2 /Wachs-Verhältnis des HC-Feeds von 4500 kann erheblich abgesenkt werden, ohne dass die $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Selektivität des Prozesses bei optimaler WHSV des HC abnimmt.

Die Temperatur der Heißfalle 1 zwischen FT- und HC-Einheit beeinflusst das Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewicht. Je höher die Temperatur der Heißfalle 1 ist, desto weniger Flüssigphase entsteht und desto geringer ist der Anteil an kurz- bis mittelkettigen Kohlenwasserstoffen in der Flüssigphase. Bei einer Temperatur der Heißfalle 1 von 160 °C gelangen etwa 100 wt% der in der FTS produzierten Kohlenwasserstoffe der Fraktion C_{21+} und etwa 95,4 wt% der Kohlenwasserstoffe der Fraktion $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ in die Flüssigphase und werden dem HC zugeführt. Bei einer Temperatur der Heißfalle 1 von 240 °C sinken diese Werte auf etwa 95,7 wt% und 32,2 wt%.

Der Einfluss der Temperatur der Heißfalle 1 auf die $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Selektivität des Prozesses ist bei geringen H_2 /Wachs-Verhältnissen des HC-Feeds, sprich bei Prozessbedingungen mit verstärktem Hydrocracken, ausgeprägter. Bei hohen WHSVs des HC steigt die $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Selektivität des Prozesses mit abnehmender Temperatur der Heißfalle 1, da mehr in der FTS produzierte Kohlenwasserstoffe der Fraktion C_{21+} dem HC zugeführt werden und in Kohlenwasserstoffe der Zielfraktion $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ gecrackt werden können. Das Cracken von Kohlenwasserstoffen der Zielfraktion $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ in kürzerkettige Kohlenwasserstoffe ist bei diesen Prozessbedingungen vernachlässigbar. Bei kleinen WHSVs des HC, insbesondere in Kombination mit niedrigen H_2 /Wachs-Verhältnissen des HC-Feeds, können jedoch mehr Kohlenwasserstoffe der Zielfraktion $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ in kürzerkettige gecrackt werden als durch das Cracken von langkettigen Kohlenwasserstoffen entstehen. Nur bei höheren Temperaturen der Heißfalle 1 kann die $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Selektivität des Prozesses aufrechterhalten werden.

Für weitere Untersuchungen wurde die Temperatur der Heißfalle 1 auf 180 °C und das H_2 /Wachs-Verhältnis des HC-Feeds auf 250 festgelegt.

Analog zu Basisfall 1 wurde für Basisfall 2 der Einfluss der FT-Betriebsbedingungen und der Verweilzeit des HC auf die Selektivitäten des Prozesses untersucht. Die Temperatur der Heißfalle 1 und das H_2 /Wachs-Verhältnis wurden konstant bei den im vorherigen Abschnitt definierten Werten gehalten.

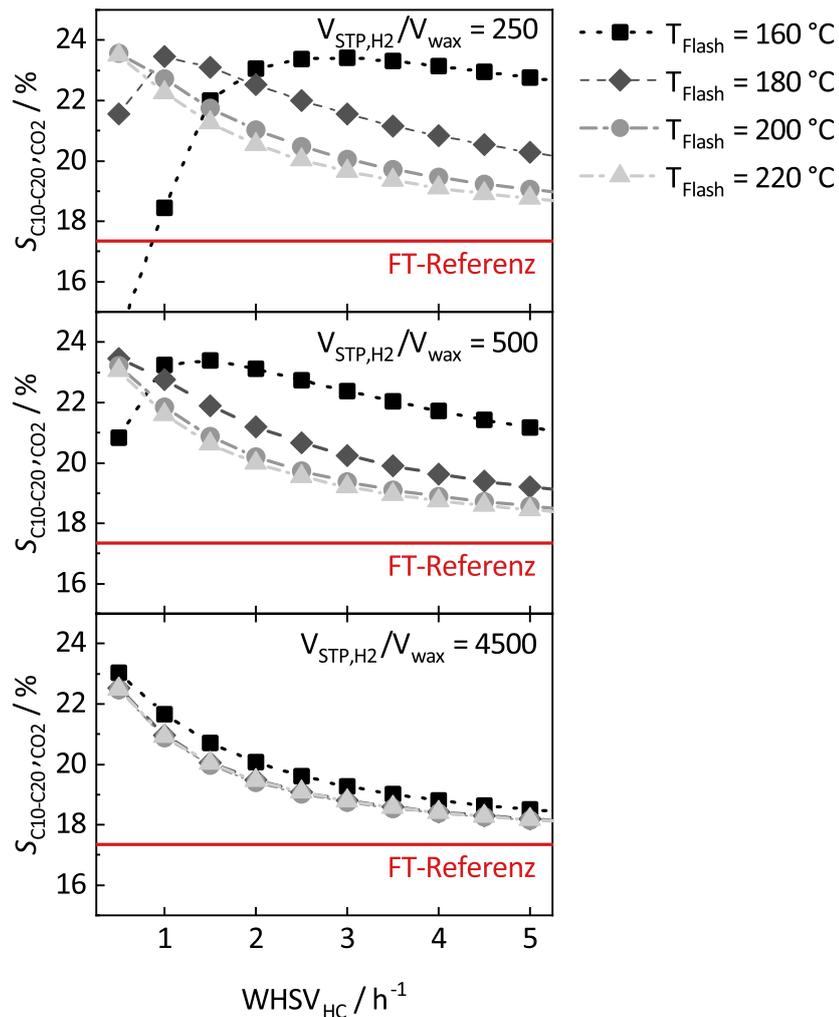


Abb. 7.4: CO₂-bezogene Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ des Prozesses mit Konfiguration 2 (siehe Abbildung 7.1) nach dem HC für verschiedene Verweilzeiten des HC. Verschiedene Temperaturen der Heißfalle 1 und H₂/Wachs-Verhältnisse werden berücksichtigt. Die Selektivität der Kohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ nach der FTS wird als Referenz gezeigt (rote Linien). RWGS-Bedingungen: $p = 6$ bar, $T = 800$ °C, H₂/CO-Gleichgewichtsverhältnis von 2; FT-Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 240$ °C, $X_{CO} = 60$ %; HC-Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 240$ °C.

In Abbildung 7.5 sind die CO₂-bezogenen Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ des Prozesses über die WHSV des HC für unterschiedliche Umsatzgrade der FTS und unterschiedliche Temperaturen des HC aufgetragen. Die C₁₀-C₂₀-Selektivitäten nach der FT-Einheit sind als Referenz angegeben.

Die Einflüsse der WHSV und der Temperatur des HC sowie des Umsatzgradniveaus der FTS auf die Crackwahrscheinlichkeit und somit die C₁₀-C₂₀-Selektivität des Prozesses sind dieselben wie bei Basisfall 1 beschrieben. Die bei niedriger WHSV des HC konstante C₁₀-C₂₀-Selektivität bei einem FT-Umsatzgradgrad von 80 % und einer HC-Temperatur von 250 °C kann durch den vollständigen Verbrauch des H₂ während des HC erklärt werden.

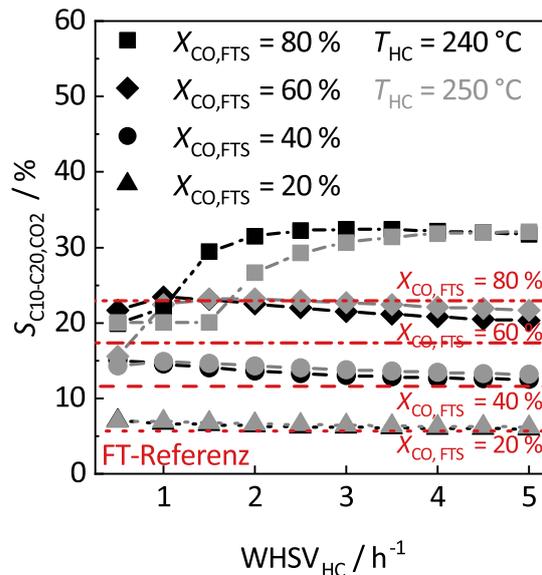


Abb. 7.5: CO₂-bezogene Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ des Prozesses mit Konfiguration 2 (siehe Abbildung 7.1) nach dem HC für verschiedene Verweilzeiten des HC. Verschiedene Umsatzgradniveaus der FTS und Temperaturen des HC werden berücksichtigt. Die Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ nach der FTS werden als Referenz gezeigt (rote Linien). RWGS-Bedingungen: $p = 6$ bar, $T = 800$ °C, H₂/CO-Gleichgewichtsverhältnis von 2; FT-Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 240$ °C; Heißfalle 1 Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 180$ °C; HC-Bedingungen: $p = 30$ bar, $\dot{V}_{\text{H}_2,\text{STP}}/\dot{V}_{\text{Wachs}} = 250$.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass eine eventuell auftretende Koksbildung beim HC mit niedrigem H₂-Partialdruck [198] in der verwendeten HC-Kinetik von Gambaro et al. [197] nicht berücksichtigt wird.

Für weitere Untersuchungen wurden die Betriebsbedingungen des Basisfalls 2 wie folgt festgelegt: FTS bei einer Temperatur von 240 °C und einem typischen CO-Umsatzgrad von 60 %, Temperatur der Heißfalle 1 von 180 °C sowie HC bei einer Temperatur von 240 °C und einer WHSV von 1 h⁻¹. Bei definierten Prozessbedingungen steigt die C₁₀-C₂₀-Selektivität von 17,3 % (FT-Referenz) auf 23,5 % an. Der Wachs (C₂₁₊)-Umsatzgrad beträgt 76,8 %. Die iso-Alkan Selektivität des Prozesses ist 5,1 %. Das Massenverhältnis des HC- zum FT-Katalysator liegt bei 0,36.

Zusammenfassend für Basisfall 1 und 2 kann Folgendes festgehalten werden. Bei den definierten optimalen Betriebsbedingungen bei einem Umsatzgradniveau der FTS von 60 % kann durch die Kombination von FTS und HC die C₁₀-C₂₀-Selektivität des Gesamtprozesses im Vergleich zu der nach der FT-Einheit um 35,3 % relativ verbessert werden. Ob FTS und HC direkt (Basisfall 1) oder über eine Produktzwischenabtrennung (Basisfall 2) gekoppelt werden, führt zu keinem signifikanten Unterschied in der C₁₀-C₂₀- sowie iso-Alkan Selektivität des Gesamtprozesses. Auf der einen Seite wird durch eine intermediäre Produkttrennung zwischen FTS und HC im Vergleich zur direkten Kopplung die erforderliche Masse an HC-Katalysator um 55,3 % verringert. Auf der anderen Seite

wird durch die direkte Kopplung die Anzahl der Prozessschritte und der Energiebedarf der Gesamtanlage reduziert.

Vor dem Hintergrund der dezentralen Anwendung von PtL-Prozessen im Rahmen der Energiewende sind kompakte und einfache Prozesse für flexible Kleinanlagen wichtig, siehe Kapitel 2.1. Daher wird für die praktische Anwendung die direkte Kopplung von FTS und HC favorisiert. An dieser Stelle sei jedoch darauf hingewiesen, dass die für die Prozesssimulation verwendete HC-Kinetik von Gambaro et al. [197] den potenziellen Einfluss von CO und H₂O auf das Hydrocracken nicht explizit berücksichtigt und daher der unterschiedliche Partialdruck von CO und H₂O im HC bei der Kombination von FTS und HC mit und ohne Produktzwischentrennung nicht berücksichtigt wird.

7.3 Wachsrückführung in das HC

Für beide Prozesskonfigurationen 1 und 2 wurde der Einfluss der Rückführung nicht umgesetzten Wachses in das HC untersucht. Das Rückführverhältnis des Wachses wurde definiert als der Massenanteil des flüssigen Stroms aus Heißfalle 2, der in das HC zurückgeführt wird, siehe Gleichung 7.4. Das heißt, ein Wachsrückführverhältnis von 0 entspricht den Basisfällen und ein Verhältnis von 1 steht für die vollständige Rückführung des Flüssigstroms. Es ist anzumerken, dass sich die angegebenen Werte der WHSV des HC und des H₂/Wachs-Verhältnisses des HC-Feeds auf den frischen Eingangsstrom des HC, ohne Berücksichtigung des recycelten Stroms, beziehen.

$$w_{\text{rec,Wachs}} = \frac{\dot{m}_{\text{rec,Wachs}}}{\dot{m}_{\text{Heißfalle2,fl,aus}}} \quad (7.4)$$

Prozesskonfiguration 1

Für die Prozesskonfiguration 1 sind in Abbildung 7.7 die CO₂-bezogenen Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ des Prozesses über der WHSV des HC aufgetragen. Es werden unterschiedliche Wachsrückführverhältnisse (zwischen 0 und 0,9) und unterschiedliche Temperaturen der Heißfalle 2 (180 °C, 200 °C, 220 °C und 240 °C) berücksichtigt. Die weiteren Betriebsbedingungen wurden, wie im vorherigen Kapitel 7.2 definiert, festgelegt. Die entsprechende C₁₀-C₂₀-Selektivität nach der FT-Einheit ist als Referenz angezeigt.

Die Temperatur der Heißfalle 2 ist entscheidend, ob eine Wachsrückführung in das HC für alle Prozessbedingungen, insbesondere für niedrige WHSVs des HC in Kombination mit hohen Wachsrückführverhältnissen, zu einer Erhöhung der C₁₀-C₂₀-Selektivität verglichen zum Basisfall (Wachsrückführverhältnis 0) führt. Die Temperatur der Heißfalle 2 bestimmt, analog zur Heißfalle 1, welcher Anteil der Kohlenwasserstoffe der Fraktion C₁₀-C₂₀ aus dem HC-Produkt in die Flüssigphase gelangt und in das HC zurückgeführt wird. Dieser Anteil sinkt mit steigenden Temperaturen der Heißfalle 2 (180 °C, 200 °C,

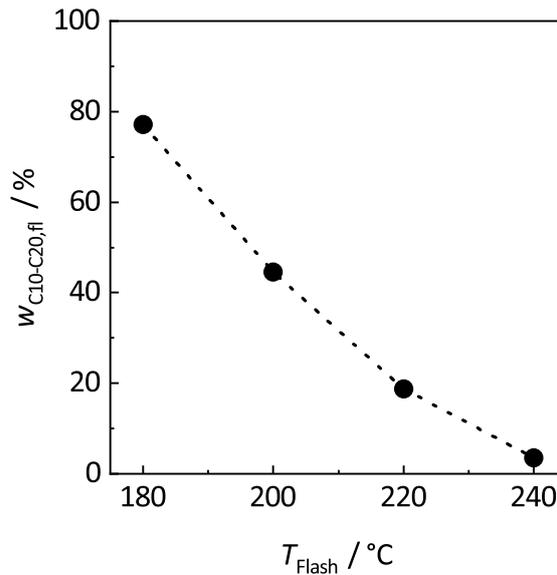


Abb. 7.6: Massenanteil der Kohlenwasserstoffe der Fraktion $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ aus dem HC-Produkt bei Prozesskonfiguration 1 (siehe Abbildung 7.1), die bei verschiedenen Temperaturen der Heißfalle 2 (180 °C, 200 °C, 220 °C und 240 °C) in die Flüssigphase gelangen und somit im Falle einer Wachsrückführung in das HC zurückgeführt werden. Der Anteil sinkt mit steigender Temperatur der Heißfalle 2. RWGS-Bedingungen: $p = 6 \text{ bar}$, $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2/CO -Gleichgewichtsverhältnis von 2; FT-Bedingungen: $p = 30 \text{ bar}$, $T = 240 \text{ }^\circ\text{C}$, $X_{\text{CO}} = 60 \%$; HC-Bedingungen: $p = 30 \text{ bar}$, $T = 240 \text{ }^\circ\text{C}$.

220 °C und 240 °C) von 77,1 wt% über 44,5 wt% und 18,7 wt% auf 3,5 wt% (Daten für das HC-Produkt bei $\text{WHSV}_{\text{HC}} = 1 \text{ h}^{-1}$), siehe Abbildung 7.6. Bei niedrigen Temperaturen der Heißfalle 2 wird ein erheblicher Anteil an Kohlenwasserstoffen der Fraktion $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ in das HC zurückgeführt und bei kleinen WHSV des HC (hohe Crackwahrscheinlichkeit) in kürzerkettige Kohlenwasserstoffe gecrackt, was zu einer abnehmenden $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Selektivität bei zunehmendem Wachsrückführverhältnis führt. Im untersuchten Bereich wirkt sich eine Wachsrückführung nur bei den Temperaturen der Heißfalle 2 von 220 °C und 240 °C für alle WSVs des HC positiv auf die $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Selektivität des Prozesses aus und bewirkt eine Erhöhung des Wachsrückführverhältnisses eine Steigerung der $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Selektivität (in Abbildung 7.7 aus der Reihenfolge der einzelnen Linien ersichtlich). Dies lässt vermuten, dass mehr als 60 wt% der Kohlenwasserstoffe der Fraktion $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ in der Heißfalle 2 abgetrennt und nicht in das HC zurückgeführt werden sollen. Die optimale WSV des HC für eine maximale $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Selektivität steigt tendenziell mit höherem Wachsrückführverhältnis.

Für weitere Untersuchungen wurde die Temperatur der Heißfalle 2 auf 220 °C festgelegt. Bei einem Wachsrückführverhältnis von 0,9 beträgt die optimale WSV des HC 1 h^{-1} . Bei diesen Prozessbedingungen steigt die $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Selektivität von 17,3 % (FT-Referenz) bzw. von 23,4 % (Basisfall 1) auf 24,1 %. Der Wachs (C_{21+})-Umsatzgrad im HC nimmt von 75 % (Basisfall 1) auf 90,4 % zu. Die iso-Alkan Selektivität steigt von 5,2 % (Basisfall 1) auf 6,3 % an.

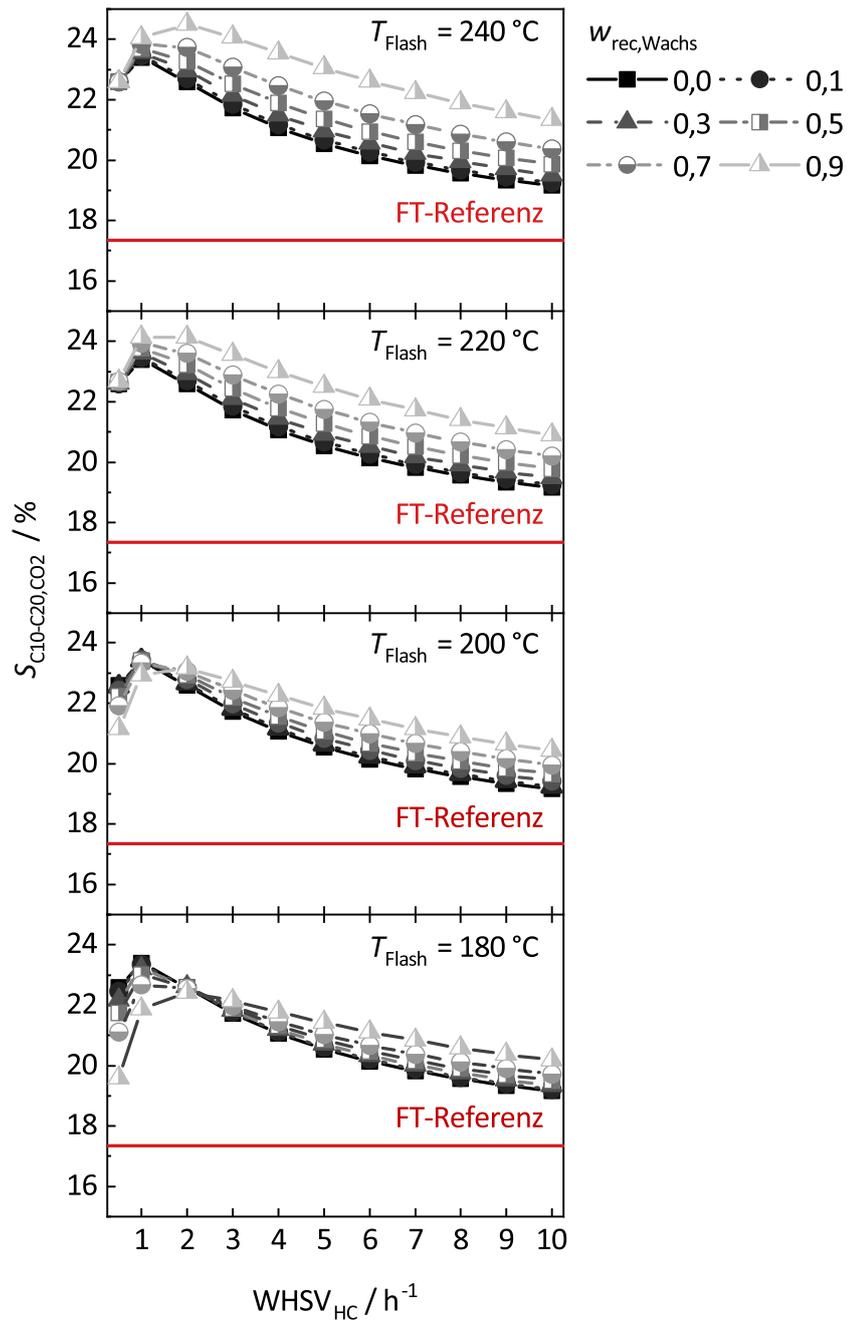


Abb. 7.7: CO₂-bezogene Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ des Prozesses mit Konfiguration 1 (siehe Abbildung 7.1) nach dem HC für verschiedene Verweilzeiten des HC. Verschiedene Temperaturen der Heißfalle 2 nach dem HC und Wachsrückführverhältnisse werden berücksichtigt. Die Selektivität der Kohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ nach der FTS wird als Referenz gezeigt (rote Linien). RWGS-Bedingungen: $p = 6$ bar, $T = 800$ °C, H₂/CO-Gleichgewichtsverhältnis von 2; FT-Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 240$ °C, $X_{\text{CO}} = 60$ %; HC-Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 240$ °C; Heißfalle 2 Bedingungen: $p = 30$ bar.

Prozesskonfiguration 2

Analog zu Prozesskonfiguration 1 sind für die Konfiguration 2 in Abbildung 7.8 die CO₂-bezogenen Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ über der WHSV des HC für unterschiedliche Temperaturen der Heißfalle 2 und unterschiedliche Wachsrückführverhältnisse aufgetragen.

Die Einflüsse der Temperatur der Heißfalle 2 auf die Wachsrückführung und somit die C₁₀-C₂₀-Selektivität des Prozesses sind dieselben wie bei Prozesskonfiguration 1 beschrieben. Allerdings sind wesentlich höhere Temperaturen der Heißfalle 2 erforderlich, damit eine Wachsrückführung die C₁₀-C₂₀-Selektivität im untersuchten Bereich für alle WHSVs des HC und alle Rückführverhältnisse erhöht. Aufgrund der Produkttrennung zwischen FT- und HC-Einheit enthält das HC-Produkt verglichen zum HC-Produkt bei Konfiguration 1 weniger Permanentgase und leichte Kohlenwasserstoffe. Dies wirkt sich über die Partialdrücke der mittel- und langkettigen Kohlenwasserstoffe auf das Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewicht aus. Erst bei einer Temperatur der Heißfalle 2 von 340 °C gelangen nur 35,7 wt% der Kohlenwasserstoffe der Fraktion C₁₀-C₂₀ aus dem HC-Produkt in die Flüssigphase und werden in das HC zurückgeführt.

Für weitere Untersuchungen wurde die Temperatur der Heißfalle 2 auf 340 °C festgelegt. Bei einem Wachsrückführverhältnis von 0,9 beträgt die optimale WHSV des HC 2 h⁻¹. Bei diesen Prozessbedingungen steigt die C₁₀-C₂₀-Selektivität von 17,3 % (FT-Referenz) bzw. von 23,5 % (Basisfall 2) auf 23,7 % an. Der Wachs (C₂₁₊)-Umsatzgrad im HC und die iso-Alkan Selektivität bleiben im Vergleich zum Basisfall 2 nahezu gleich bei 73,3 % bzw. 5,1 %.

Zusammenfassend kann für die Wachsrückführung bei Prozesskonfiguration 1 und 2 Folgendes festgehalten werden. Bei den definierten optimalen Betriebsbedingungen bei einem Wachsrückführverhältnis von 0,9 kann durch Wachsrückführung in das HC die C₁₀-C₂₀-Selektivität des Gesamtprozesses im Vergleich zu den Basisfällen um 3,0 % relativ (Prozesskonfiguration 1) bzw. 0,9 % relativ (Prozesskonfiguration 2) verbessert werden. Nur bei Prozesskonfiguration 1 kann durch eine Wachsrückführung der Wachsumsatzgrad (20,5 % relativ) und die iso-Alkan Selektivität (21,2 % relativ) erhöht werden.

Für die praktische Anwendung des PtL-Prozesses wird der Vorteil einer Wachsrückführung kritisch beurteilt. Die Steigerung der C₁₀-C₂₀-Selektivität durch die Wachsrückführung ist gering. Insbesondere für Prozesskonfiguration 2 liegt die erforderliche Temperatur der Heißfalle 2 weit oberhalb der Betriebstemperaturen der FTS und des HC, was aus exergetischer Sicht ungünstig ist. Zudem wird der Prozess komplexer. Für die Wachsrückführung ist eine Pumpe erforderlich und alle Leitungen müssen beheizt sein, um ein Erstarren des Wachses in den Leitungen zu vermeiden. Allerdings kann durch die Rückführung von Wachs in das HC bis über 66,7 % (Prozesskonfiguration 1) bzw. 50,0 % (Prozesskonfiguration 2) an HC-Katalysatormasse bei Aufrechterhalten der C₁₀-C₂₀-Selektivität eingespart werden.

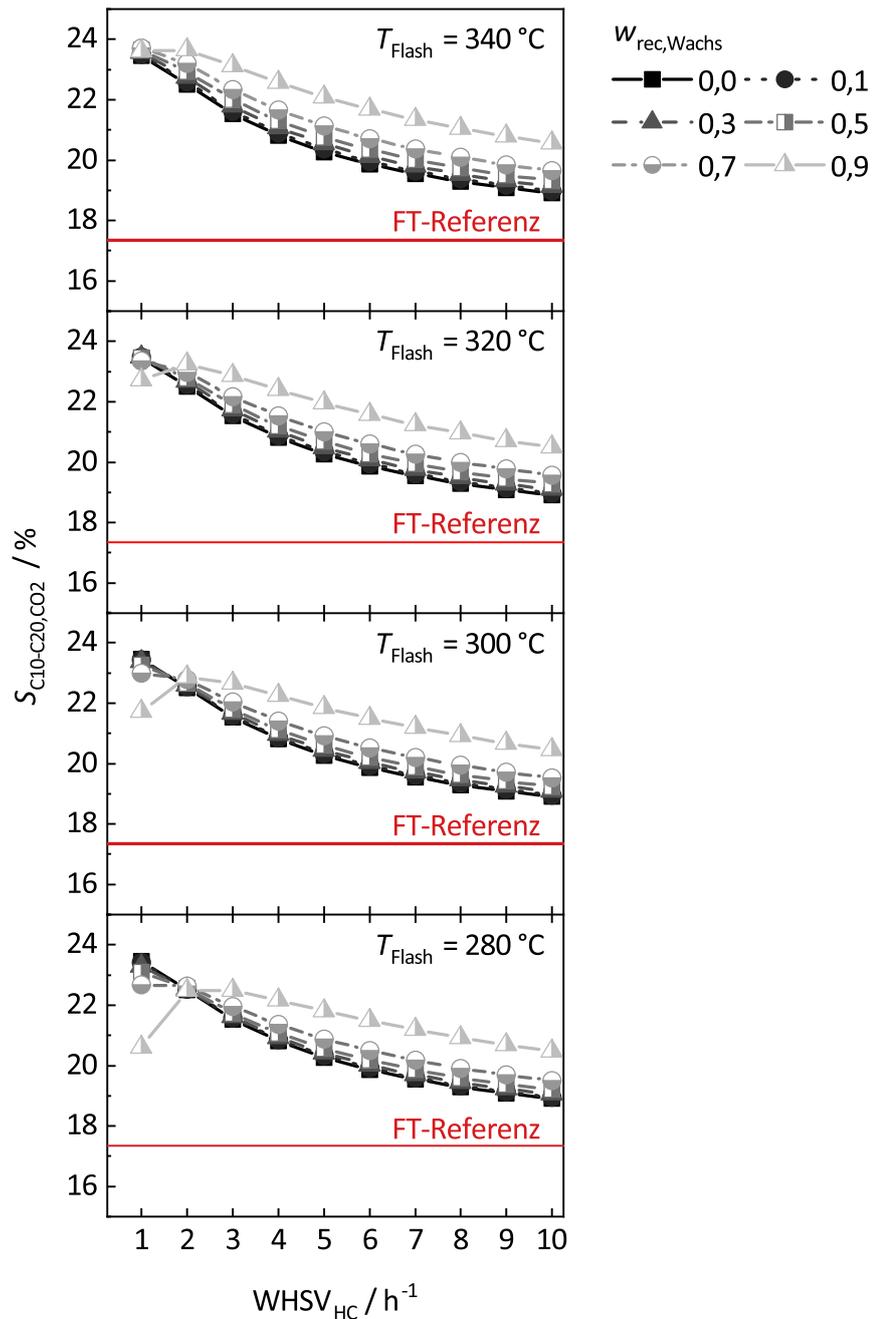


Abb. 7.8: CO₂-bezogene Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ des Prozesses mit Konfiguration 2 (siehe Abbildung 7.1) nach dem HC für verschiedene Verweilzeiten des HC. Verschiedene Temperaturen der Heißfalle 2 nach dem HC und Wachsrückführverhältnisse werden berücksichtigt. Die Selektivität der Kohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ nach der FTS wird als Referenz gezeigt (rote Linien). RWGS-Bedingungen: $p = 6$ bar, $T = 800$ °C, H₂/CO-Gleichgewichtsverhältnis von 2; FT-Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 240$ °C; Heißfalle 1 Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 180$ °C; HC-Bedingungen: $p = 30$ bar, $\dot{V}_{\text{H}_2,\text{STP}}/\dot{V}_{\text{Wachs}} = 250$; Heißfalle 2 Bedingungen: $p = 30$ bar.

7.4 Gasrückführung in die RWGS

Für beide Prozesskonfigurationen 1 und 2 wurde der Einfluss der Rückführung von Gas in die RWGS untersucht. Das Rückführverhältnis des Gases wurde definiert als das Massenverhältnis des zurückgeführten Stroms zum frischen Eingangsstrom der RWGS, siehe Gleichung 7.5. Es muss erwähnt werden, dass bei hohen Gasrückführverhältnissen (> 0.4) während der Simulation numerische Instabilitäten auftraten, die zu Schwankungen in den Atombilanzen führten.

$$w_{\text{rec,Gas}} = \frac{\dot{m}_{\text{RWGS,rec,ein}}}{\dot{m}_{\text{RWGS,frisch,ein}}} \quad (7.5)$$

Prozesskonfiguration 1

Für die Prozesskonfiguration 1 sind in Abbildung 7.9 die CO_2 -bezogenen Selektivitäten und Ausbeuten der Kohlenwasserstofffraktion $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ sowie der CO_2 -Umsatzgrad des Prozesses über dem Gasrückführverhältnis aufgetragen. Es werden unterschiedliche Temperaturen der Kaltfalle (0°C , 10°C und 20°C) berücksichtigt. Die weiteren Betriebsbedingungen wurden, wie in den vorherigen Kapiteln 7.2 und 7.3 definiert, festgelegt. Da sich bei der Rückführung von Gas in die RWGS auch der CO_2 -Umsatzgrad des Prozesses ändert, werden hier vor allem die $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Ausbeuten betrachtet. Im Allgemeinen steigt mit zunehmendem Gasrückführverhältnis der CO_2 -Umsatzgrad, die $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Selektivität und somit die $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Ausbeute des Prozesses. Der Einfluss der Temperatur der Kaltfalle auf die Ausbeuten ist im untersuchten Bereich sehr gering.

Für weitere Untersuchungen wurde das Gasrückführverhältnis auf 0,35 und die Temperatur der Kaltfalle auf 0°C festgelegt. Bei definierten Prozessbedingungen steigt der CO_2 -Umsatzgrad von 63,5 % (Basisfall 1) auf 76,4 %. Gleichzeitig erhöht sich die $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Selektivität von 24,1 % (Basisfall 1) auf 33,9 %. Somit nimmt die $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Ausbeute von 15,3 % (Basisfall 1) auf 25,9 % zu.

Prozesskonfiguration 2

Für Prozesskonfiguration 2 lassen sich die gleichen Trends wie für Konfiguration 1 beobachten, siehe Abbildung 7.10.

Zusammenfassend kann für die Gasrückführung für Prozesskonfiguration 1 und 2 Folgendes festgehalten werden. Bei den definierten optimalen Betriebsbedingungen kann durch Gasrückführung in die RWGS bei einem Gasrückführverhältnis von 0,35 die $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Ausbeute des Gesamtprozesses im Vergleich zu den Basisfällen um 70 % relativ verbessert werden.

Daher wird für die praktische Anwendung des PtL-Prozesses eine Gasrückführung in Betracht gezogen.

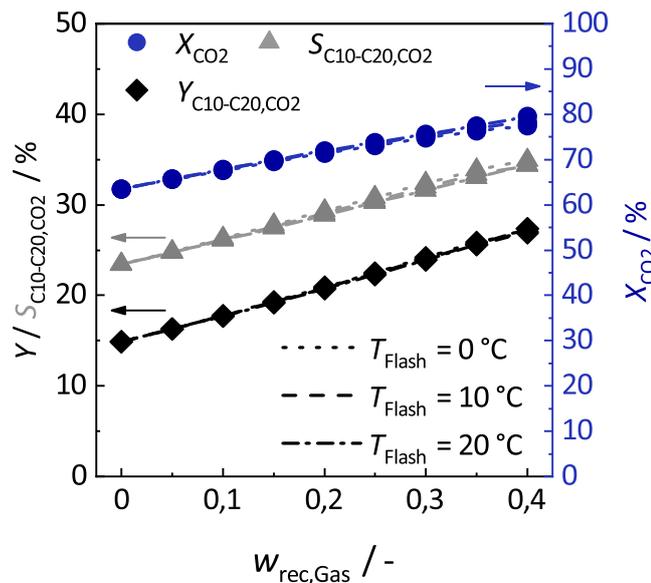


Abb. 7.9: CO₂-bezogene Ausbeuten und Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ (linke y-Achse) sowie CO₂-Umsatzgrad (rechte y-Achse) des Prozesses mit Konfiguration 1 (siehe Abbildung 7.1) für verschiedene Gasrückführverhältnisse. Verschiedene Temperaturen der Kaltfalle werden berücksichtigt. RWGS-Bedingungen: $p = 6$ bar, $T = 800$ °C, H₂/CO-Gleichgewichtsverhältnis von 2; FT-Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 240$ °C, $X_{CO} = 60$ %; HC-Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 240$ °C, $WHSV_{HC} = 2$ h⁻¹; Heißfalle 2 Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 220$ °C.

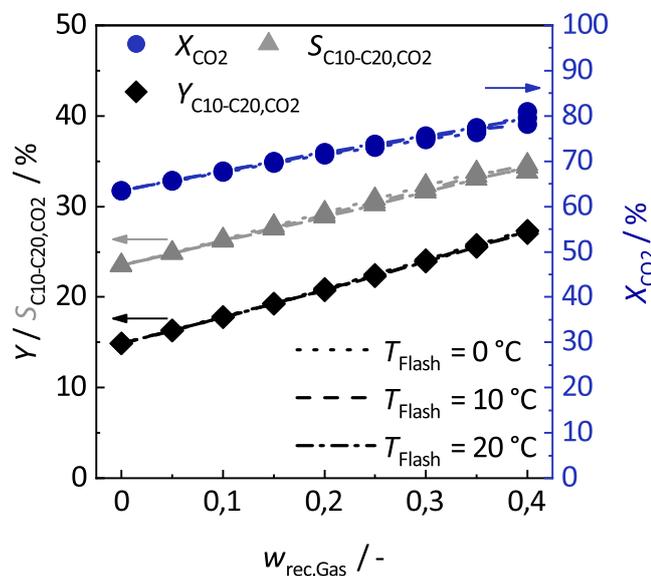


Abb. 7.10: CO₂-bezogene Ausbeuten und Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ (linke y-Achse) sowie CO₂-Umsatzgrad (rechte y-Achse) des Prozesses mit Konfiguration 2 (siehe Abbildung 7.1) für verschiedene Gasrückführverhältnisse. Verschiedene Temperaturen der Kaltfalle werden berücksichtigt. RWGS-Bedingungen: $p = 6$ bar, $T = 800$ °C, H₂/CO-Gleichgewichtsverhältnis von 2; FT-Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 240$ °C; Heißfalle 1 Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 180$ °C; HC-Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 240$ °C, $WHSV_{HC} = 2$ h⁻¹, $\dot{V}_{H_2,STP}/\dot{V}_{Wachs} = 250$; Heißfalle 2 Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 340$ °C.

7.5 Wachs- und Gasrückführung

Bei den in den vorherigen Abschnitten 7.2, 7.3 und 7.4 definierten optimalen Betriebsbedingungen des PtL-Prozesses wurden für beide Prozesskonfigurationen 1 und 2 Simulationen mit Wachs- und Gasrückführung durchgeführt.

Tabelle 7.1 fasst alle Simulationsergebnisse beider Prozesskonfigurationen für die Basisfälle und die Fälle mit Wachs- oder/und Gasrückführung bei den ausgewählten Betriebsbedingungen zusammen. Es ist darauf hinzuweisen, dass erstens der CO₂-Umsatzgrad der RWGS durch das thermodynamische Gleichgewicht bei den Prozessbedingungen limitiert ist und zweitens die Selektivität der FTS zu den gewünschten Kohlenwasserstoffen der Fraktion C₁₀-C₂₀ durch ihre Natur als Polymerisationsreaktion begrenzt ist. Folglich können die Umsatzgrade und Selektivitäten des PtL-Prozesses bei allen Prozesskonfigurationen nur innerhalb eines bestimmten Bereichs variieren. Umsatzgrade und Selektivitäten nahe 100 % wären physikalisch nicht möglich.

Einige Prozesskonfigurationen beeinflussen die C₁₀-C₂₀-Ausbeute des Gesamtprozesses stärker als andere. Es ist zu bedenken, dass bei einer Anlagenkapazität von mehreren Barrel pro Tag auch kleine Unterschiede in der C₁₀-C₂₀-Ausbeute eine beträchtliche absolute Menge ausmachen.

7.6 Hybrider Reaktor

Die Ergebnisse der Prozesssimulation des PtL-Prozesses aus Kapitel 7.2 zeigen, dass die FTS und das HC, bei geeigneter WHSV des HC, direkt gekoppelt und bei derselben Temperatur betrieben werden können, ohne dass die C₁₀-C₂₀-Selektivität verringert wird. Daher kann auch eine Integration der FTS und des HC in einen Reaktor in Betracht gezogen werden.

Die Integration beider Reaktionen in einen Reaktor mit sequentieller Katalysatoranordnung entspricht der oben untersuchten Prozesskonfiguration 1 mit gleichen FT- und HC-Betriebstemperaturen. Das Wachs kann jedoch nicht gezielt in den HC-Teil des Reaktors, sondern muss in den gesamten Reaktor (auch in den FT-Teil) zurückgeführt werden. Dies wirkt sich kaum auf die C₁₀-C₂₀-Selektivität des Gesamtprozesses im Vergleich zur Prozesskonfiguration 1 aus, siehe Abbildung O.7 in Anhang O. Die Erniedrigung der Partialdrücke der FT-Edukte H₂ und CO durch die langkettigen Kohlenwasserstoffe mit niedrigem Dampfdruck ist vernachlässigbar klein. An dieser Stelle sei jedoch darauf hingewiesen, dass bei der Simulation keine potenziellen Stofftransportlimitierungen berücksichtigt werden.

Tab. 7.1: Prozesssimulation eines PtL-Prozesses auf Basis der RWGS, FTS und des HC. Die betrachteten Prozesskonfigurationen sind in Abbildung 7.1 dargestellt. Ergebnisse der Simulation für ausgewählte Betriebsbedingungen der Basisfälle sowie mit Wachs- oder/und Gasrückführung.

Prozesskonfiguration 1		RWGS	FTS	Heißfalle 1	HC ^{c)}	Heißfalle 2	Kaldfalle	$w_{\text{rec, Wachs}}$	$w_{\text{rec, Gas}}$	X_{CO_2}	$S_{\text{C10-C20}}$	$Y_{\text{C10-C20}}$
Basisfall	a)	b)	-	1 h ⁻¹	220 °C	0 °C	-	-	63,5 %	23,4 %	14,9 %	
Wachsrückführung	a)	b)	-	1 h ^{-1*}	220 °C	0 °C	0,9	-	63,5 %	24,1 %	15,3 %	
Gasrückführung	a)	b)	-	1 h ⁻¹	220 °C	0 °C	-	0,35	76,4 %	33,9 %	25,9 %	
Wachs- und Gasrückführung	a)	b)	-	1 h ^{-1*}	220 °C	0 °C	0,9	0,35	76,4 %	34,7 %	26,5 %	
Prozesskonfiguration 2		RWGS	FTS	Heißfalle 1	HC ^{c)}	Heißfalle 2	Kaldfalle	$w_{\text{rec, Wachs}}$	$w_{\text{rec, Gas}}$	X_{CO_2}	$S_{\text{C10-C20}}$	$Y_{\text{C10-C20}}$
Basisfall	a)	b)	180 °C	1 h ⁻¹	340 °C	0 °C	-	-	63,5 %	23,5 %	14,9 %	
Wachsrückführung	a)	b)	180 °C	2 h ^{-1*}	340 °C	0 °C	0,9	-	63,5 %	23,7 %	15,0 %	
Gasrückführung	a)	b)	180 °C	1 h ⁻¹	340 °C	0 °C	-	0,35	76,4 %	33,8 %	25,8 %	
Wachs- und Gasrückführung	a)	b)	180 °C	2 h ^{-1*}	340 °C	0 °C	0,9	0,35	76,4 %	33,7 %	25,7 %	

Prozessdruck 30 bar, wenn nicht anders angegeben

a) RWGS-Bedingungen: $p = 6 \text{ bar}$, $T = 800 \text{ °C}$, $\dot{m}_{\text{CO}_2, \text{ein}}$ und $\dot{m}_{\text{H}_2, \text{ein}}$ variabel, so dass molares H₂/CO-Gleichgewichtverhltnis 2 ist

b) FT-Bedingungen: $T = 240 \text{ °C}$, $X_{\text{CO}} = 60 \%$

c) HC-Bedingungen: $T = 240 \text{ °C}$, $\dot{V}_{\text{H}_2, \text{STP}}/\dot{V}_{\text{Wachs}} = 250$ (bei Prozesskonfiguration 2)

* bezogen auf den frischen Eingangsstrom des HC ohne Berücksichtigung des zurückgeführten Stroms

Die Integration beider Reaktionen in einen Reaktor kann auch mit hybrider Katalysatoranordnung erfolgen. Anstatt der schwer zu definierenden WHSV des HC wurde hier das Massenverhältnis des HC- zum FT-Katalysator verwendet. In Abbildung 7.11 sind die CO_2 -bezogenen Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktion $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ des Prozesses über dem HC/FT-Katalysatormassenverhältnis für konstante FT-Bedingungen ($X_{\text{CO}} = 60\%$) aufgetragen. Die entsprechende $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Selektivität nach der FT-Einheit ist als Referenz angegeben.

Beim integrierten FT/HC-Prozess mit hybrider Katalysatoranordnung ist die $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Selektivität der entsprechenden FT-Referenz um 1,2 % geringer als bei der sequentiellen Katalysatoranordnung. Im hybriden Fall wird eine instantane Hydrierung der in der FTS gebildeten Olefine angenommen, wodurch diese durch Readsorption nicht mehr zum Kettenwachstum beitragen können. Die Crackwahrscheinlichkeit der Kohlenwasserstoffe wird durch das HC/FT-Katalysatormassenverhältnis beeinflusst. Ist dieses sehr niedrig, findet fast kein Hydrocracken statt und die $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Selektivität nähert sich der der FT-Referenz an (in Abbildung 7.11 erst der Fall für $m_{\text{HC}}/m_{\text{FTS}} < 0,02$). Ist dieses sehr hoch, können vermehrt Kohlenwasserstoffe der Zielfraktion $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ in kürzerkettige Kohlenwasserstoffe gecrackt werden. Folglich existiert ein optimales HC/FT-Katalysatormassenverhältnis mit maximaler $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Selektivität. Die extrem kleinen Katalysatormassenverhältnisse können darauf hindeuten, dass die HC-Kinetik für den hybriden Fall die Crackgeschwindigkeiten überschätzt. Dies steht im Einklang mit den

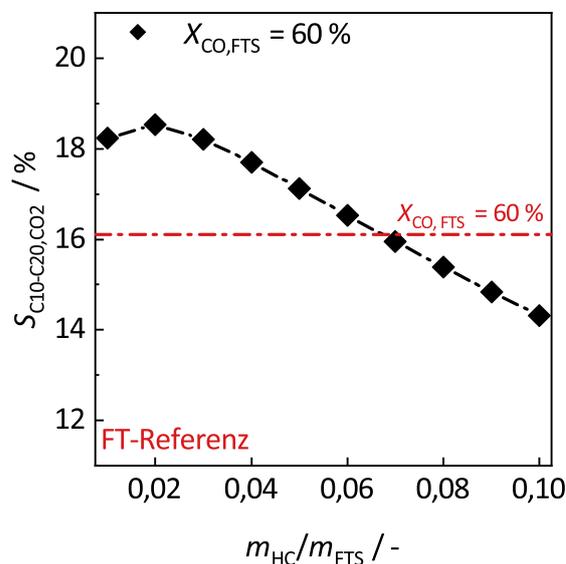


Abb. 7.11: CO_2 -bezogene Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktion $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ des Prozesses mit integriertem FT/HC-Reaktor mit hybrider Katalysatoranordnung nach dem HC für verschiedene Massenverhältnisse von HC- zu FT-Katalysator. Die Selektivität der Kohlenwasserstofffraktion $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ nach der FTS wird als Referenz gezeigt (rote Linie). RWGS-Bedingungen: $p = 6$ bar, $T = 800$ °C, H_2/CO -Gleichgewichtsverhältnis von 2; FT- und HC-Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 240$ °C, $X_{\text{CO}} = 60\%$.

Ergebnissen der Optimierung des integrierten FT/HC-Prozesses mit hybrider Katalysatoranordnung aus Kapitel 6.3.5.

Analog zu Prozesskonfiguration 1 und 2 sind in den Abbildungen 7.12 und 7.13 die Einflüsse der Rückführung von Wachs bzw. Gas auf die C_{10} - C_{20} -Selektivität des Prozesses gezeigt. Es lassen sich die gleichen Trends beobachten.

Bei optimalen Prozessbedingungen steigt die C_{10} - C_{20} -Selektivität von 16,1 % (FT-Referenz) auf 18,5 % an. Der Wachs (C_{21+})-Umsatzgrad beträgt 71,9 %. Die iso-Alkan Selektivität liegt bei 7,8 %. Durch die Rückführung von Wachs mit einem Wachsrückführverhältnis von 0,9 steigt die C_{10} - C_{20} -Selektivität auf 19,3 % an. Der Wachs (C_{21+})-Umsatzgrad nimmt auf 77,6 % zu. Durch die Rückführung von Gas mit einem Gasrückführverhältnis von 0,35 steigt die C_{10} - C_{20} -Ausbeute von 11,8 % (Basisfall) auf 21,0 % an.

Die maximalen C_{10} - C_{20} -Selektivitäten bzw. Ausbeuten des integrierten FT/HC-Prozesses mit hybrider Katalysatoranordnung bei optimalen Prozessbedingungen liegen unterhalb denen beim integrierten Prozess mit sequentieller Anordnung. Der Unterschied zwischen den C_{10} - C_{20} -Selektivitäten bzw. Ausbeuten der integrierten FT/HC-Prozesse kann jedoch praktisch geringer oder nicht vorhanden sein, da in den Experimenten kein geringerer CO-Umsatzgrad und keine geringere C_{10} - C_{20} -Selektivität der FTS bei der hybriden Integration beider Reaktionen beobachtet wird (siehe Kapitel 5.1.3), wie diese durch die instantane Hydrierung der während der FTS gebildeten Olefine durch das Modell vorausgesagt wird. Darüber hinaus sind die iso-Alkan Selektivitäten beim integrierten FT/HC-Prozess mit hybrider Katalysatoranordnung im Vergleich zur sequentiellen Anordnung höher und es muss weniger HC-Katalysator im Verhältnis zum FT-Katalysator eingesetzt werden.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass auch die Integration von FTS und HC in einen Reaktor im Rahmen des PtL-Prozesses in Betracht gezogen werden kann.

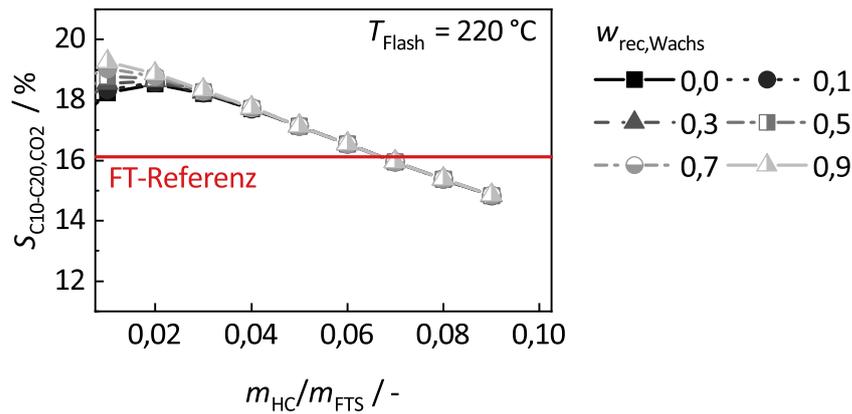


Abb. 7.12: CO₂-bezogene Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ des Prozesses mit integriertem FT/HC-Reaktor mit hybrider Katalysatoranordnung nach dem HC für verschiedene Massenverhältnisse von HC- zu FT-Katalysator. Verschiedene Wachsrückführverhältnisse werden berücksichtigt. Die Selektivität der Kohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ nach der FTS wird als Referenz gezeigt (rote Linie). RWGS-Bedingungen: $p = 6$ bar, $T = 800$ °C, H₂/CO-Gleichgewichtsverhältnis von 2; FTS und HC-Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 240$ °C, $X_{CO} = 60$ %; Heißfalle 2 Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 220$ °C.

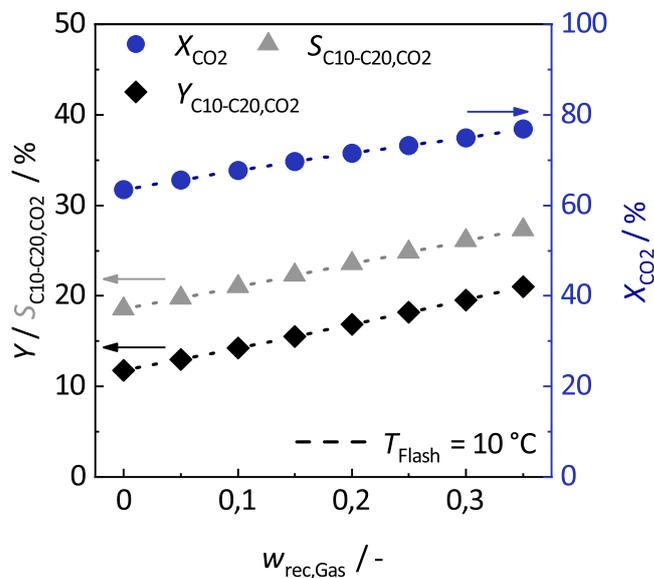
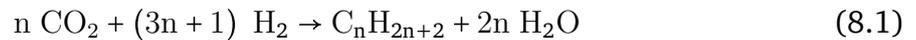


Abb. 7.13: CO₂-bezogene Ausbeuten und Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ (linke y-Achse) sowie CO₂-Umsatzgrad (rechte y-Achse) des Prozesses mit integriertem FT/HC-Reaktor mit hybrider Katalysatoranordnung für verschiedene Gasrückführverhältnisse. RWGS-Bedingungen: $p = 6$ bar, $T = 800$ °C, H₂/CO-Gleichgewichtsverhältnis von 2; FTS und HC-Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 240$ °C, $m_{HC}/m_{FTS} = 0,02$; Heißfalle 2 Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 220$ °C; Kaltfalle Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 0$ °C.

KURZZUSAMMENFASSUNG DES KAPITELS

Verschiedene Prozesskonfigurationen des PtL-Prozesses auf Basis der RWGS, der FTS und des HC wurden in *Simulink* untersucht. Die Betriebsbedingungen der RWGS wurden auf $p = 6 \text{ bar}$, $T = 800 \text{ °C}$ und ein molares H_2/CO -Verhältnis im Gleichgewicht von 2 festgelegt. Der Fokus der Prozesssimulation liegt auf verschiedenen Verschaltungen der FT- und HC-Einheit, ohne und mit intermediärer Produkttrennung zwischen FTS und HC. Das heißt, entweder gelangt der gesamte FT-Produktstrom oder nur das FT-Wachs in das HC. Des Weiteren wurde die Rückführung von Wachs in das HC und die Rückführung von Gas in die RWGS untersucht. Die verschiedenen Prozesskonfigurationen wurden dabei hinsichtlich des CO_2 -Umsatzgrades und der Selektivität der Zielkohlenwasserstofffraktion $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ bewertet. Auch die praktische Anwendung der Prozessdesigns in kleinskaligen Anlagen wurde diskutiert. Durch die Kombination von FTS und HC kann die Selektivität des Gesamtprozesses zum Zielprodukt im Vergleich zur FTS allein um etwa 35 % relativ verbessert werden. Ob FTS und HC mit einer Produktzwischenabtrennung kombiniert oder direkt gekoppelt werden, führt zu keinem signifikanten Unterschied in der Zielproduktselektivität. Zwar kann bei ersterem die erforderliche HC-Katalysatormasse erheblich um bis zu 55 % reduziert werden, dagegen verringert die direkte Kopplung beider Reaktoren die Anzahl der Prozessschritte. Für die praktische Anwendung von PtL-Anlagen wird die direkte Kopplung von FTS und HC favorisiert, da vor dem Hintergrund der Anwendung in einer dezentralen Produktionsstruktur kompakte, einfache und stabile Prozesse besonders wichtig sind. Auch die Integration beider Reaktionen in einen Reaktor kann in Erwägung gezogen werden. Bei der Rückführung von Wachs in die HC-Einheit hat die Temperatur des Flashs nach der HC-Einheit einen entscheidenden Einfluss darauf, ob die Rückführung der Flüssigphase überhaupt zu einer Verbesserung der Zielproduktselektivität führt. Im Allgemeinen kann durch die Wachsrückführung die $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Selektivität nur geringfügig um bis zu 3 % relativ verbessert werden. Die iso-Alkan Selektivität steigt nicht oder nur leicht an. Eine Wachsrückführung ist aus exergetischer Sicht ungünstig, insbesondere durch die teilweise erforderlichen Temperaturen der Heißfalle weit oberhalb der Betriebstemperaturen von FTS und HC. Allerdings kann durch eine Wachsrückführung bis über 50 % an HC-Katalysatormasse eingespart werden, um dieselbe $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Selektivität des Gesamtprozesses ohne Wachsrückführung zu erreichen. Die Rückführung von Gas in die RWGS Einheit verbessert sowohl den CO_2 -Umsatzgrad als auch die Zielproduktselektivität deutlich. Dabei ist der Einfluss der Temperatur der Kaltfalle in einem Temperaturbereich von 0 °C bis 20 °C kaum vorhanden. Bei einem Rückführverhältnis von 35 wt% erhöht sich die $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ -Ausbeute um 74 % relativ. Für die praktische Anwendung von PtL-Anlagen soll die Gasrückführung in Erwägung gezogen werden, wohingegen die Wachsrückführung kritisch zu bewerten ist.

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die direkte Aktivierung von CO₂ zu flüssigen Kraftstoffen. Die Hydrierung von CO₂ zu Alkanen unterschiedlicher Kettenlänge als Hauptreaktion ist in Gleichung 8.1 dargestellt.



Da in der vorliegenden Arbeit die kobaltbasierte NT-FTS untersucht wird, fokussiert sich dieses Kapitel auf die direkte CO₂-Aktivierung bei der kobaltkatalysierten FTS. Kobaltbasierte FT-Katalysatoren sind (im Gegensatz zu eisenbasierten FT-Katalysatoren) WGS-inaktiv, weisen allerdings ausgezeichnete Eigenschaften bezüglich des Kettenwachstums auf, was insbesondere zur Herstellung von Dieselkraftstoffsubstituenten wichtig ist, siehe Kapitel 2.3.2.

Schon existierende experimentelle Untersuchungen zeigen bereits folgende Herausforderungen. Erstens wird CO₂ in Anwesenheit von CO durch kobaltbasierte FT-Katalysatoren kaum hydriert und verhält sich nahezu wie ein Inertgas [211–215]. Grund hierfür ist, dass die Adsorption von CO₂ an der Katalysatoroberfläche durch die kompetitive CO-Adsorption gehindert wird. Zweitens verhalten sich kobaltbasierte FT-Katalysatoren bei einer reinen CO₂-Hydrierung mehr oder weniger wie Methanisierungskatalysatoren [211–215]. Die verhältnismäßig langsame CO₂-Adsorption führt zu einer hohen H/C-Konzentration an der Katalysatoroberfläche, was die Hydrierung der intermediären Oberflächenspezies und somit die Methanbildung begünstigt.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Untersuchungen zur direkten CO₂-Aktivierung nicht Hauptteil der vorliegenden Arbeit sind. Dennoch wird das Thema in diesem Kapitel übergreifend behandelt, um die Arbeit thematisch zu ergänzen und abzurunden. Da die experimentellen Methoden und die mathematische Modellierung ähnlich sind wie im Hauptteil dieser Arbeit in den Kapiteln 3 und 6 beschrieben, wird auf die vorherigen Kapitel verwiesen und Unterschiede gegebenenfalls kurz hervorgehoben. Dieses Kapitel basiert in Teilen auf der Masterarbeit von T. Holtkamp [216] und der Bachelorarbeit von J. Schnitzius [217].

8.1 Kombination von RWGS und FTS

Eine naheliegende Möglichkeit zur direkten Aktivierung von CO₂ zu flüssigen Kraftstoffen ist die Integration der RWGS und der FTS. Die Grundidee ist dabei analog zur Integration der FTS und des HC. Neben der Verringerung des Platzbedarfs und der Senkung der apparativen Kosten der PtL-Anlage, kann die Energieeffizienz des Gesamtprozesses verbessert werden. Der hohe Temperaturunterschied zwischen den typischen Betriebsbedingungen

der RWGS (700 °C-900 °C) und der kobaltbasierten FTS (200 °C-250 °C) ist durch die zusätzlich benötigte Heizenergie und unter Umständen ineffiziente Wärmeübertragung energetisch ungünstig.

RWGS und FTS können analog zur FTS und zum HC auf Reaktor- oder Katalysatorebene integriert werden, siehe Kapitel 2.5. Während bei der Integration auf Reaktorebene herkömmliche RWGS- und FT-Katalysatoren verwendet werden können, werden bei der Integration auf Katalysatorebene häufig bifunktionelle Katalysatoren mit einer Eisen- und Kobaltkomponente eingesetzt. Einen guten Überblick über die CO₂-Hydrierung zu länger-kettigen Kohlenwasserstoffen, insbesondere auch in Bezug auf kobaltkatalysierte FT-Katalysatoren, geben [218–221].

Bei der Integration von RWGS und FTS wird meist davon ausgegangen, dass die CO₂-Hydrierung über zwei Teilschritte erfolgt [218, 219, 221], wobei im ersten Teilschritt CO in situ durch die RWGS erzeugt wird, welches dann in einem zweiten Teilschritt durch die FTS weiterreagiert.

8.2 Thermodynamische Limitierungen der RWGS unter FT-Bedingungen

Die Herausforderung bei der Integration der RWGS und der kobaltbasierten FTS liegt nicht nur in der chemischen Inertheit des CO₂, sondern auch in der Thermodynamik der RWGS begründet. Im Folgenden wird das Gleichgewicht der RWGS, insbesondere bei typischen Reaktionsbedingungen der NT-FTS, untersucht. Das Gleichgewicht wird mit der Methode der Minimierung der freien Gibbs'schen Energie, siehe Kapitel 6.2, unter Berücksichtigung der Spezies H₂, CO₂, CO und H₂O berechnet. Es sei angemerkt, dass eine mögliche Methanbildung bei niedrigen Temperaturen und eine mögliche Bildung von festem Kohlenstoff bei hohen Drücken nicht berücksichtigt wird.

Abbildung 8.1 zeigt den CO₂-Umsatzgrad, den CO-Partialdruck und das molare H₂/CO-Verhältnis im Gleichgewicht in Abhängigkeit der Temperatur und des molaren H₂/CO₂-Verhältnisses des Eduktgasstroms bei einem Druck von 30 bar (typischer Reaktionsdruck der FTS). Der Druck beeinflusst das Gleichgewicht der äquimolaren RWGS-Reaktion nicht, sondern nur indirekt den CO-Partialdruck im Gleichgewicht. Es ist deutlich ersichtlich, dass der hohe Temperaturunterschied zwischen den typischen Reaktionstemperaturen der RWGS und der FTS bei der Integration beider Reaktionen Herausforderungen birgt.

Erstens liegt der CO₂-Umsatzgrad der endothermen RWGS bei typischen Reaktionstemperaturen der FTS von 200 °C-250 °C unter 20 %. Die Zugabe von Wasserstoff im Überschuss (bezogen auf das stöchiometrische molare H₂/CO₂-Verhältnis des Eduktgasstroms der RWGS von 1) verschiebt das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte und führt zu

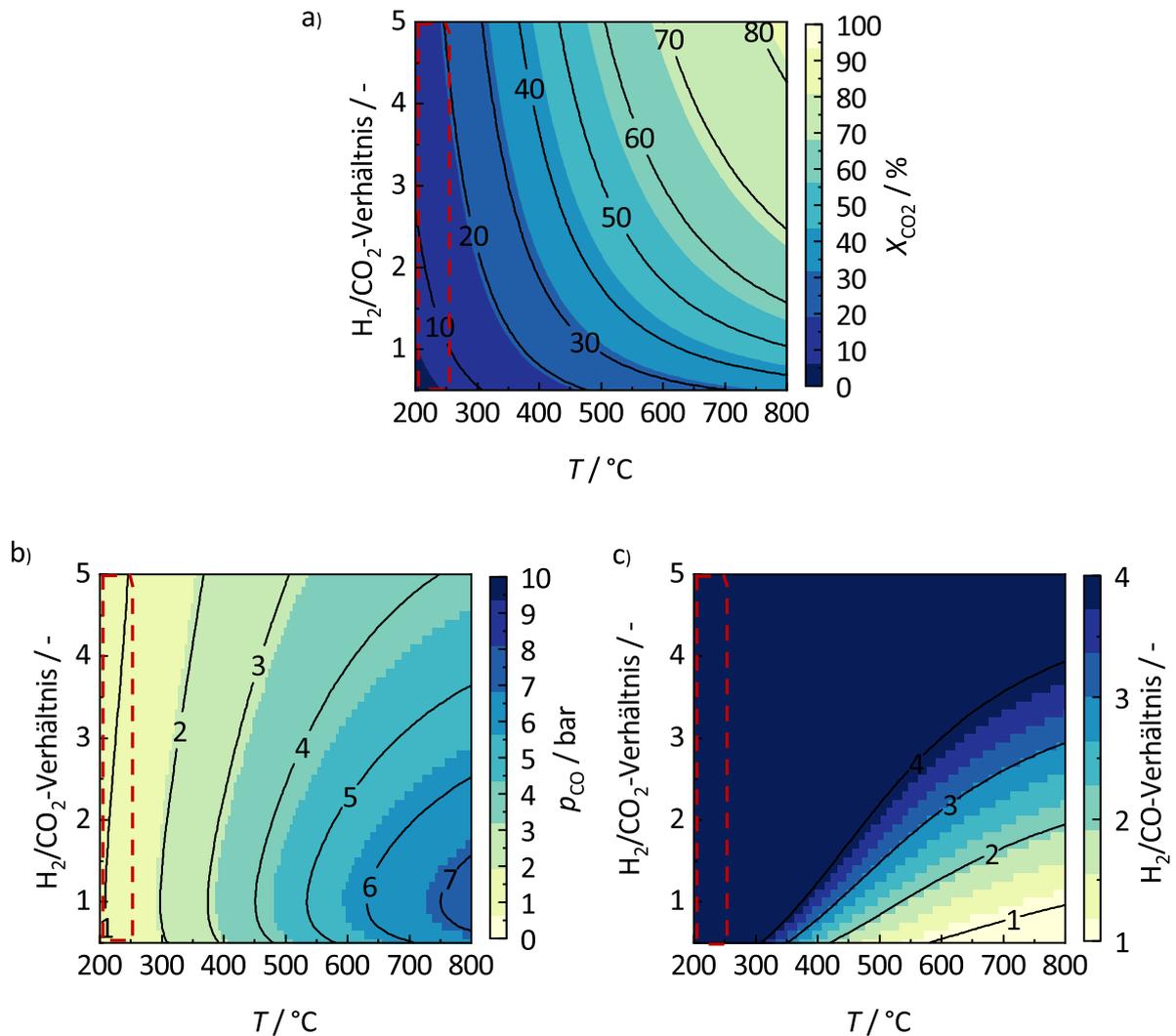


Abb. 8.1: CO₂-Umsatzgrad (a), CO-Partialdruck (b) sowie molares H₂/CO-Verhältnis (c) im Gleichgewicht der RWGS in Abhängigkeit der Temperatur und des molaren H₂/CO₂-Verhältnisses des Eduktgasstroms bei einem Druck von 30 bar. Die schwarzen Linien kennzeichnen jeweils die Isolevel. Berechnung des Gleichgewichts durch Minimierung der freien Gibbs'schen Energie unter Berücksichtigung der Spezies H₂, CO₂, CO und H₂O. Der typische Bereich der Reaktionstemperaturen der NT-FTS ist rot markiert.

einem höheren Umsatzgrad.

Zweitens resultiert der niedrige CO₂-Umsatzgrad der RWGS bei FT-Temperaturen in einem CO-Partialdruck im Gleichgewicht kleiner als 1,5 bar. Das H₂/CO₂-Verhältnis des Edukts beeinflusst in diesem Bereich den CO-Partialdruck kaum. Im Vergleich dazu liegt der CO-Partialdruck bei der FTS ($p = 30$ bar, molares H₂/CO-Synthesegasverhältnis = 2) bei 10 bar. Ein niedriger CO-Partialdruck erschwert die Adsorption von CO an der Katalysatoroberfläche und führt zu einem geringen Umsatzgrad sowie Kettenwachstum der FTS.

Drittens bedingt der niedrige CO₂-Umsatzgrad der RWGS bei FT-Temperaturen ein

sehr hohes H_2/CO -Verhältnis im Gleichgewicht von (weit) über 6. Ein hohes H_2/CO_2 -Verhältnis des Eduktgasstroms erhöht zwar den CO_2 -Umsatzgrad der RWGS, aber auch das H_2/CO -Gleichgewichtsverhältnis. Dieses liegt bei FT-Temperaturen bei allen untersuchten Bedingungen (weit) oberhalb des theoretischen Synthesegasverhältnisses der FTS von 2 zur Produktion von unendlich langen n-Alkanen (siehe Gleichung 2.4) und fördert somit die Methanbildung.

Grundsätzlich wird als Nebenprodukt der RWGS stets Wasser gebildet, welches bei der Integration von RWGS und FTS nicht zwischen den beiden Prozessschritten abgetrennt werden kann. Ein hoher Wasserdampfpartialdruck kann zu einer Deaktivierung des FT-Katalysators führen [222–232].

8.3 Mathematische Modellierung zur Integration von RWGS und FTS

Die im vorherigen Abschnitt diskutierten thermodynamischen Limitierungen der RWGS bei typischen Reaktionstemperaturen der kobaltbasierten NT-FTS von $200\text{ }^\circ\text{C}$ - $250\text{ }^\circ\text{C}$ können durch die Integration von RWGS und FTS überwunden werden. Das im ersten Teilschritt gebildete CO muss instantan über die FTS weiterreagieren, so dass das Gleichgewicht der RWGS stetig gestört und neues CO nachgebildet wird, wodurch der CO_2 -Umsatzgrad steigt. Dafür müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein.

Erstens darf die RWGS nicht kinetisch limitiert sein und muss sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Zweitens müssen die Diffusionswege des intermediären CO durch die räumliche Nähe beider aktiver Zentren kurz sein, damit die Diffusion nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Gesamtprozesses ist. Drittens muss die FTS so aktiv sein, dass das intermediäre CO schnell weiterreagiert.

Im Folgenden wird das Potenzial der Integration von RWGS und FTS unter den oben genannten Bedingungen durch eine mathematische Modellierung abgeschätzt.

Dazu wurde das Propfstromreaktormodell (stationär, eindimensional, ideal, isobar und isotherm) zur Integration von FTS und HC aus Kapitel 6.3 verwendet und adaptiert.

Der Modellteil der FTS wurde übernommen. Für die FT-Kinetik nach Kwack et al. [196] wurden allerdings die Schätzwerte der kinetischen Parameter verwendet, wie sie von Sun [128] durch Minimierung der Fehlerquadratsumme an experimentelle Daten angepasst wurden, siehe Tabelle O.3 in Anhang O. Grund hierfür ist, dass in den Versuchen ein FT-Katalysator, hergestellt im Rahmen der Vorgängerarbeit [128], eingesetzt wurde.

Der Modellteil der RWGS ist analog zum Modellteil der FTS. Für die RWGS-Kinetik wurde ein einfaches Modell nach [233] verwendet, siehe Gleichung 8.2, das nur die Spezies H_2 , CO_2 , CO und H_2O berücksichtigt. Die instantane Einstellung des Gleichgewichts wird durch einen hohen Wert der Geschwindigkeitskonstante k gewährleistet,

wodurch die Reaktionskinetik der RWGS viel schneller ist als die der FTS. Die Gleichgewichtskonstante der RWGS wurde ebenfalls nach [233] berechnet, siehe Gleichung 8.3. Im Vergleich zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten durch die Minimierung der freien Gibbs'schen Energie sinkt der Rechenaufwand erheblich, da nicht in jedem Rechenschritt des Differentialgleichungssolvers die Gibbs'sche Energie minimiert werden musste. Die berechneten Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Temperaturen nach beiden Ansätzen sind jedoch vergleichbar, siehe Tabelle O.4 in Anhang O.

$$r = -k (p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2} - K_{p,\text{WGS}} \cdot p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}) \quad \text{mit } k \uparrow \quad (8.2)$$

$$K_{p,\text{WGS}} = \exp\left(\frac{4577,8}{T} - 4,33\right) \quad (8.3)$$

Für die Simulation des integrierten RWGS/FT-Prozesses wurden die Reaktionsbedingungen wie folgt festgelegt: $p = 30 \text{ bar}$, $T = 250 \text{ °C}$, $\text{WHSV}_{\text{FTS}} = 3 \text{ h}^{-1}$ und molares H_2/CO_2 -Verhältnis des Eduktgasstroms = 3 (theoretisches Verhältnis zur Produktion von unendlich langen n-Alkanen nach Gleichung 8.1). Der integrierte RWGS/FT-Prozess mit sequentieller Katalysatoranordnung dient als Referenz für den Prozess mit hybrider Anordnung. Nur bei letzterem ist durch die Mischung beider Katalysatoren eine enge räumliche Nähe der aktiven Zentren gewährleistet. Bei der hybriden Anordnung können darüber hinaus verschiedene Reaktionstemperaturen für RWGS und FTS eingestellt werden, wobei der maximal einstellbare Temperaturunterschied 100 °C aufgrund der Wärmeleitfähigkeit des Reaktors beträgt.

Abbildung 8.2 zeigt den CO_2 -Umsatzgrad sowie die Selektivitäten von CO_2 zu CO und den Kohlenwasserstofffraktionen CH_4 , $\text{C}_2\text{-C}_4$ und C_{5+} für alle drei RWGS/FT-Prozesse. Der CO_2 -Umsatzgrad der hybriden Anordnung ist 159 % relativ größer als der der sequentiellen Anordnung, da das Gleichgewicht der RWGS durch die FTS positiv beeinflusst wird. Der CO_2 -Umsatzgrad der hybriden Anordnung mit Temperaturdifferenz ist nochmals 40 % relativ größer als der der hybriden Anordnung ohne Temperaturdifferenz, da das Gleichgewicht der RWGS durch die höhere Temperatur auf die Produktseite verschoben wird.

Die CO -Selektivität aller integrierten RWGS/FT-Prozesse ist nahezu null. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die CO -Selektivität abhängig von der Verweilzeit der FTS ist, die so gewählt ist, dass bei der sequentiellen Anordnung der Katalysatoren das im RWGS-Teil des Reaktors gebildete CO im FT-Teil vollständig verbraucht wird, jedoch noch der gesamte Katalysator genutzt wird. Die Verweilzeit der FTS bezieht sich dabei auf den Eduktgasstrom. Im hybriden Fall liegt die CO -Selektivität bei einem niedrigen Wert von circa 3 %, da nicht alle CO -Moleküle, die in der RWGS gebildet werden, in Kontakt mit dem gesamten FT-Katalysator kommen.

Bei der Integration von RWGS und FTS werden vorwiegend Methan und kurzkettige

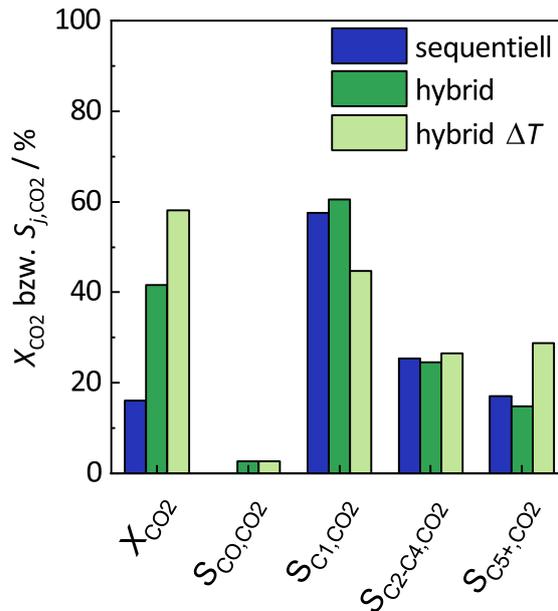


Abb. 8.2: Simulierter CO_2 -Umsatzgrad sowie CO_2 -basierte Selektivitäten von CO und den Kohlenwasserstofffraktionen C_1 , C_2-C_4 , C_{5+} für die Integration von RWGS und FTS mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung ohne und mit Temperaturdifferenz zwischen RWGS und FTS. RWGS-Bedingungen: ideales Gleichgewicht (Spezies H_2 , CO_2 , CO , H_2), $p = 30$ bar, $T = 250$ °C (sequentiell und hybrid) oder $T = 350$ °C (hybrid ΔT), molares H_2/CO_2 -Verhältnis des Eduktgasstroms = 3. FT-Bedingungen: $p = 30$ bar, $T = 250$ °C, WHSV = 3 h^{-1} .

Kohlenwasserstoffe der Fraktion C_2-C_4 gebildet. Die Kohlenwasserstoffe der Fraktion C_{5+} haben überwiegend Kettenlängen zwischen 5 und 9 C-Atomen. Grund hierfür ist, dass das H_2/CO -Verhältnis über das gesamte FT-Katalysatorbett sehr hoch ist, was die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit der FTS verringert. Bei der hybriden Anordnung mit Temperaturdifferenz kann durch den hohen CO_2 -Umsatzgrad und das damit bedingte verhältnismäßig geringe H_2/CO -Verhältnis das Produktspektrum hin zu längerkettigen C_{5+} -Kohlenwasserstoffen verschoben werden.

Es ist festzuhalten, dass bei der Simulation sowohl das Potenzial als auch die Einschränkungen der Integration von RWGS und FTS in enger räumlicher Nähe und gegebenenfalls mit einer Temperaturdifferenz zwischen den beiden Reaktionen erkennbar wird, auch wenn das verwendete Modell nicht alle Phänomene abbildet. Zum Beispiel wird die Bildung von Methan oder festem Kohlenstoff bei der RWGS sowie der Einfluss des hohen Wasserdampfpartialdrucks auf die FTS nicht berücksichtigt.

8.4 Experimentelle Ergebnisse zur Integration von RWGS und FTS

Aufbauend auf den Ergebnissen der mathematischen Modellierung werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse der Integration von RWGS und FTS in enger räumlicher Nähe sowohl auf Reaktor- als auch auf Katalysatorebene diskutiert.

8.4.1 Integration von RWGS und FTS auf Reaktorebene

Die Integration von RWGS und FTS auf Reaktorebene wurde in einem mikrostrukturierter Reaktor mit katalytisch aktiver Wandbeschichtung untersucht, wobei die spezielle Konstruktion des Reaktors ermöglichte, RWGS- und FT-Katalysator in engen räumlichen Kontakt zueinander zu bringen und gleichzeitig eine Temperaturdifferenz zwischen beiden Katalysatorschichten einzustellen. Für die Versuche wurden konventionelle RWGS- und FT-Katalysatoren verwendet. Im Folgenden werden die Herstellung der Katalysatoren, der Aufbau des Reaktors und die Versuchsdurchführung beschrieben sowie die Ergebnisse diskutiert.

Herstellung der Katalysatoren

Für die RWGS wurde ein Cu/Zn-Al₂O₃-Katalysator verwendet, wobei das molare Verhältnis der Metalle 0,39:0,37:0,25 (Cu:Zn:Al) betrug. Es wurde eine wässrige Lösung aus Kupfer(II)nitrattrihydrat Cu(NO₃)₂·3H₂O (Merck), Zink(II)nitratsexahydrat Zn(NO₃)₂·6H₂O (Alfa Aesar) und Aluminium(III)nitratnonahydrat Al(NO₃)₃·9H₂O (Alfa Aesar) bei 60 °C hergestellt. Dann wurden die Metallionen mittels Natriumcarbonat Na₂CO₃ (VWR) gefällt und die Suspension mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen, um das Natriumcarbonat zu entfernen. Danach wurde die Suspension über Nacht bei 100 °C getrocknet. Anschließend wurde der Katalysator gemahlen, um Agglomerate aus Katalysatorpartikeln zu zerkleinern. Zum Schluss wurde der Katalysator an Luft bei 500 °C für 8 h kalziniert. Als FT-Katalysator wurde ein Co/Re-Al₂O₃-Katalysator verwendet. Die Zusammensetzung und Herstellung des Katalysators sind Kapitel 4.1 und 4.2 zu entnehmen.

Beide Katalysatoren wurden mittels einer Siebdruckpaste aus 76 wt% Terpinol, 4 wt% Ethylcellulose und 20 wt% Katalysator händisch auf die mikrostrukturierten Reaktorplatten aufgetragen, da keine passende Substrathalterung vorhanden war.

Reaktionstest

Die 16 Reaktorplatten (8 Plattenpaare) des mikrostrukturierter Reaktors wurden insgesamt mit jeweils 1 g beider Katalysatoren beschichtet, wobei eine Platte eines Paares mit RWGS-Katalysator und die andere Platte mit FT-Katalysator beschichtet wurde. Die Platten wurden paarweise in ein entsprechendes Reaktorgehäuse eingebracht und die beiden Katalysatoren in engem Kontakt zueinander „face-to-face“ angeordnet. Die Räume

des Reaktorgehäuses zwischen den einzelnen Plattenpaaren konnten jeweils entweder mit Öl oder mit Heizpatronen geheizt werden, welche auf verschiedene Temperaturen geregelt werden konnten, wodurch eine Temperaturdifferenz zwischen RWGS- und FT-Beschichtung realisiert werden konnte. Eine genaue Beschreibung des Reaktoraufbaus ist in [117, 128, 216] zu finden. Es wurde dieselbe Laboranlage wie in Kapitel 3.1 beschrieben, verwendet. Die Analyse und Auswertung der Versuche erfolgten nach dem Vorgehen aus Kapitel 3.3 und 3.4. Es ist anzumerken, dass die C_{5+} -Selektivität durch Bilanzierung der Selektivitäten bestimmt wurde ($S_{C_{5+},CO_2} = 1 - S_{CO,CO_2} - \sum_{j=1}^4 S_{C_j,CO_2}$). Die Versuchsbedingungen waren wie folgt: $p = 30$ bar, $T_{RWGS} = 350$ °C, $T_{FTS} = 250$ °C, $WHSV_{FTS} = 7,8$ h⁻¹ und molares H₂/CO₂-Verhältnis des Eduktgasstroms = 1.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 8.3 zeigt den experimentell gemessenen CO₂-Umsatzgrad sowie die Selektivitäten von CO₂ zu CO und den Kohlenwasserstofffraktionen CH₄, C₂-C₄ und C₅₊.

Der CO₂-Umsatzgrad ist mit 12,4 % sehr niedrig und liegt unterhalb des theoretischen Gleichgewichtsumsatzes der RWGS bei 350 °C. Das heißt, unter den untersuchten Bedingungen befindet sich die RWGS nicht im thermodynamischen Gleichgewicht und war kinetisch limitiert. Grund hierfür kann unter anderem sein, dass der selbstsynthetisierte Katalysator (in beschichteter Form) keine hohe Aktivität aufweist, während gleichzeitig die in den Reaktor eintragbare Masse an Katalysator durch die mangelnde Stabilität der Beschichtungen bei hohen Schichtdicken begrenzt ist. Die CO-Selektivität ist mit 3 % sehr gering, wohingegen Methan mit einer Selektivität von über 50 % das Hauptprodukt ist.

Die experimentellen Daten werden mit den modellierten Daten für den integrierten RWGS/FT-Prozess mit hybrider Katalysatoranordnung und Temperaturunterschied zwischen RWGS und FTS verglichen. Es ist darauf hinzuweisen, dass für die Simulation eine hypothetische RWGS-Temperatur von 200 °C angenommen wurde, um den experimentellen und simulierten CO₂-Umsatzgrad konstant zu halten, da dieser einen großen Einfluss auf den CO-Partialdruck und das H₂/CO-Gleichgewichtsverhältnis hat, siehe Kapitel 8.2. Die Werte der experimentell gemessenen und modellierten Selektivitäten stimmen gut überein, was darauf schließen lässt, dass RWGS und FTS im Reaktor simultan ablaufen. Die im Vergleich zu den simulierten Werten experimentell gemessene höhere C₅₊-Selektivität bzw. niedrigere C₂-C₄-Selektivität kann darauf zurückzuführen sein, dass während der Reaktion auch geringe Mengen an Methanol gebildet werden, welches zusammen mit dem Wasser in der Kaltfalle auskondensiert wird, da Cu/Zn auch als Katalysator für die Methanolsynthese eingesetzt wird [234].

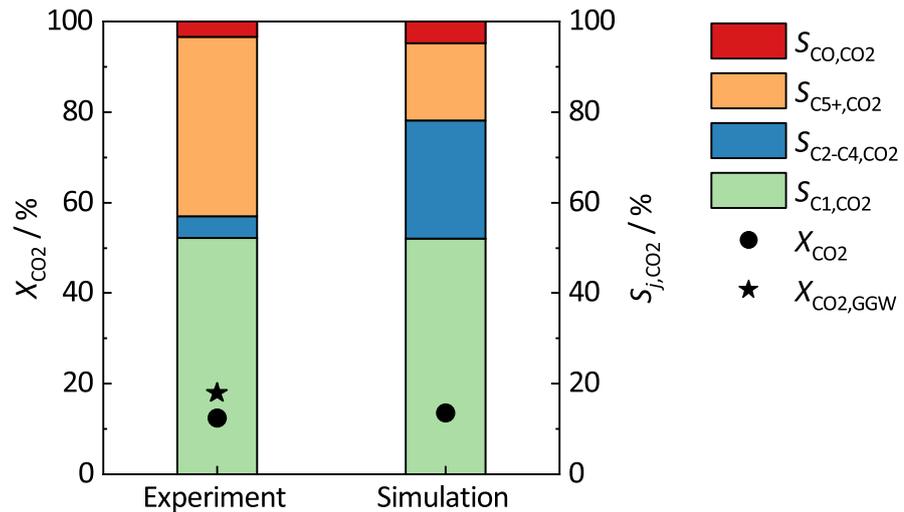


Abb. 8.3: CO₂-Umsatzgrad und Selektivitäten des Reaktortests der Integration von RWGS und FTS in einen mikrostrukturierten Reaktor mit Temperaturdifferenz zwischen RWGS- und FT-Katalysator. Reaktionsbedingungen: $p = 30$ bar, $T_{RWGS} = 350$ °C, $T_{FTS} = 250$ °C, WHSV = $7,8$ h⁻¹ (bezogen auf FT-Katalysator), H₂/CO₂-Verhältnis des Eduktgasstroms = 1. Bei der Bestimmung der Selektivitäten wurde angenommen, dass $S_{C_5+,CO_2} = 1 - S_{CO,CO_2} - \sum_{j=1}^4 S_{C_j,CO_2}$ ist. Der theoretische Gleichgewichtsumsatz der RWGS wird durch den Stern markiert. Vergleich der experimentell bestimmten Werte des CO₂-Umsatzgrades und der Selektivitäten mit den modellierten Werten. Simulationsbedingungen: hybride Katalysatoranordnung, RWGS stets im Gleichgewicht. Für die RWGS wurde jedoch eine hypothetische Temperatur von $T_{RWGS} = 200$ °C angenommen, um die kinetische Limitierung der RWGS bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen anzunähern.

8.4.2 Integration von RWGS und FTS auf Katalysatorebene

Die Integration von RWGS und FTS auf Katalysatorebene wurde in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Professor Ozin an der Universität Toronto untersucht. Ein neu entwickelter Eisen/Kobalt-Spinell-Katalysator ermöglicht das Vereinen der aktiven Zentren für RWGS und FTS auf einem Katalysator. Es wird davon ausgegangen, dass der Eisen/Kobalt-Spinell die RWGS und das Eisen/Kobalt-Nanoalloy die FTS katalysiert, wobei synergistische Effekte der beiden Komponenten womöglich eine Rolle spielen. Im Folgenden werden die Herstellung der Katalysatoren, der Aufbau des Reaktors und die Versuchsdurchführung beschrieben sowie die Ergebnisse diskutiert.

Herstellung des Katalysators

Die Entwicklung und Synthese des Eisen/Kobalt-Spinell-Katalysators erfolgte durch die kanadische Arbeitsgruppe.

Reaktionstest

Der Test des neu entwickelten Eisen/Kobalt-Spinell-Katalysators, insbesondere bei hohen Drücken, wurde am IMVT des KIT durchgeführt. Es wurden 1,09 g des Katalysators mit inertem Siliziumcarbid (jeweils Siebfraktion von 100-300 μm) gemischt und in das ringspaltförmige Katalysatorbett ($d = 4 \text{ mm}$, $L = 32 \text{ cm}$) eines Mikrofestbettreaktors gefüllt. Der Mikrofestbettreaktor wurde elektrisch beheizt, wobei das spezielle Design der Heizung mit drei thermisch voneinander isolierten, einzeln ansteuerbaren Aluminiumheizblöcken die Einstellung einer isothermen Zone von 6 cm in der Mitte des Reaktors ermöglichte. Der mit Inertmaterial verdünnte Katalysator wurde dabei auf die Länge der isothermen Reaktorzone verteilt, die Ein- sowie Auslaufzone wurde mit Inertmaterial aufgefüllt. Durch ein im Innenrohr des Reaktors axial verschiebbares Thermoelement konnte das axiale Temperaturprofil des Katalysatorbetts während des Versuchs aufgezeichnet werden und die Isothermie des Reaktors innerhalb der Reaktionszone mit einem maximalen Temperaturgradient von 3,5 °C bestätigt werden. Vor den Versuchen wurde der Katalysator bei 1 bar und 250 °C in einem Strom aus H_2 und CO_2 (molares Verhältnis von 4) für 97 h aktiviert. Es wurde dieselbe Laboranlage wie in Kapitel 3.1 beschrieben, verwendet. Die Analyse und Auswertung der Versuche erfolgten nach dem Vorgehen aus Kapitel 3.3 und 3.4. Es ist anzumerken, dass die C_{5+} -Selektivität durch Bilanzierung der Selektivitäten bestimmt wurde ($S_{\text{C}_{5+},\text{CO}_2} = 1 - S_{\text{CO},\text{CO}_2} - \sum_{j=1}^4 S_{\text{C}_j,\text{CO}_2}$).

Die Versuchsbedingungen waren wie folgt: $p = 30 \text{ bar}$, $T = 250 \text{ °C}/300 \text{ °C}/350 \text{ °C}$, $\text{WHSV} = 3 \text{ h}^{-1}$ und molares H_2/CO_2 -Verhältnis des Eduktgasstroms = 3.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 8.4 links zeigt die experimentell gemessenen CO_2 -Umsatzgrade sowie die Selektivitäten von CO_2 zu CO und den Kohlenwasserstofffraktionen CH_4 , $\text{C}_2\text{-C}_4$ und C_{5+} . Der CO_2 -Umsatzgrad nimmt mit steigender Temperatur zu und liegt bei allen Temperaturen oberhalb des theoretischen Gleichgewichtsumsatzes der RWGS. Während der Reaktion wird kein CO gebildet. Interessanterweise zeigen im Vorfeld von der kanadischen Forschungsgruppe durchgeführte Versuche bei 1 bar einen wesentlich geringeren CO_2 -Umsatzgrad und eine eindeutige Selektivität zu CO . Das heißt, unter den untersuchten Bedingungen befindet sich die RWGS im Gleichgewicht, das durch die simultan ablaufende FTS positiv beeinflusst wird. Die FTS wird durch den hohen Reaktionsdruck maßgeblich beschleunigt. Die Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich nicht stark bei den verschiedenen Temperaturen. Methan ist mit einer Selektivität von circa 60 % das Hauptprodukt der Reaktion, die Selektivität der Kohlenwasserstofffraktion $\text{C}_2\text{-C}_4$ beträgt circa 20 %. Es sei angemerkt, dass die tatsächlichen C_{5+} -Selektivitäten etwas geringer sind, da sich während der Reaktion auch fester Kohlenstoff bildete, was beim Ausbau des Reaktors festgestellt wurde.

In Abbildung 8.4 rechts werden die Werte der experimentellen Daten mit den modellierten Werten für den integrierten RWGS/FT-Prozess mit hybrider Katalysatoranordnung für den Versuchspunkt bei 250 °C verglichen. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Werte

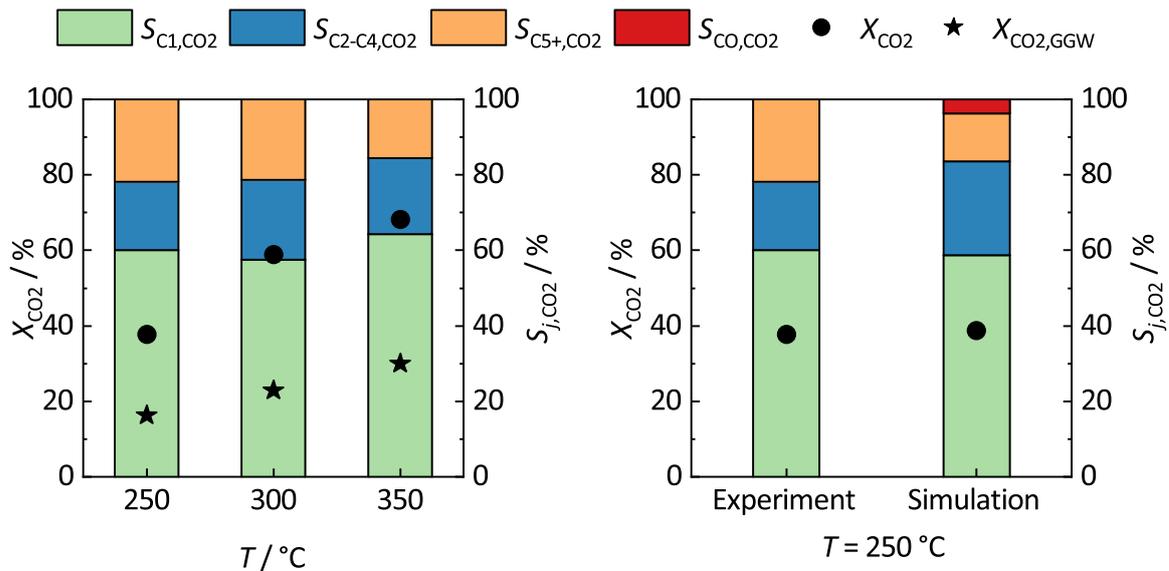


Abb. 8.4: Links: CO₂-Umsatzgrad und Selektivitäten des Reaktortests des Eisen/Kobalt-Spinell-Katalysators bei verschiedenen Temperaturen. Reaktionsbedingungen: $p = 30$ bar, $T = 250$ - 350 °C, $WHSV = 3,6$ h⁻¹, H₂/CO₂-Verhältnis des Eduktgasstroms = 3. Bei der Bestimmung der Selektivitäten wurde angenommen, dass $S_{C_5+,CO_2} = 1 - S_{CO,CO_2} - \sum_{j=1}^4 S_{C_j,CO_2}$ ist. Die theoretischen Gleichgewichtsumsätze der RWGS werden durch Sterne markiert. Rechts: Vergleich des experimentell bestimmten CO₂-Umsatzgrades und der Selektivitäten mit den Größen aus der Simulation für den Versuchspunkt bei 250 °C. Simulationsbedingungen: hybride Katalysatoranordnung, RWGS stets im Gleichgewicht.

der kinetischen Parameter der FT-Kinetik nicht an die experimentellen Daten des vorliegenden Katalysators angepasst wurden. Die experimentell gemessenen und simulierten Selektivitäten stimmen gut überein, was darauf schließen lässt, dass RWGS und FTS simultan ablaufen. Die im Vergleich zu den experimentellen Werten höhere simulierte CO-Selektivität kann darauf zurückzuführen sein, dass der Eisen/Kobalt-Spinell-Katalysator aktiver war als der FT-Katalysator, an den die FT-Kinetik angepasst wurde. Auf einen Vergleich experimenteller und modellierter Daten bei den Versuchspunkten bei 300 °C und 350 °C wird aufgrund der Extrapolation der FT-Kinetik über den experimentell validierten Bereich hinaus verzichtet.

Zusammenfassend sei festgehalten, dass für die Integration von RWGS und FTS der speziell entwickelte mikrostrukturierte Reaktor mit der Möglichkeit, RWGS und FTS trotz enger räumlicher Nähe bei unterschiedlichen Temperaturen zu betreiben, Potenzial aufweist, wenn die kinetischen Limitierungen der RWGS überwunden werden können. Ein Vorteil des mikrostrukturierten Reaktors ist auch, dass konventionelle und damit industrielle Katalysatoren für beide Reaktionen verwendet werden können.

Aber auch der neuartige Eisen/Kobalt-Spinell-Katalysators weist unter hohen Drücken von 30 bar eine eindeutige FT-Aktivität auf. Im Vergleich zu anderen (bifunktionellen) Katalysatoren [235–243] zur direkten Integration von RWGS und FTS zeigt dieser eine

hohe Aktivität, sprich einen hohen CO_2 -Umsatzgrad, und eine geringe CO -Selektivität, wohingegen die CH_4 -Selektivität eher als hoch einzustufen ist. Ein genauer Vergleich der Katalysatoren ist jedoch aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen der Versuche nicht möglich.

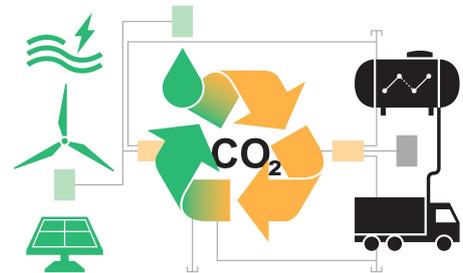
Grundsätzlich zeigen die integrierten RWGS/FT-Prozesse sowohl auf Reaktor- als auch Katalysatorebene im Vergleich zur FTS ausgehend von Synthesegas stets eine hohe Selektivität zu Methan und kurzkettigen Kohlenwasserstoffen. Aus diesem Grund ist eine Kombination aller drei Reaktionen RWGS, FTS und HC nicht sinnvoll.

KURZZUSAMMENFASSUNG DES KAPITELS

Die direkte Aktivierung von CO_2 zu Kohlenwasserstoffen der Mitteldestillatfraktion als potenzielle Dieselkraftstoffsubstituenten wurde durch die Integration von RWGS und kobaltbasierter FTS untersucht. Die kobaltbasierte FTS ist von Natur aus WGS-inaktiv. Die Motivation der Integration von RWGS und kobaltbasierter FTS liegt in der kompakten Gestaltung des PtL-Prozesses für den Einsatz in dezentralen Anlagen. Gängigerweise werden RWGS und kobaltbasierte FTS bei stark unterschiedlichen Temperaturen betrieben. Die Herausforderung bei der Integration beider Reaktionen liegt vor allem in der Thermodynamik der RWGS begründet, die den Umsatzgrad der RWGS unter typischen NT-FT-Reaktionsbedingungen stark limitiert. Die mathematische Modellierung eines integrierten RWGS/FT-Prozesses zeigt Potenzial, wenn RWGS und FTS so eng miteinander in Kontakt gebracht werden, dass die FTS durch das Weiterreagieren des intermediären Kohlenstoffmonoxids das thermodynamische Gleichgewicht der RWGS positiv beeinflussen kann. Experimentelle Untersuchungen zur Integration von RWGS und FTS erfolgten sowohl auf Reaktor- als auch auf Katalysatorebene. Die Integration von RWGS und FTS auf Reaktorebene wurde in einem mikrostrukturierten Reaktor mit katalytisch aktiver Wandbeschichtung durchgeführt. Als FT-Katalysator wurde ein $\text{Co}/\text{Re}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator verwendet. Als RWGS-Katalysator wurde ein $\text{Cu}/\text{Zn}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator verwendet. Der Reaktor ordnet beide Katalysatoren in enger räumlicher Nähe zueinander an und ermöglicht dabei die Einstellung unterschiedlicher Reaktionstemperaturen für RWGS und FTS. Die Integration von RWGS und FTS auf Katalysatorebene wurde mit einem von der Arbeitsgruppe von Professor Ozin an der Universität Toronto entwickelten und synthetisierten Eisen/Kobalt-Spinell-Katalysator getestet. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass der CO_2 -Umsatzgrad der RWGS bei typischen Reaktionsbedingungen der NT-FTS durch Integration von RWGS und FTS erhöht werden kann. Allerdings zeigt der integrierte RWGS/FTS Prozess eine hohe Selektivität zu kurzkettigen Kohlenwasserstoffen auf und es entstehen kaum Kohlenwasserstoffe der Mitteldestillatfraktion. Insbesondere der Eisen/Kobalt-Spinell-Katalysator weist auch das Problem der Verkokung bei den untersuchten Reaktionsbedingungen auf.

Zusammenfassung

Synthetische CO₂-neutrale flüssige Kraftstoffe können zur Dekarbonisierung des Verkehrssektors und damit zur Eindämmung des Klimawandels beitragen. Die Herstellung erfolgt durch sogenannte Power-to-Liquid (PtL)-Prozesse. Im Rahmen der Energiewende wird für PtL-Prozesse eine dezentrale Produktionsstruktur mit kleinskaligen Anlagen an begünstigten Standorten diskutiert. Aus konventionellen Prozessen im industriellen Maßstab müssen hierzu kompakte einfache Prozesse mit einer hohen Effizienz entwickelt werden.



Thema der vorliegenden Arbeit ist die Herstellung von Dieselsubstituenten (Kohlenwasserstoffe der Mitteldestillatfraktion) durch die Kombination der Fischer-Tropsch Synthese (FTS) und des Hydrocrackens (HC).

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit können den übergeordneten Bereichen Katalysatorherstellung, reaktionstechnische Untersuchungen, mathematische Modellierung und Prozesssimulation zugeordnet werden. Folgende allgemeine Ergebnisse können festgehalten werden. Für eine detaillierte Zusammenfassung sei auf die jeweiligen Zusammenfassungen am Ende der einzelnen Kapitel verwiesen.

Die Herstellung von Dieselsubstituenten durch Kombination von FTS und HC ist möglich. Dazu müssen geeignete Katalysatoren verwendet werden. Insbesondere durch die Wahl des HC-Katalysators lässt sich das Produktspektrum der synthetisierten Kohlenwasserstoffe beeinflussen. Die spezifische Porenstruktur des Zeolithen sowie dessen Säurestärke (im Verhältnis zur Hydrierstärke der metallischen Komponente des HC-Katalysators) sollten berücksichtigt werden. Beide Katalysatoren weisen auch bei der Exposition eines gemeinsamen, teilweise suboptimalen, Reaktionsmediums im integrierten FT/HC-Prozess eine ausreichende Stabilität auf, um Versuche bis zu über 1000 h zu ermöglichen.

Im Vergleich zum FT-Referenzprozess führt die Integration von FTS und HC – bei Einsatz geeigneter Katalysatoren und bei geeigneten Reaktionsbedingungen – zur gewünschten höheren C₁₀-C₂₀ Selektivität und iso-Alkan Selektivität und einer geringeren Olefin Selektivität. Ein hoher iso-Alkan- und geringer Olefinanteil wirken sich positiv auf die Kraftstoffeigenschaften aus. Mikrostrukturierte Reaktoren bieten den Vorteil einer effizienten Wärmeabfuhr und ermöglichen es, die Aktivität der Katalysatoren voll auszunutzen und hohe Umsatzgrade per Reaktordurchgang bei einem quasi-isothermen

Betrieb zu erzielen. Die Katalysatoren können in die mikrostrukturierten Reaktoren nicht nur in Pulverform, sondern auch als Beschichtung der Reaktionskanäle eingebracht werden. Dies eröffnet neue Integrationsmöglichkeiten beider Katalysatoren in einen Reaktor und neue Möglichkeiten des Reaktordesigns.

Der integrierte FT/HC-Prozess wird im Bereich der untersuchten Reaktionsbedingungen hauptsächlich durch die Temperatur und die massenbezogenen Raumgeschwindigkeit (WHSV, englisch: weight hourly space velocity) beeinflusst. Der geringe Einfluss des Drucks und des H_2/CO -Verhältnisses ist vorteilhaft für die Einbindung der FTS und des HC in einen PtL-Prozess mit weiteren Prozesseinheiten auf anderen Druckniveaus und mit der Bereitstellung von Synthesegas mit variierender Zusammensetzung. Versuche bei einer Temperatur von 255 °C und einer WHSV von 6 h^{-1} (bei einem Druck zwischen 20 bar-30 bar und einem molaren H_2/CO -Verhältnis des Synthesegases von 1,7-2,2) zeigen die höchsten Umsatzgrade und Zielproduktselektivitäten. Experimentell gemessene CO Umsatzgrade des integrierten FT/HC-Prozesses betragen bis zu 80 %. Da aufgrund der Verwendung eines kobaltbasierten FT-Katalysators keine Bildung von CO_2 beobachtet werden kann, heißt das, dass bis zu 80 % des eingesetzten Kohlenstoffs in die gebildeten Kohlenwasserstoffe gelangt. Experimentell gemessene C_{10} - C_{20} Selektivitäten des integrierten Prozesses betragen bis zu 42 % und unterscheiden sich nicht signifikant zwischen Versuchen mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung. Allerdings wird die hybride Anordnung der Katalysatoren bevorzugt. Der integrierte Prozess mit hybrider Katalysatoranordnung weist zwar eine höhere Olefin Selektivität, jedoch auch eine höhere iso-Alkan Selektivität auf als der Prozess mit sequentieller Katalysatoranordnung. Abschätzungen der Kraftstoffeigenschaften auf Basis der chemischen Zusammensetzung des Produkts zeigen, dass nur die Produkte aus dem integrierten Prozess mit hybrider Katalysatoranordnung die durch die Norm festgelegten Kaltfließigenschaften erfüllen. Die geforderte Cetanzahl wird durch alle Produkte erfüllt.

Vereinfachte mathematische Modelle können die experimentellen Daten des integrierten FT/HC-Prozesses mit ausreichender Genauigkeit beschreiben, so dass diese in einer Reaktor- und Prozesssimulation verwendet und Gestaltungsrichtlinien des Prozesses abgeleitet werden können. Allerdings berücksichtigen die entwickelten Modelle nicht alle experimentell beobachteten Phänomene, wie zum Beispiel den Einfluss von CO und H_2O auf das HC.

Aus industrieller Sicht ist die Produktivität der Kohlenwasserstoffe der Mitteldestillatfraktion von Interesse. Um diese idealerweise zu maximieren, muss ein Kompromiss zwischen einer möglichst hohen WHSV des Prozesses und einer möglichst hohen Ausbeute der Zielfraktion gefunden werden. Eine Mehrzieloptimierung des integrierten FT/HC-Prozesses nach beiden Größen liefert als Ergebnis, dass die WHSV des Prozesses auf einen Wert von 5 h^{-1} - 6 h^{-1} (bei $p = 30\text{ bar}$, $T = 255\text{ °C}$, H_2/CO -Verhältnis ≈ 2) eingestellt werden sollte. Das Massenverhältnis des FT- zum HC-Katalysator spielt eine wichtige Rolle und beeinflusst die mittlere Kettenlänge des produzierten Kohlenwasserstoffspektrums.

Um den Gesamtprozess ausgehend vom Rohstoff CO₂ zu untersuchen, wurde aufbauend auf der Reaktorsimulation eine Prozesssimulation eines gesamten PtL-Prozesses auf Basis der rückwärtigen Wassergas-Shift Reaktion (RWGS), der FTS und des HC durchgeführt. Eine direkte CO₂-Aktivierung bei der Co-basierten FT führt vorwiegend zu kürzerkettigen Kohlenwasserstoffen. Bei ausgewählten Betriebsbedingungen des Gesamtprozesses beträgt der CO₂-Umsatzgrad etwa 60 %. Die Gesamtausbeute an Kohlenwasserstoffen beträgt 40 % und die Ausbeute der Zielfraktion 15 %. Eine Gasrückführung in die RWGS führt zu einer deutlichen Erhöhung des CO₂ Umsatzgrades und der C₁₀-C₂₀ Ausbeute. Bei einem Rückführverhältnis von 35 wt% erhöht sich der CO₂ Umsatzgrad um 22 % und die Ausbeute der Zielfraktion um 75 % relativ. Theoretisch könnte bei einer vollständigen Rückführung unter Ausschleußung eines Inertanteils die Kohlenwasserstoffausbeute des Gesamtprozesses auf 100 % gesteigert werden, so dass kein CO₂ mehr emittiert wird. Eine Wachsrückführung mit einem Rückführverhältnis von 0,9 erhöht die Ausbeute der Zielfraktion lediglich um 3 % relativ, wobei allerdings bis über 50 % der erforderlichen HC-Katalysatormasse eingespart werden kann. Insbesondere im Fall des integrierten FT/HC-Prozesses mit hybrider Katalysatoranordnung ist eine dezidierte Rückführung des Wachses in das HC nicht möglich. Für die praktische Anwendung von PtL-Prozessen wird unter Beachtung, dass Wachs auch ein Wertprodukt sein kann, die Wachsrückführung aufgrund der Anzahl der erforderlichen Prozessschritte und aus exergetischer Sicht kritisch bewertet.

Ausblick

Aus den erzielten Ergebnissen ergeben sich folgende weiterführende Ideen und offene Fragestellungen:

- Der Einsatz industrieller FT- und HC-Katalysatoren anstatt der selbstsynthetisierten Katalysatoren würde zu einer verbesserten Aktivität und Stabilität des FT/HC-Prozesses führen.
- Die Regenerierung der Katalysatoren sollte untersucht werden, um in einer industriellen Anwendung möglichst lange Standzeiten zu gewährleisten. Insbesondere bei der Integration beider Katalysatoren in einen Reaktor ist eine individuelle Regenerierung der Katalysatoren bisher nicht möglich.
- Die Stabilität der Katalysatorbeschichtung der Reaktionskanäle des mikrostrukturierten Reaktors muss verbessert werden. Zudem sollte ein Konzept zum einfachen und schnellen Austausch des Katalysators entwickelt werden.
- Versuche zur Integration von FTS und HC in einen Reaktor sollten den Fokus auf das ideale Verhältnis beider Katalysatoren legen. Darüber hinaus könnten weitere Reaktorkonzepte entwickelt werden, die die Vorteile der Integration mit

sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung vereinen. Gegebenenfalls eröffnet hier die additive Fertigung neue Möglichkeiten des Reaktordesigns.

- Die favorisierte hybride Katalysatoranordnung sollte im Pilotmaßstab getestet werden, um die Ergebnisse zu bekräftigen. Eine höhere Anlagenkapazität würde auch Motorentests des Produktes erlauben, um die Drop-in Qualität zu beurteilen. Zudem sollte die Auswirkung des relativ hohen Olefinanteils des Produkts aus dem integrierten Prozess mit hybrider Katalysatoranordnung auf die Alterung des Kraftstoffes untersucht werden.
- Die vereinfachten Modelle für die FTS und das HC können verfeinert werden. Hier sei zum Beispiel die Berücksichtigung eines Phasengleichgewichts und einer Flüssigphase im Reaktor genannt. Für die Integration von FTS und HC in einen Reaktor oder die direkte Kopplung von FTS und HC auf Prozessebene sollte eine um den Einfluss von CO und H₂O entsprechend erweiterte HC-Kinetik entwickelt werden.
- Der gesamte PtL-Prozess sollte im Hinblick auf die Energieeffizienz untersucht werden. Möglichkeiten der Energieintegration zwischen den einzelnen Prozessschritten sollten aufgezeigt werden.

Neben der technischen Realisierung und der chemischen sowie energetischen Effizienz des integrierten FT/HC-Prozesses wird der Preis der synthetischen flüssigen Kraftstoffe einen entscheidenden Einfluss haben, ob sich diese gegenüber konventionellen Kraftstoffen durchsetzen können. Es existieren einige Studien zur Wirtschaftlichkeitsbetrachtung von PtL-Prozessen [24, 28, 46, 244–249]. In dieser Arbeit wurden auch zwei Masterarbeiten zu diesem Thema betreut [250, 251]. Alle Studien schätzen die Produktionskosten strombasierter flüssiger Kraftstoffe (deutlich) höher als die der fossilen Kraftstoffe. Die geschätzten Preise liegen etwa zwischen 1,17 und 4,97 EUR/l [247]. Die Kosten werden vor allem von den Kosten für Strom und CO₂, den Investitionskosten der Elektrolyse und der Kapazitätsauslastung der Anlage dominiert. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit betrachtete eigentliche Kraftstoffsynthese hat keinen großen Einfluss auf die Höhe der Gesamtkosten. Bezüglich der Kapazitätsauslastung hat auch der betrachtete Produktionsstandort mit der Möglichkeit der Bereitstellung von günstigem regenerativen Strom über möglichst viele Betriebsstunden einen entscheidenden Einfluss. Die angenommenen Strompreise variieren je nach Szenario zwischen 0-15 Cent/kWh. Die große Unsicherheit bei der Schätzung des heutigen und zukünftigen Preises synthetischer Kraftstoffe liegt darin, dass Technologien wie die Direct Air Capture (DAC) zur CO₂-Gewinnung und die Festoxid Elektrolyse (SOEC, englisch: solid oxide electrolyzer cell) zur Synthesegasbereitstellung sich noch in einem frühen technologischen Entwicklungsstadium befinden und die großtechnische Machbarkeit und ausreichende Lebenszeit dieser Prozesse erst noch bewiesen werden muss. Dies bedingt weiter, dass die derzeitigen Kosten sehr hoch

sind und die Kostenentwicklung durch „economy of scales“ nur abgeschätzt werden kann. Beispielhaft sei die Kostenentwicklung von DAC Großanlagen des Unternehmens Climeworks (Schweiz) aufgezeigt. Das Unternehmen strebt an, die Produktionskosten von derzeit etwa 512 EUR/t_{CO₂} [247] auf 75 EUR/t_{CO₂} [28] zu senken. Die Nutzung von Abwärme könnte die Kosten sogar noch weiter bis auf 20 EUR/t_{CO₂} senken [246]. Darüber hinaus beeinflussen auch politische Strategieentscheidungen zur Eindämmung des Klimawandels die wirtschaftliche Attraktivität von synthetischen Kraftstoffen. Die Einführung eines flächendeckenden CO₂-Preises, das heißt eine Besteuerung von CO₂-Emissionen zum Beispiel, könnte synthetische Kraftstoffe gegenüber fossilen Kraftstoffen schnell wettbewerbsfähig machen. Synthetische Kraftstoffe können somit ein Baustein für eine nachhaltige Mobilität der Zukunft sein.

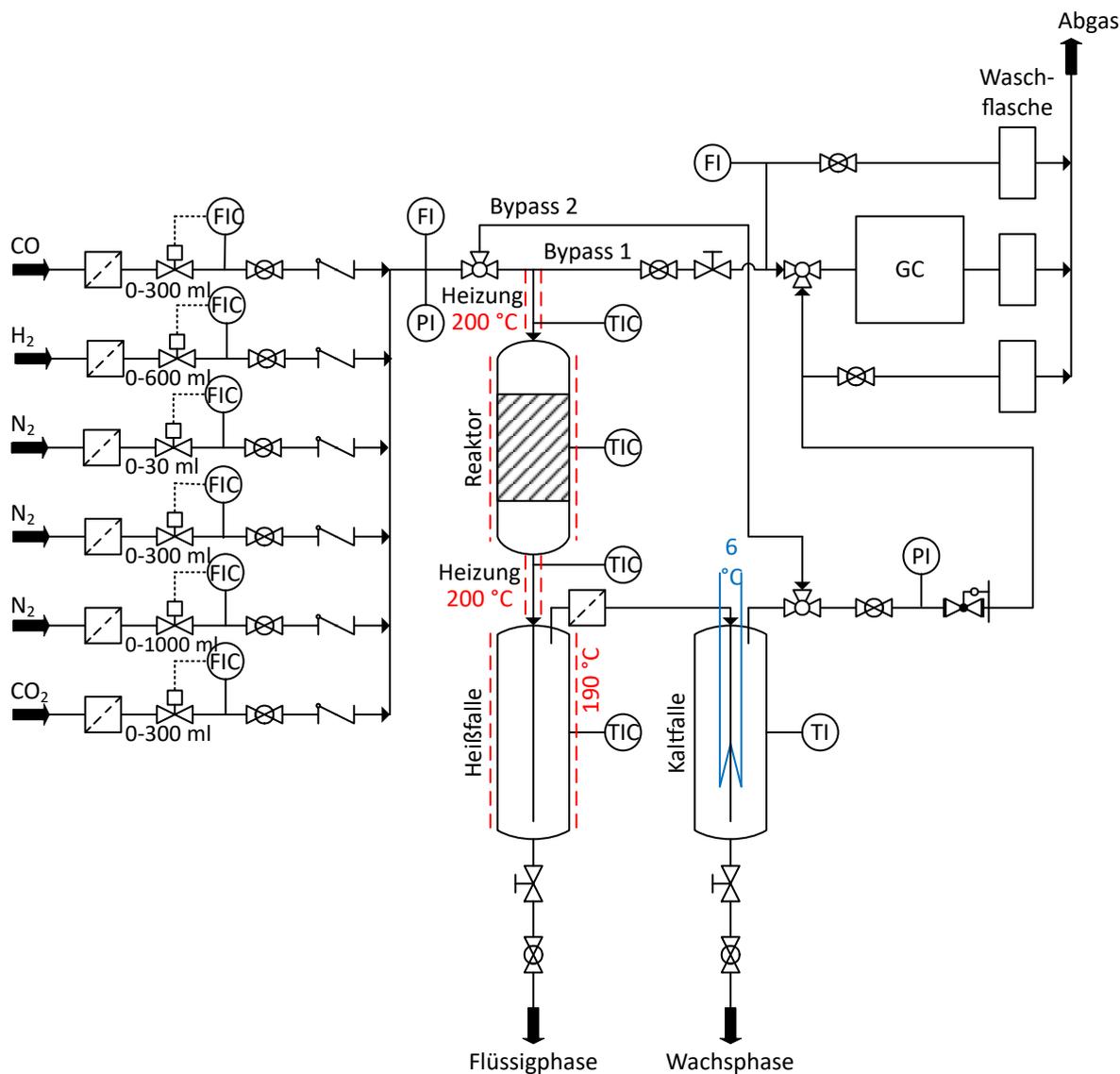


Abb. A.1: Fließbild der Versuchsanlage. Die gasförmigen Edukte wurden durch Massendurchflussregler dosiert. Anschließend wurden die Edukte gemischt, vorgeheizt und in den Reaktor geleitet. Im Reaktor liefen beide Reaktionen, FTS und HC, integriert ab. Die anfallenden Produkte wurden durch eine Heißfalle und eine Kaltfalle in gasförmige, flüssige und feste Produkte (bei Raumtemperatur) getrennt. Die Analyse der Produkte erfolgte mittels GC.

Analyse der Produktphasen mittels Gaschromatographie

Gasphase

Zur Analyse der Gasphase wurde ein Online-GC (Agilent 6890N) verwendet. Für die genaue Spezifikation des GCs siehe Tabelle B.1 am Ende des Anhangs B. Der Online-GC wurde mit verschiedenen Kalibriergasmischungen bekannter Zusammensetzungen kalibriert. Es wurde darauf geachtet, dass die Molanteile der Gase in den verwendeten Kalibriergasmischungen im gleichen Bereich liegen wie die erwarteten Molanteile im Edukt- und Produktgasstrom. Zum einen wurden die Signale den zu analysierenden Gasen zugeordnet und dadurch die Retentionszeiten der Gase bestimmt. Zum anderen wurden die Flächen der Signale mit den Konzentrationen der entsprechenden Gase linear korreliert. Für die Gase CO_2 , CH_4 , H_2 , N_2 und CO sowie die Kohlenwasserstoffe C_2 - C_4 (C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , iso- C_4H_{10} , i/1- C_4H_8 , trans/cis- C_4H_8 , n- C_4H_{10}) wurde eine Mehrpunktkalibrierung vorgenommen. Für die Kohlenwasserstoffe C_5 - C_7 erfolgte eine Einpunktkalibrierung. Zudem wurde für diese Kohlenwasserstoffe vereinfachend angenommen, dass der Responsefaktor aller gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffstrukturisomere dem Responsefaktor der n-Alkane entspricht. Abbildung B.1 zeigt ein Beispielchromatogramm.

Ölphase

Zur Analyse der Ölphase wurde ein Offline-GC (Agilent 7820A) verwendet. Für die genaue Spezifikation des GCs siehe Tabellen B.2 und B.3 am Ende des Anhangs B. Die Signale des Kohlenwasserstoffgemisches ergaben einen charakteristischen Fingerprint, siehe Abbildung B.2. Im Allgemeinen galt, je mehr C-Atome die Kohlenwasserstoffe hatten, desto höher war ihre Retentionszeit. Dabei bildeten Kohlenwasserstoffe einer Kettenlänge (gesättigte und ungesättigte Strukturisomere) Signalgruppen. Mit zunehmender Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe wurde die Unterscheidung der Isomere immer schwieriger. Zunächst verschmolzen die Peaks der Olefine und n-Alkane. Bei langkettigen Kohlenwasserstoffen waren lediglich die Peaks der n-Alkane erkennbar. Die Zuordnung der Signal(gruppen) erfolgte durch Referenzmessungen bekannter Standards sowie Chromatogrammen aus Arbeiten zur Fischer-Tropsch Synthese am EBI, KIT [252–257] und der Literatur [62]. Dabei wurde angenommen, dass ausschließlich n-Alkane, iso-Alkane und Alkene entstehen und dass keine zyklischen Kohlenwasserstoffe, Aromaten sowie Kohlenwasserstoffe mit Fremdatomen, wie Alkohole, gebildet werden. Zum Beispiel waren bei der angewendeten Analysemethode die Retentionszeiten der Signale von Alkanisomeren mit n C-Atomen und Alkoholen mit n-3 C-Atomen sehr ähnlich. Die Unterscheidung der Substanzen war mittels eines gekoppelten GC/Massenspektrometers

(MS) möglich. Bei der Auswertung vergleichbarer Ölproben aus FT-Experimenten fallweise gekoppelt mit HC am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrttechnik (DLR), Institut für Verbrennungstechnik, mittels eines GC/MS wurden sehr geringe Anteile an zyklischen Kohlenwasserstoffen/Aromaten ($< 1\%$) und Alkoholen ($< 4\%$) detektiert. Daher war die obige Annahme gerechtfertigt. Der Öl-Offline-GC wurde aufgrund der Vielzahl der detektierten Kohlenwasserstoffe nicht kalibriert. Die Flächen der FID-Signale wurden mittels stoffspezifischer Korrekturfaktoren korrigiert. Der stoffspezifische Korrekturfaktor ist die Zahl, mit der der Flächenwert einer analysierten Substanz zu multiplizieren ist, damit der korrigierte Flächenwert direkt proportional zur Masse der Substanz ist und somit das quantitative Endergebnis in Massenanteilen erhalten werden kann. Die Korrektur der gemessenen Flächen wurde nach der Methode von Ackman, beschrieben in [258], vorgenommen. Die Methode von Ackman erlaubt die Vorausberechnung der Korrekturfaktoren. Die Methode basiert darauf, dass der C-Gehalt eines Moleküls die Ansprechempfindlichkeit des FID bestimmt. Als Bezugsstoff bzw. Basis wird Heptan gewählt, dessen spezifischer Korrekturfaktor auf 1 gesetzt wird. Die Faktorenberechnung basiert auf einer Gruppenbeitragsmethode, welche die Berechnung der Ansprechempfindlichkeit unter Berücksichtigung der Bindungsform erlaubt.

Wachphase

Zur Analyse der Wachphase wurde ein Offline-GC (Agilent G1530A oder Agilent 7890B) verwendet. Für die genaue Spezifikation der GCs siehe Tabellen B.4 und B.5 am Ende des Anhangs B. Die Signale des Kohlenwasserstoffgemisches ergaben einen charakteristischen Fingerprint, siehe Abbildung B.3. Die Interpretation und Auswertung des Chromatogramms der Wachphase erfolgte analog zu dem der Ölphase.

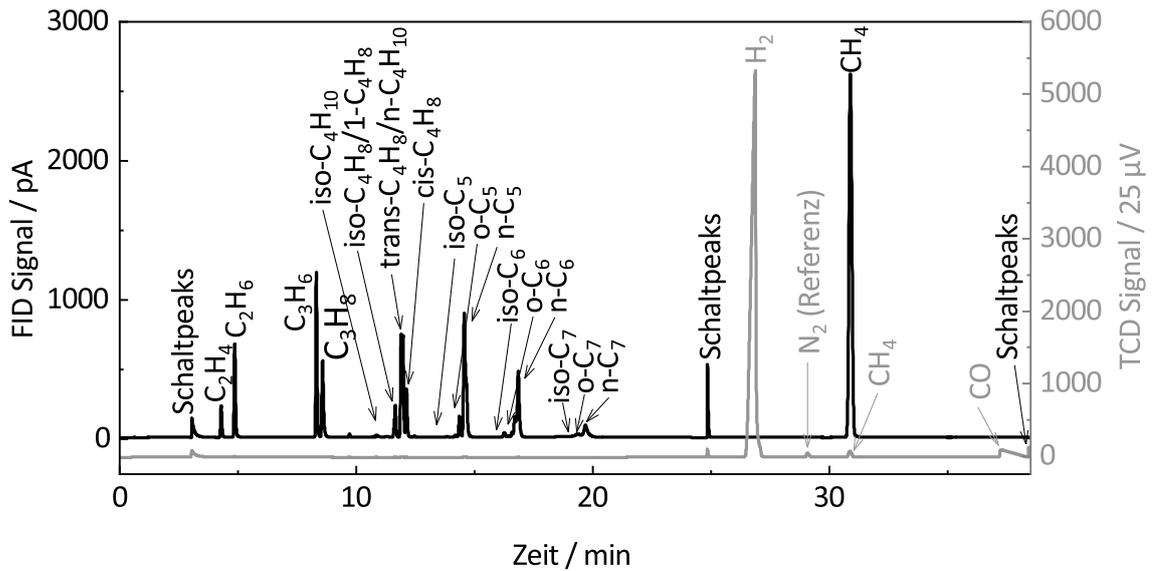


Abb. B.1: Beispielchromatogramm der Produktgasphase mit Peakzuordnung. Die Gase CO_2 , H_2 , N_2 und CO wurden ausschließlich auf dem WLD detektiert. CH_4 wurde sowohl auf dem WLD als auch dem FID detektiert. Die Kohlenwasserstoffe C_2 - C_7 ergaben nur auf dem FID ein ausreichend großes, auswertbares Signal. Für die FTS (ggf. in Kombination mit HC) ausgehend von CO und H_2 (wie der Fall für vorliegendes Beispielchromatogramm) konnte kein CO_2 im Produktgasstrom detektiert werden. Theoretisch liegt das CO_2 -Signal nach dem Schaltpeak vor dem C_2H_4 -Signal.

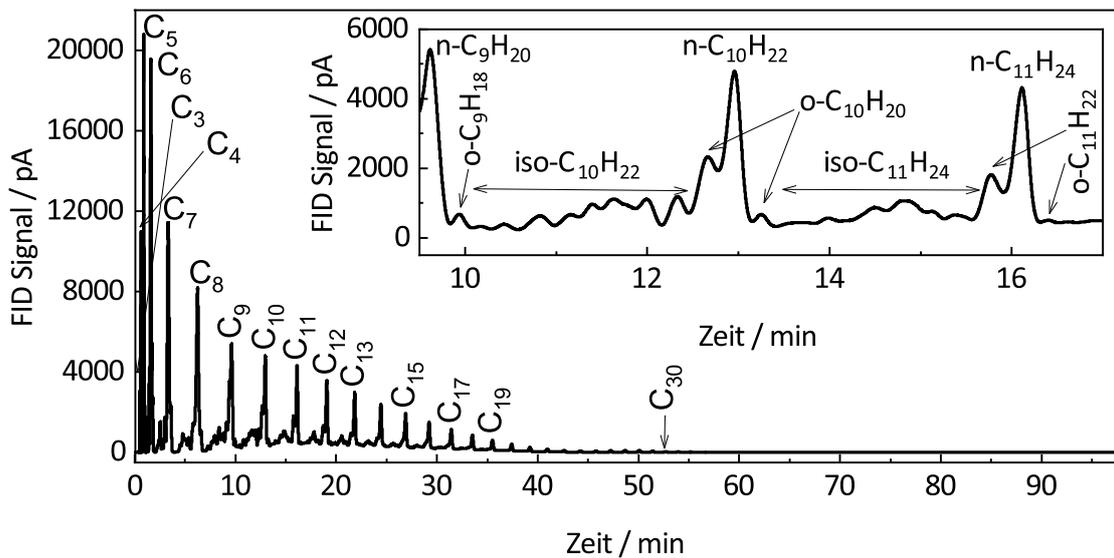


Abb. B.2: Beispielchromatogramm der Ölphase mit Peakzuordnung. Komplettes Chromatogramm sowie Ausschnitt des Chromatogramms im Bereich der Kohlenwasserstoffe C_9 - C_{11} .

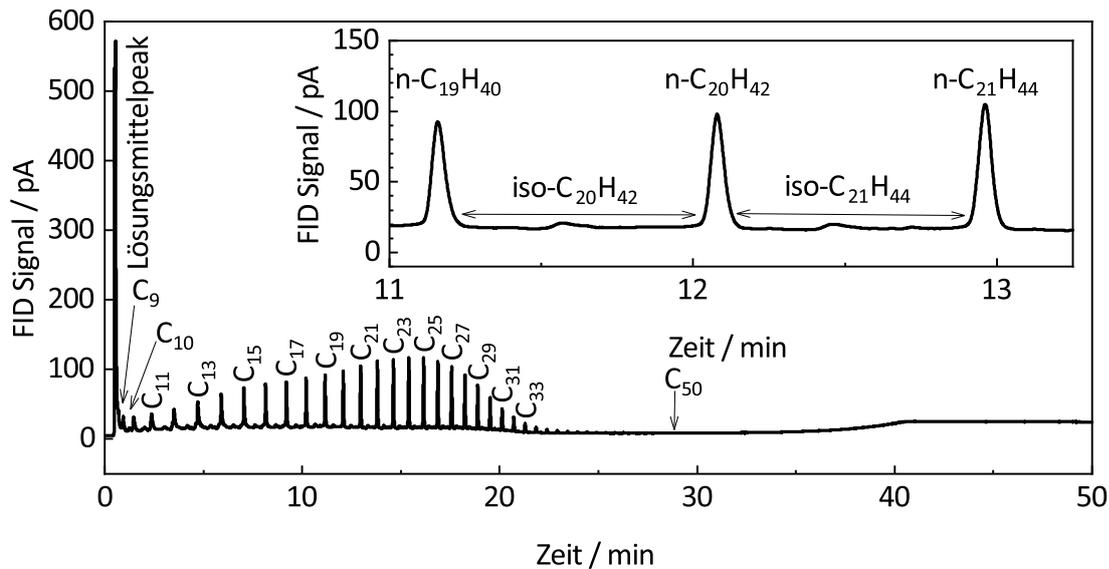


Abb. B.3: Beispielchromatogramm der Wachsphase mit Peakzuordnung. Komplettes Chromatogramm sowie Ausschnitt des Chromatogramms im Bereich der Kohlenwasserstoffe C₁₉-C₂₁.

Tab. B.1: Spezifikationen des Online-Gaschromatographen zur Analyse der Gasphase.

Gaschromatograph	Agilent 6890N	
Säulen	HP-Plot/Q 19095P-QO4 (Agilent)	$L = 30 \text{ m}$, $d = 0,53 \text{ mm}$, $s_{\text{Film}} = 40 \mu\text{m}$
Detektoren	HP-Molsieb 19095P-MSO (Agilent)	$L = 30 \text{ m}$, $d = 0,53 \text{ mm}$, $s_{\text{Film}} = 50 \mu\text{m}$
	TCD	$T = 280^\circ\text{C}$
Trägergas	FID	Referenz(Ar) = 30 ml min^{-1}
		$T = 280^\circ\text{C}$
		$\text{H}_2 = 40 \text{ ml min}^{-1}$
		Luft = 400 ml min^{-1}
Inlet	Ar	Makeup(N_2) = 5 ml min^{-1}
		$T = 200^\circ\text{C}$, $p = 1,75 \text{ bar}$
Probenvolumen	Ventil 1 (Probennahme)	totaler Fluss = $28,2 \text{ ml min}^{-1}$
		Split: 1:1, 13 ml min^{-1}
Ventile	Ventil 3 (zwischen Säulen)	0,5 ml
		$T = 200^\circ\text{C}$
Fluss		Injektionszeit: 0,3 min
		$T = 200^\circ\text{C}$
		Öffnen: 0,5 min & 28,4 min
		Schließen: 3 min & 38,4 min
		$p = 1,75 \text{ bar}$
Temperaturrampe		13 ml min^{-1} für 0,5 min
		$\rightarrow 20 \text{ ml min}^{-1} \text{ min}^{-1}$ @ 5 ml min^{-1}
		$\rightarrow 5 \text{ ml min}^{-1}$ für 36,5 min
		$\rightarrow 20 \text{ ml min}^{-1} \text{ min}^{-1}$ @ 13 ml min^{-1}
		45°C für 3,7 min
Messdauer		$\rightarrow 12^\circ\text{C min}^{-1}$ @ 200°C
		$\rightarrow 200^\circ\text{C}$ für 2,93 min
		$\rightarrow 77,5^\circ\text{C min}^{-1}$ @ 45°C
		$\rightarrow 45^\circ\text{C}$ für 16,95 min
		40 min

Tab. B.2: Spezifikationen des Offline-Gaschromatographen zur Analyse der Ölphase vor Umbau.

Gaschromatograph	Agilent 7820A	
Säulen	HP-5 19091J-413 (Agilent)	$L = 60 \text{ m}, d = 0,32 \text{ mm}, s_{\text{Film}} = 0,25 \mu\text{m}$
Detektoren	FID	$T = 375 \text{ °C}$ $\text{H}_2 = 30 \text{ ml min}^{-1}$ Luft = 400 ml min^{-1} Makeup(N_2) = 20 ml min^{-1}
Trägergas	Ar	
Inlet		$T = 350 \text{ °C}, p = 0,91722 \text{ psi}$ Split: 20:1, 60 ml min^{-1}
Spritze Autosampler		$10 \mu\text{l}$ Lösungsmittel: Cyclohexan (6 Spülvorgänge vor und nach der Injektion)
Probenvolumen		$1 \mu\text{l}$
Fluss		$p = 0,91722 \text{ psi}$ 3 ml min^{-1}
Temperaturrampe		40 °C für 3 min → 5 °C min^{-1} @ 350 °C → 350 °C min^{-1} für 15 min → 20 °C @ 40 °C 40 °C für 2,5 min
Messdauer		100 min

Tab. B.3: Spezifikationen des Offline-Gaschromatographen zur Analyse der Ölphase nach Umbau.

Gaschromatograph	Agilent 7820A	
Säulen	Rtx®-1 (RESTEK)	$L = 60 \text{ m}, d = 0,32 \text{ mm}, s_{\text{Film}} = 1 \mu\text{m}$
Detektoren	FID	$T = 320 \text{ °C}$ $\text{H}_2 = 30 \text{ ml min}^{-1}$ Luft = 400 ml min^{-1} Makeup(N_2) = 20 ml min^{-1}
Trägergas	He	
Inlet		$T = 300 \text{ °C}, p = 17,931 \text{ psi}$ Split: 30:1, 75 ml min^{-1}
Spritze Autosampler		$10 \mu\text{l}$ Lösungsmittel: Cyclohexan (5 Spülvorgänge vor und nach der Injektion)
Probenvolumen		$1 \mu\text{l}$
Fluss		$p = 17,931 \text{ psi}$ $2,5 \text{ ml min}^{-1}$
Temperaturrampe		30 °C für 3 min → 5 °C min^{-1} @ 340 °C → 340 °C für 10 min
Messdauer		77 min

Tab. B.4: Spezifikationen des Offline-Gaschromatographen 1 zur Analyse der Wachphase.

Gaschromatograph	Agilent G1530A	
Säulen	MXT®-1HT SimDist (RESTEK)	$L = 5 \text{ m}$, $d = 0,53 \text{ mm}$, $s_{\text{Film}} = 0,1 \mu\text{m}$
Detektoren	FID	$T = 450 \text{ °C}$ $\text{H}_2 = 40 \text{ ml min}^{-1}$ Luft = 450 ml min^{-1} Makeup(N_2) = 45 ml min^{-1}
Trärgas	He	
Inlet		45 ml min^{-1}
Probenvolumen		$2 \mu\text{l}$
Fluss		$p = 0,1 \text{ bar}$ $1,5 \text{ ml min}^{-1}$
Temperaturrampe		40 °C für 1 min → 10 °C min^{-1} @ 430 °C → $430 \text{ °C für 10 min}$
Messdauer		50 min

Tab. B.5: Spezifikationen des Offline-Gaschromatographen 2 zur Analyse der Wachphase.

Gaschromatograph	Agilent 7890B	
Säulen	MXT®-1 (RESTEK)	$L = 30 \text{ m}$, $d = 0,53 \text{ mm}$, $s_{\text{Film}} = 0,25 \mu\text{m}$
Detektoren	FID	$T = 410 \text{ °C}$ $\text{H}_2 = 35 \text{ ml min}^{-1}$ Luft = 350 ml min^{-1} Makeup(N_2) = 20 ml min^{-1}
Trärgas	He	
Inlet		40 °C für 1 min → 10 °C min^{-1} @ 430 °C 5 ml min^{-1}
Probenvolumen		$0,5 \mu\text{l}$
Fluss		$p = 0,294 \text{ bar}$ 5 ml min^{-1}
Temperaturrampe		40 °C für 1 min → 10 °C min^{-1} @ 430 °C → $430 \text{ °C für 10 min}$
Messdauer		52 min

Im Folgenden werden potenzielle Fehlerquellen bei der Durchführung und Auswertung der Versuche diskutiert. Die Unsicherheiten der ermittelten Größen werden grob abgeschätzt. Dieses Kapitel stellt jedoch keine vollständige Fehleranalyse dar.

Potentielle Fehlerquellen lagen neben den Messunsicherheiten der verwendeten Messgeräte (MFCs, GCs, Eudiometer, Waage, Thermoelemente, Manometer, ...) vor allem in der Versuchsdurchführung. Hier sei insbesondere auf die Abtrennung der flüssigen Produktphase sowie der Wachse in der Kalt- bzw. Heißfalle eingegangen. Unter Umständen wurden die beiden Fallen nicht vollständig geleert und flüssige Produktphase und Wachs blieben in den Fallen zurück. Tritt dieser Fall bei der Leerung der Fallen nach der Einlaufphase der Einzelversuche, vor dem Sammeln der Produkte während des stationären Betriebes der Einzelversuche, ein, dann wird der Massenstrom an flüssiger Produktphase und Wachsen überschätzt. Tritt dieser Fall bei der eigentlichen Probennahme ein, dann wird der Massenstrom an flüssiger Produktphase und Wachsen unterschätzt.

Des Weiteren wurden bei der Probennahme die flüssige Produktphase und die Wachse von Reaktionsdruck (zwischen 20 bar und 30 bar) auf Umgebungsdruck entspannt. Dadurch können kurzkettige Kohlenwasserstoffe, die bei hohem Druck im Öl oder Wachs gelöst sind, in die Umgebung verdampfen. Diese können folglich bei der Produktanalyse nicht mehr berücksichtigt werden.

Bei der flüssigen Produktphase kam als weitere potenzielle Fehlerquelle die nicht vollständige Trennung der öligen und wässrigen Phase hinzu. Die exakte Trennung der beiden Phasen ist insbesondere bei kleinen Probenmengen schwierig. Die Probenmengen hingen stark von den Prozessbedingungen der Einzelversuche ab. Sie lagen zwischen 5 g und 30 g.

In die Berechnung von Größen wie Umsatzgrade, Selektivitäten, Reaktionsraten etc. fließen viele Messgrößen ein. Daher ist die Abschätzung der Unsicherheit dieser ermittelten Größen komplex. Die Unsicherheiten für Größen, die direkt aus Messwerten der Gasanalyse mittels des Online-GCs berechnet werden konnten, sind kleiner als die der Größen, in die Messwerte aus der Analyse der Öl- und Wachsphase einfließen.

Beispielhaft sei an dieser Stelle die Unsicherheit des CO-Umsatzgrades mittels klassischer Fehlerfortpflanzung abgeschätzt, siehe Gleichung C.1. Dabei ist f eine beliebige Funktion abhängig von den Variablen x_k . Die Unsicherheit der Funktion f bzw. die Unsicherheiten der Variablen x_k sind Δf bzw. Δx_k .

$$\Delta f(x_1, x_2, \dots, x_n, \Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_n) = \sum_{k=1}^n \left(\left| \frac{\delta f}{\delta x_k} \right| \cdot \Delta x_k \right) \quad (\text{C.1})$$

Die CO-Umsatzgrade in den Experimenten lagen meist zwischen 5 % und 80 %. Im Folgenden werden exemplarisch an diesen beiden Grenzfällen die Unsicherheiten des CO-Umsatzgrades abgeschätzt, siehe Tabelle C.1. Die Unsicherheiten der gemessenen Molanteile von CO und N₂ wurden dabei durch die Standardabweichung der Messungen (ca. 10 Messungen) während des stationären Betriebes abgeschätzt. Dabei werden jedoch ausschließlich statistische Messfehler berücksichtigt. Die relativen Unsicherheiten für kleine CO-Umsatzgrade sind wesentlich größer als für große CO-Umsatzgrade.

Tab. C.1: Unsicherheiten gemessener CO-Umsatzgrade abgeschätzt mittels klassischer Fehlerfortpflanzung. Exemplarische Betrachtung eines niedrigen (ca. 5 %) und eines hohen CO-Umsatzgrades (ca. 80 %).

	Wert f	Unsicherheit Δf	Wert f	Unsicherheit Δf
$y_{\text{CO,ein}} / -$	26,96	0,01	32,57	0,10
$y_{\text{CO,aus}} / -$	19,93	0,07	32,48	0,07
$y_{\text{N}_2,\text{ein}} / -$	1,96	0,02	2,32	0,01
$y_{\text{N}_2,\text{aus}} / -$	6,31	0,02	2,46	0,01
$X_{\text{CO}} / \%$	77,06	0,37	5,90	1,21

Eine Abschätzung der Unsicherheiten der Selektivitäten nach dem Prinzip der klassischen Fehlerfortpflanzung führt teilweise zu sehr großen Fehlern. Diese Fehler sind eher als unrealistisch zu betrachten, da sich die Fehler der einzelnen Messgrößen teilweise aufheben. Ein besseres Maß für die Genauigkeit der Messung ist der Fehler der C-Bilanz. Bei den Versuchen in der vorliegenden Arbeit lagen die Abweichungen der C-Bilanz bei maximal $\pm 10\%$. Das führt zu einem maximalen relativen Fehler der berechneten Selektivitäten von 11 %.

Unsicherheiten bei der Messung des Drucks, der Temperatur, der WHSV sowie des H₂/CO-Verhältnisses könnten dazu führen, dass die ermittelten Größen wie zum Beispiel Umsatzgrade und Selektivitäten den falschen Prozessbedingungen zugeordnet werden. Die statistischen Fehler dieser Messgrößen wurden in dieser Arbeit als vernachlässigbar klein angenommen. Thermoelemente, Manometer, MFCs und die WLD und FID Detektoren der GCs zeichnen sich durch geringe Messunsicherheiten aus. Darüber hinaus sind die angegebenen Werte der Prozessbedingungen Mittelwerte aus mehreren Messungen während des stationären Betriebs der Einzelversuche. Systematische Fehler können jedoch nicht ausgeschlossen werden. Allerdings haben systematische Fehler keinen Einfluss auf die Effekte der Prozessbedingungen und auf die Zielgrößen.

Rezeptur zur Katalysatorherstellung

Tab. D.1: Rezeptur zur Herstellung des FT-Katalysators. Werte für die Herstellung eines Batchs von 30 g Katalysator. Es ist zu beachten, dass sich die Masse des Katalysators vor und nach dem Kalzinieren ändert.

FT-Katalysator		
Katalysator kalziniert	30,000	g
Katalysator unkalziniert	32,170	g
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ *	23,850	g
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	29,593	g
HReO_4	0,564	g
H_2O **	60,000	g

Tab. D.2: Rezeptur zur Herstellung des HC-Katalysators. Werte für die Herstellung eines Batchs von 30 g Katalysator. Es ist zu beachten, dass sich die Masse des Katalysators vor und nach dem Kalzinieren ändert.

HC-Katalysator		
Katalysator kalziniert	30,000	g
Katalysator unkalziniert	30,012	g
Zeolith *	29,850	g
$(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{OH})_2$	1,579	g
H_2O **	298,500	g

* Träger wurde vor dem Wiegen im Ofen getrocknet, um eventuell adsorbiertes Wasser zu entfernen.

** Erfahrungswert

Ergänzende Charakterisierung der Katalysatoren

Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)

H₂-TPR-Messungen wurden mit einem Quantachrome ChemBET TPR/TPD durchgeführt. Ein U-förmiger Glasrohrreaktor, beheizt durch einen elektrischen Ofen, wurde mit circa 200 mg FT-Katalysator (Co/Re-Al₂O₃) beladen. Der Katalysator wurde zunächst in einem He-Strom bei 300 °C (Temperaturrampe 10 °C min⁻¹) für 1 h ausgeheizt. Dann wurde der Katalysator auf 25 °C abgekühlt und 30 min mit einem 5 %H₂/Ar-Strom (50 ml min⁻¹) gespült, um He aus dem System zu entfernen. Anschließend wurde der Katalysator auf 700 °C (Aufheizrate 2 °C min⁻¹) in einem 5 %H₂/Ar-Strom (50 ml min⁻¹) aufgeheizt. Der H₂-Verbrauch wurde durch Analyse des Abgases mit einem WLD gemessen. Das TPR-Profil des Katalysators ist in Abbildung E.1 dargestellt. Es wurde mit TPR-Profilen von Co/Re-Al₂O₃-Katalysatoren in der Literatur verglichen [163, 259]. Das Profil zeigt zwei Peaks. Der erste Peak zwischen 250 °C und 350 °C wird der Reduktion von Co₃O₄ zu Co zugeschrieben. Der nachfolgende zweite Peak repräsentiert die Reduktion von CoO zu elementarem Kobalt. Der Anstieg des H₂-Verbrauchs bei Temperaturen über 600 °C könnte auf die Reduktion von Co-Spezies, die eine starke Wechselwirkung mit dem Träger eingegangen sind, oder auf Spinellbildung von Al₂O₃ zurückgeführt werden.

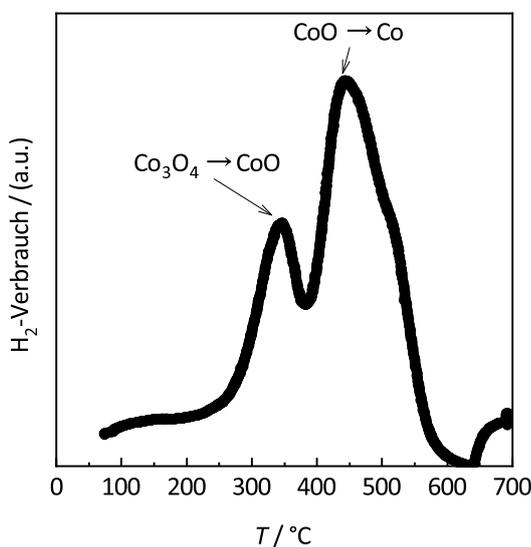


Abb. E.1: H₂-TPR-Profil des FT-Katalysators Co/Re-Al₂O₃.

Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)

NH₃-TPD-Messungen wurden mit einem Quantachrome ChemBET TPR/TPD durchgeführt. Ein U-förmiger Glasrohrreaktor, beheizt durch einen elektrischen Ofen, wurde

mit circa 200 mg FT-Katalysator (Pt-ZSM-5) beladen. Der Katalysator wurde zunächst in einem He-Strom bei 600 °C (Temperaturrampe 20 °C min⁻¹) für 1 h ausgeheizt. Nach dem Abkühlen des Katalysators auf 100 °C wurde NH₃ in den Reaktor geleitet. Der Adsorptionsprozess fand bei 100 °C für 30 min statt. Anschließend wurde der Reaktor auf 50 °C abgekühlt und mit He für 1 h gespült, um das gasförmige sowie physisorbierte NH₃ zu entfernen. Während der TPD-Messung wurde der Katalysator auf 600 °C (Aufheizrate 10 °C min⁻¹) in einem He-Strom (50 ml min⁻¹) aufgeheizt. Die NH₃-Desorption wurde durch Analyse des Abgases mit einem WLD gemessen. Das TPD-Profil des Katalysators ist in Abbildung E.2 dargestellt. Die Interpretation des TPD-Profiles erfolgte mit Hilfe von TPD-Profilen vergleichbarer Katalysatoren in der Literatur [121]. Das Profil zeigt zwei Desorptionspeaks. Der Peak zentriert bei der niedrigeren Temperatur von 200 °C wird den mittelgradig sauren Zentren des Zeolithen zugeordnet. Der Peak zentriert bei der höheren Temperatur von 500 °C wird den stark sauren Zentren zugeordnet. Die Höhe der Peaks ist dabei ein Maß für die Anzahl der sauren Zentren einer Stärke. Bei der Reaktionstemperatur des HC-Katalysators von maximal 255 °C spielen vor allem die mittelgradig sauren Zentren eine Rolle beim Cracken und Isomerisieren der Kohlenwasserstoffe.

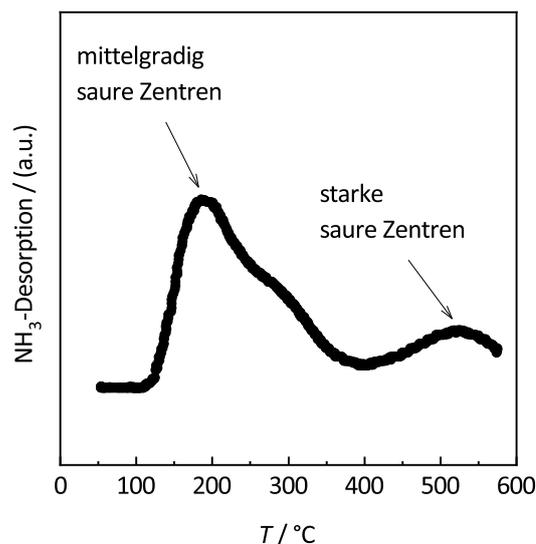


Abb. E.2: NH₃-TPD-Profil des HC-Katalysators Pt-ZSM-5.

Statische Lichtstreuung (SLS, englisch: static light scattering)

Die Partikelgrößenverteilung der Katalysatoren der Siebfraction 50-100 μm wurde durch SLS in Wasser mit einem Coulter LS 230 bestimmt. Für den Brechungsindex von Al₂O₃ und H-ZSM-5 wurde dabei der Wert 1,7 bzw. 1,5 angenommen. In Abbildung E.3 ist die volumen- bzw. massenbezogene Dichte- und Summenverteilung des FT-Katalysators (Co/Re-Al₂O₃) und des HC-Katalysators (Pt-ZSM-5) gezeigt. Es sind jeweils Messungen dreier Stichproben aus einer Katalysatorcharge dargestellt. Es ist ersichtlich, dass alle Katalysatorpartikel kleiner als 200 μm sind. Allerdings war die Trennkurve des Siebpro-

zesses nicht scharf und es liegen auch kleinere und größere Partikel vor. Knapp 50 wt% der Partikel liegen im Bereich von 50-100 μm .

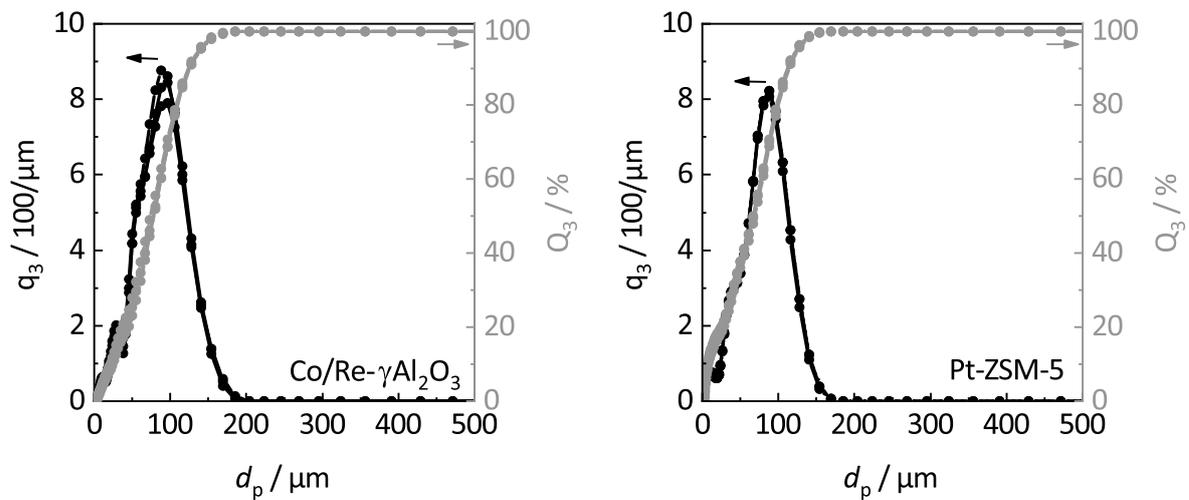


Abb. E.3: Volumen- bzw. massenbezogene Dichte- und Summenverteilung von jeweils drei Stichproben des FT-Katalysators (Co/Re-Al₂O₃) und des HC-Katalysators (Pt-ZSM-5) aus der Siebfraktion 50-100 μm einer Katalysatorcharge. Partikelverteilungen wurden mittels SLS bestimmt.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Mittels einer TGA-Analyse wurde überprüft, ob sich das bei der Herstellung der Siebdruckpaste verwendete Suspensionsmittel (Decoflux WB 110) und der Binder (2-Hydroxyethylcellulose) während der Kalzinierung bei 450 °C zersetzen. Für die TGA-Analyse wurde eine Siebdruckpaste aus 15 wt% Al₂O₃, 0,1 wt% 2-Hydroxyethylcellulose und 84,9 wt% Decoflux WB 110 verwendet. Die TGA-Messung (TGA 209, Netzsch) wurde am Institut für technische Chemie (ITC) des KIT durchgeführt. Die Probe wurde unter Luft auf 700 °C (10 °C min⁻¹) aufgeheizt mit einer Haltezeit von 2 h bei 450 °C (Kalzinierungstemperatur). Dabei wurde der Massenverlust der Probe gemessen. In Abbildung E.4 ist der absolute und differentielle Verlauf der Probenmasse über der Temperatur aufgetragen. Die Massenverluste der Probe bei den verschiedenen Temperaturen können den Komponenten der Siebdruckpaste zugeordnet werden. Der Anteil an Bronopol in der Siebdruckpaste ist jedoch so gering, dass kein Massenverlust beobachtet werden konnte. Die Restmasse von 16% entspricht circa dem Massenanteil von Al₂O₃ in der Siebdruckpaste. Folglich ist eine Kalzinierungstemperatur von 450 °C ausreichend zur vollständigen Zersetzung des Suspensionsmittels und des Binders.

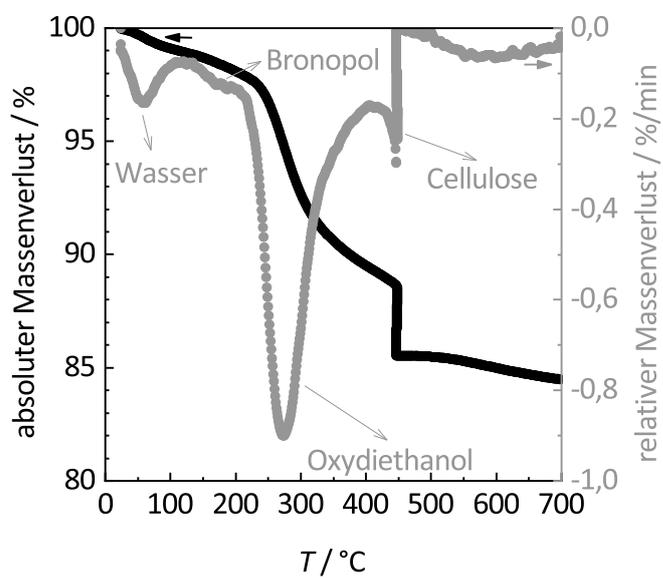


Abb. E.4: Absoluter und differentieller Verlauf der Probenmasse über der Temperatur während der TGA-Analyse der Siebdruckpaste. Die Probe wurde unter Luft auf 700 °C ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) aufgeheizt mit einer Haltezeit von 2 h bei 450 °C. Die Massenverluste können den Hauptkomponenten der Siebdruckpaste zugeordnet werden.

Ein Maß für die Deaktivierung des FT-Katalysators während der Versuchsdauer sind die gemessenen CO-Umsatzgrade des Zentrums. Der Zentrumspunkt jedes Versuchs wurde dreimal wiederholt: zu Beginn (Z1), in der Mitte (Z2) und am Ende (Z3) der Versuchsdauer, siehe Kapitel 3.2.

In Abbildung F.1 links sind die CO-Umsatzgrade der Zentrums über die Versuchsdauer für den FT-Referenzversuch und alle integrierten FT/HC-Versuche dargestellt. Es kann eine Abnahme des CO-Umsatzgrades über die Versuchsdauer von bis zu 9 %-Punkten beobachtet werden. Die Abnahme des CO-Umsatzgrades liegt damit unter 0,3 %-Punkten/Tag. Die Deaktivierung des FT-Katalysators bei den integrierten FT/HC-Versuchen mit hybrider Katalysatoranordnung ist geringer als bei dem FT-Referenzversuch und dem integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung.

Abbildung F.1 rechts zeigt beispielhaft für den FT-Referenzversuch den CO-Umsatzgrad über die Versuchsdauer. Es ist festzustellen, dass die Abnahme des CO-Umsatzgrades über die Zeit bei Versuchspunkten mit hohem CO-Umsatzgrad ($X_{CO} > 30\%$) schneller und damit die Deaktivierung des FT-Katalysators stärker ist. Die Deaktivierung des FT-Katalysators bei hohen CO-Umsatzgraden ist dabei unabhängig davon, ob der hohe CO-Umsatzgrad durch eine hohe Reaktionstemperatur oder eine lange Verweilzeit bedingt ist. Im Einklang mit der Literatur [222–232] kann der aus einem hohen CO-Umsatzgrad resultierende hohe Wasserdampfpartialdruck zu einer Deaktivierung des FT-Katalysators durch Reoxidation des Kobalts führen.

Zusammenfassend zeigt der FT-Katalysator jedoch eine ausreichende Langzeitstabilität. Insbesondere im Vergleich zu anderen Studien ist die viel längere Versuchsdauer und die Tatsache zu berücksichtigen, dass der Katalysator durch zahlreiche Versuchspunkte mit Reaktionsbedingungen bei hohen Temperaturen bzw. hohen CO-Umsatzgraden und folglich hohen H_2O -Partialdrücken gestresst wurde.

Die gemessenen CO-Umsatzgrade wurden korrigiert, um eine Zeitabhängigkeit der berechneten Effekte zu minimieren. Mit Hilfe der gemessenen CO-Umsatzgrade der drei Zentrums über die Versuchsdauer wurde ein exponentieller Abfall des CO-Umsatzgrades über die Zeit angepasst, siehe Gleichung F.1. Der exponentielle Abfall der Katalysatoraktivität über die Zeit ist im Einklang mit anderen experimentellen Studien [227–229, 231]. Die Konstanten a und b sind dabei charakteristische Größen jedes Versuchs, siehe Tabelle F.1.

Die gemessenen CO-Umsatzgrade aller Versuchspunkte 1-16 zum Zeitpunkt t wurden unter Annahme des aus den Zentrums ermittelten exponentiellen Abfalls des CO-Umsatzgrades über die Zeit in einen korrigierten CO-Umsatzgrad zum Zeitpunkt t_0

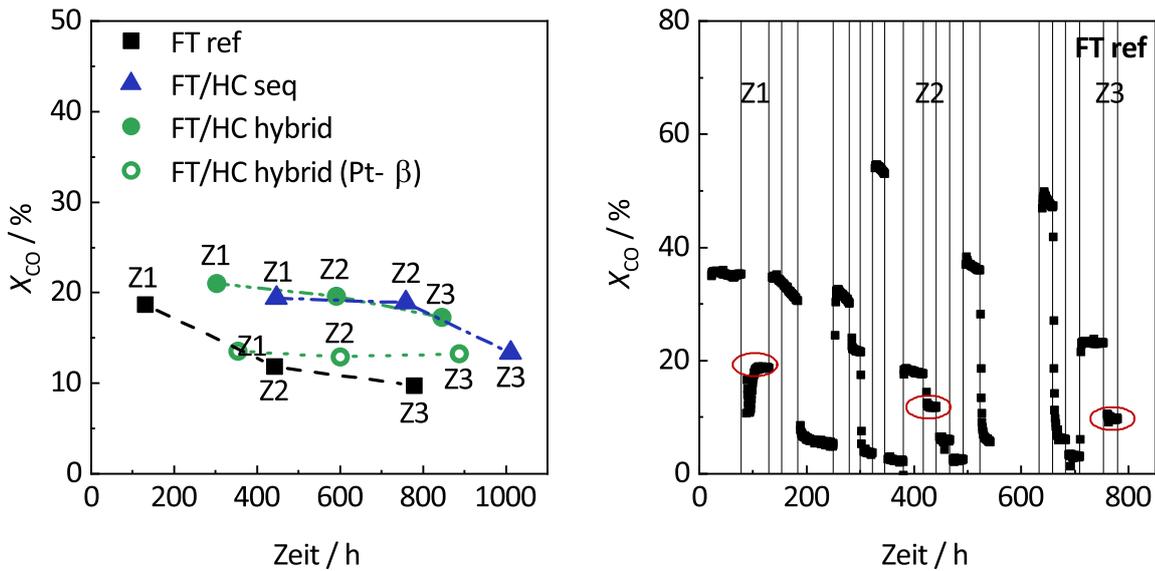


Abb. F.1: Links: Ein Maß für die Deaktivierung des FT-Katalysators während des FT-Referenzversuchs und den integrierten FT/HC-Versuchen sind die CO-Umsatzgrade der Zentrumsunkte (Z1, Z2, Z3). Rechts: CO-Umsatzgrad über die Versuchszeit exemplarisch für den FT-Referenzversuch. Die vertikalen Linien zeigen die Zeitpunkte an, zu denen die Versuchsbedingungen geändert wurden. Die Deaktivierung des FT-Katalysators ist bei Testpunkten mit hohen CO-Umsatzgraden stärker. Zu beachten ist, dass die schnelle Änderung des CO-Umsatzgrades direkt nach der Umstellung der Versuchsbedingungen nicht auf eine Katalysatordeaktivierung zurückzuführen ist, sondern auf den Einfluss der Reaktionsbedingungen auf den CO-Umsatzgrad in Verbindung mit der Trägheit der Versuchsanlage.

umgerechnet. Der Zeitpunkt t_0 wurde dabei als der Zeitpunkt des Zentrumspunkts Z1 (nach der Einlaufphase der Versuche) definiert.

Abbildung F.2 veranschaulicht das Vorgehen zur Korrektur der gemessenen CO-Umsatzgrade. Durch das oben beschriebene Vorgehen zur Korrektur der gemessenen CO-Umsatzgrade wird angenommen, dass der Abfall des CO-Umsatzgrades ausschließlich von der Zeit und nicht von anderen Variablen wie beispielsweise den Reaktionsbedingungen abhängig ist. Dadurch trägt jeder Versuchspunkt gleich viel zur Deaktivierung des Katalysators bei. Eine Reduzierung des Abfalls des CO-Umsatzgrades auf eine Funktion der Zeit ist aufgrund folgender Bedingungen gerechtfertigt. Erstens sind die Versuchspunkte innerhalb eines Versuchs gleichmäßig über den definierten Bereich der angenommenen Einflussgrößen verteilt. Zweitens wurden die Reaktionsbedingungen jedes Versuchspunkts für die gleiche Zeit (≈ 24 h) gehalten. Drittens wurde die Reihenfolge der Versuchspunkte innerhalb eines Versuchs zufällig festgelegt. Die durchschnittliche Deaktivierung über mehrere statistisch verteilte Versuchspunkte sollte also gleich sein. Der maximale Fehler durch diese Vereinfachung wird auf 5 %-Punkte abgeschätzt.

$$X_{\text{CO,korrigiert}} = a \cdot \exp\left(-\frac{t_0}{b}\right) + c \quad \text{mit} \quad c = X_{\text{CO,gemessen}} - a \cdot \exp\left(-\frac{t}{b}\right) \quad (\text{F.1})$$

Tab. F.1: Konstanten a und b des FT-Referenzversuchs sowie der integrierten FT/HC-Versuche zur Korrektur der gemessenen CO-Umsatzgrade nach Gleichung F.1.

	a	b
FT ref	16,07	257,82
FT/HC seq	$-6,47 \cdot 10^{-4}$	-110,48
FT/HC hybrid	-0,72	-427,17
FT/HC hybrid (Pt-beta)	0,94	387,17

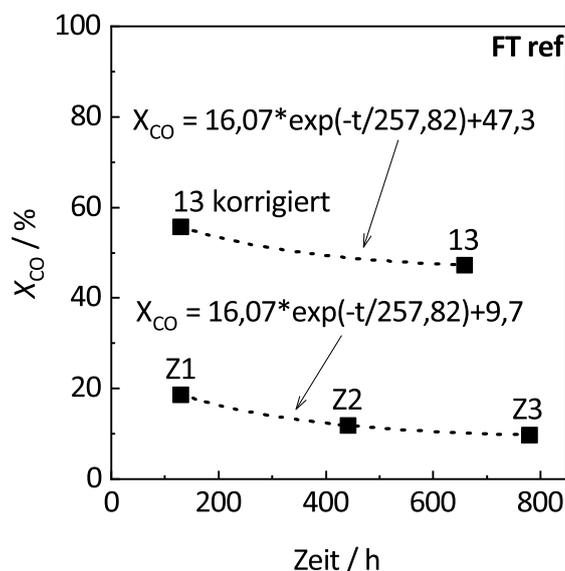


Abb. F.2: Veranschaulichung des Verfahrens zur Korrektur des CO-Umsatzgrades am Beispiel des Testpunkts 13 des FT-Referenzversuchs. Die Deaktivierungsrate des FT-Katalysators, sprich die Abnahme des CO-Umsatzgrades über die Versuchsdauer, wird aus den gemessenen CO-Umsatzgraden der Zentrumsunkte (Z1, Z2, Z3) bestimmt. Der gemessene CO-Umsatzgrad des Testpunkts 13 wird korrigiert, indem der theoretische CO-Umsatzgrad zu Beginn des Versuchs (Zeitpunkt von Z1) berechnet wird.

Die Deaktivierung des HC-Katalysators konnte in den integrierten FT/HC-Versuchen nicht separat von der Deaktivierung des FT-Katalysators untersucht werden. Im Allgemeinen hat die Deaktivierung des FT-Katalysators und die damit verbundene Abnahme des CO-Umsatzgrades bei konstanten Reaktionsbedingungen auch Auswirkungen auf die Selektivitäten der FTS. Dennoch können als Maß für die Deaktivierung des HC-Katalysators während der Versuchsdauer die C_{21+} -Selektivitäten der Zentrumsunkte Z1, Z2 und Z3 herangezogen werden, siehe Abbildung F.3.

Bei allen integrierten FT/HC-Versuchen ergibt sich jeweils kein eindeutiger Trend des Verlaufs der C_{21+} -Selektivitäten der Zentrumsunkte über die Versuchsdauer. Die C_{21+} -Selektivitäten schwanken jeweils in einem Bereich von unter 4 %-Punkten. Es kann kein signifikanter Unterschied zwischen den integrierten FT/HC-Versuchen mit sequentieller und hybrider Katalysatoranordnung sowie verschiedenen HC-Katalysatoren (Pt-ZMS5 oder Pt- β) beobachtet werden. Folglich kann eine angemessene Langzeitstabilität des HC-Katalysators angenommen werden.

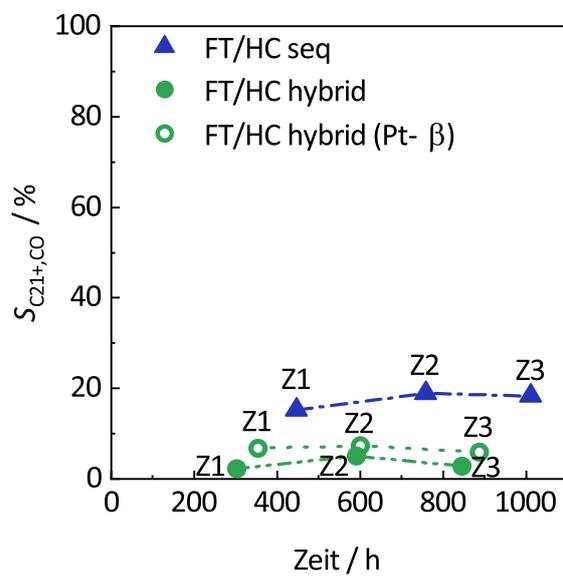


Abb. F.3: Ein Maß für die Deaktivierung des HC-Katalysators während den integrierten FT/HC-Versuchen sind die C₂₁₊-Selektivitäten der Zentrumspunkte (Z1, Z2, Z3).

Vergleich verschiedener HC-Katalysatoren

In einer Vorstudie zur Auswahl eines geeigneten HC-Katalysators für die integrierten FT/HC-Versuche wurde der in Kapitel 4 ausführlich behandelte Pt-ZSM-5-Katalysator mit einem Pt- β -Katalysator (0,5 wt% Platin, SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis von 38:1) verglichen. Die Herstellung des Pt- β -Katalysators erfolgte analog zur Herstellung des Pt-ZSM-5-Katalysators, siehe Kapitel 4. Der Aufbau der Laboranlage und des Reaktors, die Versuchsdurchführung und -auswertung sind in Kapitel 3 beschrieben. Die Versuche wurden anhand eines statistischen Versuchsplans durchgeführt, siehe Tabelle 3.2. Die beiden Katalysatoren wurden im Mikrofestbettreaktor in einem integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung miteinander verglichen.

Beim Einsatz des Pt- β -Katalysators zeigt der integrierte FT/HC-Versuch eine deutlich geringere Selektivität zur Zielkohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀. Diese ist sogar geringer als beim FT-Referenzversuch. Die Selektivität zu Kohlenwasserstoffen der Fraktion C₂₁₊ ist kleiner als beim FT-Referenzversuch, aber höher als beim integrierten FT/HC-Versuch mit Pt-ZSM-5 als Katalysator. Die Selektivität zu Kohlenwasserstoffen der Fraktion C₁-C₉ ist deutlich größer im Vergleich zum integrierten FT/HC-Versuch mit Pt-ZSM-5-Katalysator und auch zum FT-Referenzversuch.

Durch das Entstehen vieler kurzkettiger Kohlenwasserstoffe beim Cracken ist die Volumenkontraktion beim integrierten FT/HC-Versuch mit Pt- β als Katalysator im Vergleich zum FT-Referenzversuch geringer, was eine Abnahme der tatsächlichen Verweilzeit zur Folge hat. Dies könnte den verringerten CO-Umsatzgrad im Vergleich zu den anderen beiden Versuchen erklären.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass der Pt- β -Katalysator für die Produktion von Mitteldestillaten als Substituent für Dieselkraftstoff bei den getesteten Reaktionsbedingungen nicht geeignet ist. Zu viele Kohlenwasserstoffe der Zielkohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ werden in kürzerkettige Kohlenwasserstoffe gecrackt. Dies könnte zum einen auf ein unausgewogenes Verhältnis der Hydrierfähigkeit zur Säurestärke des Pt- β Katalysator hinweisen, wodurch sekundäres Cracken gefördert wird. Zum anderen könnte dies auf die durch die größeren Poren (12-Ring) des Pt- β Katalysators im Vergleich zum Pt-ZSM5 Katalysator geänderte Formselektivität hinweisen, wodurch vermehrt iso-Alkane in die Poren des Katalysators diffundieren konnten und dort gecrackt werden. Iso-Alkane werden leichter gecrackt als n-Alkane.

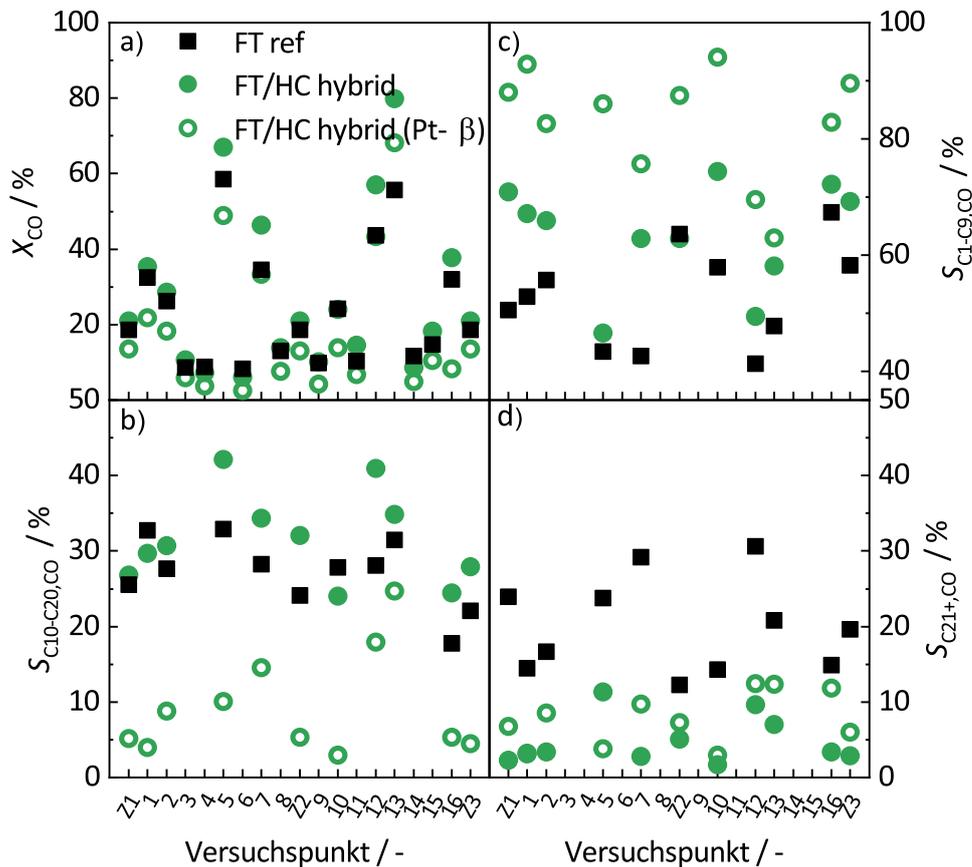


Abb. G.1: Vergleich der integrierten FT/HC-Versuche mit hybrider Katalysatoranordnung im Mikrofestbettreaktor unter Verwendung von Pt-ZSM-5 und Pt- β als HC-Katalysator. Aufgetragen sind der CO-Umsatzgrad (a) sowie die Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe der Fraktionen C₁-C₉ (c), C₁₀-C₂₀ (b) und C₂₁₊ (d) für den FT-Referenzversuch und die integrierten FT/HC-Versuche. Die Selektivitäten sind für die Versuchspunkte bei hohen Temperaturen (240 °C und 255 °C) dargestellt. Für die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuchspunkte 1-16 und Z1, Z2, Z3 siehe Tabellen 3.2 und 3.1.

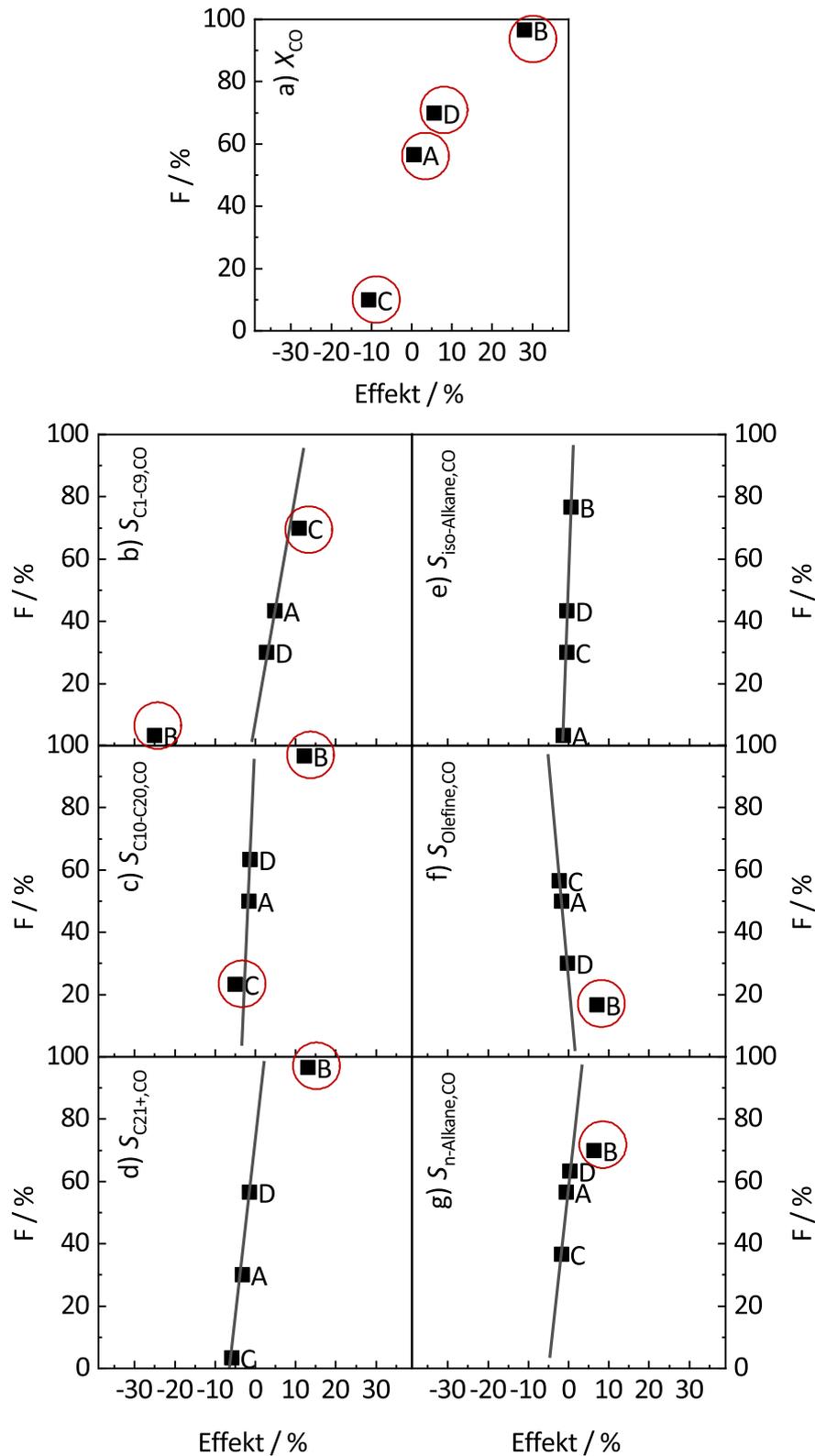


Abb. G.2: Effekte des Drucks (A), der Temperatur (B), der WHSV (C) und des H_2/CO -Verhältnisses (D) auf den CO-Umsatzgrad (a), die Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe der Fraktionen C_1-C_9 (b), $C_{10}-C_{20}$ (c) und C_{21+} (d) sowie die Selektivitäten der iso-Alkane (e), Olefine (f) und n-Alkane (g) für den FT-Referenzversuch im Mikrofestbettreaktor aufgetragen im Wahrscheinlichkeitsnetz. Die als signifikant bewerteten Effekte sind mit einem roten Kreis markiert. Für die Beschreibung der Auswertungsmethode mit Wahrscheinlichkeitsnetz siehe Kapitel 3.4.

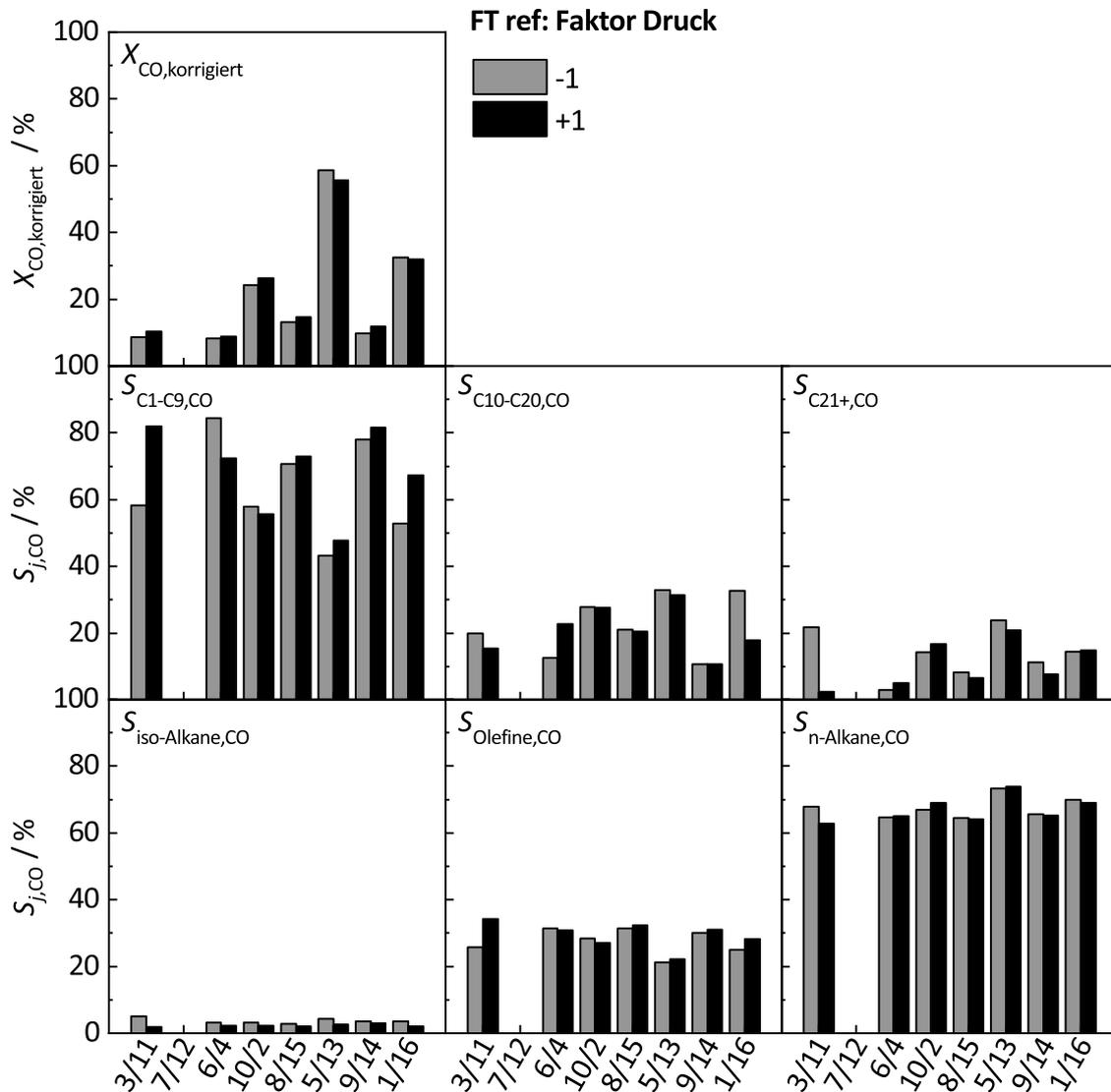


Abb. G.3: Korrigierter CO-Umsatzgrad, Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe der Fraktionen C₁-C₉, C₁₀-C₂₀ und C₂₁₊ sowie Selektivitäten der iso-Alkane, Olefine und n-Alkane für die Versuchspunkte 1-16 des FT-Referenzversuchs im Mikrofestbettreaktor. Die Versuchspunkte sind nach den Versuchspaaren des Drucks gruppiert. Das ausgelassene Versuchspaar 7/12 wurde bei der Berechnung der Effekte nicht berücksichtigt aufgrund von technischen Störungen bei der Versuchsdurchführung. Für die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuchspunkte siehe Tabellen 3.2 und 3.1. Für die Korrektur des CO-Umsatzgrades siehe Anhang F.

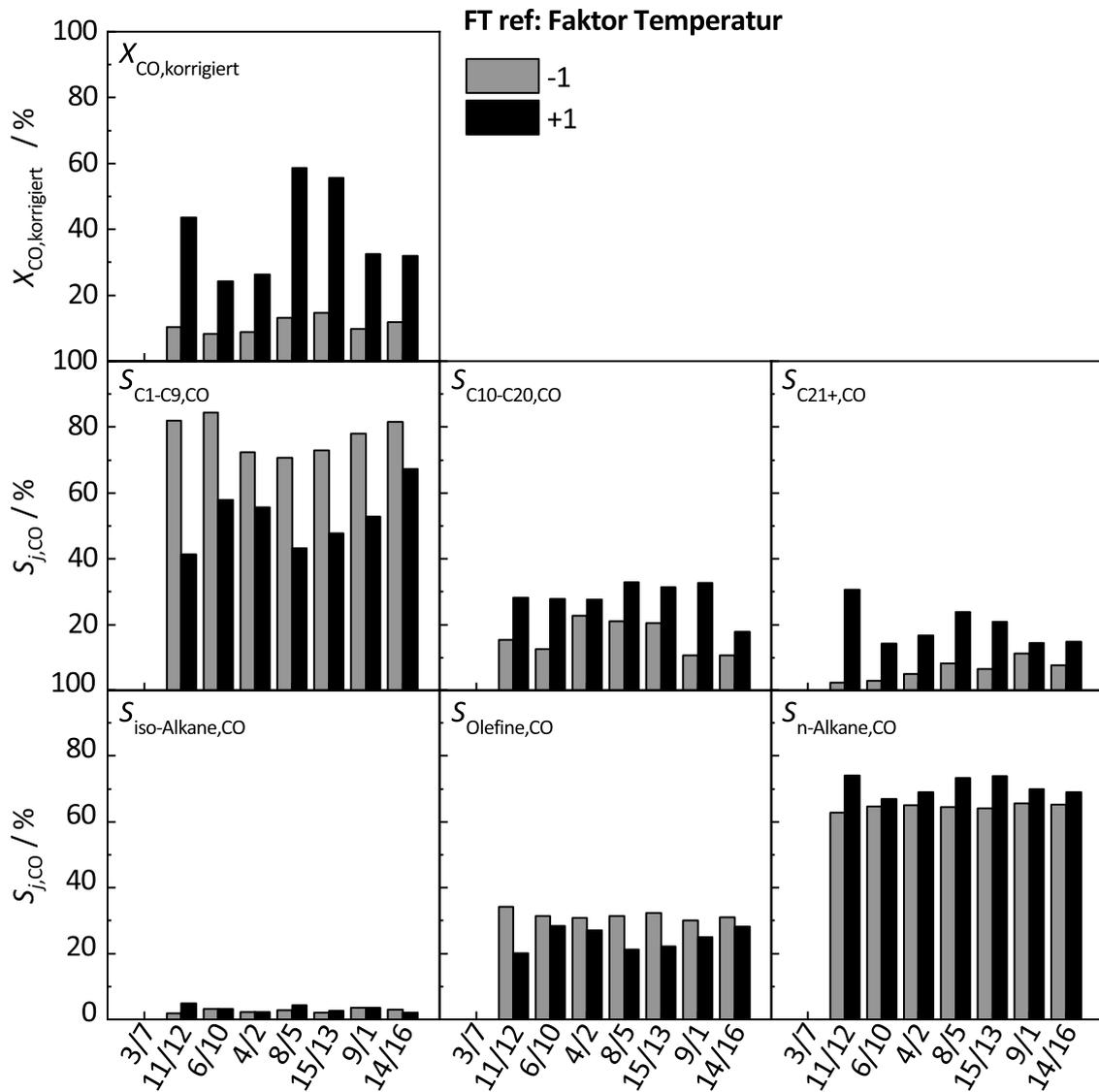


Abb. G.4: Korrigierter CO-Umsatzgrad, Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe der Fraktionen C₁-C₉, C₁₀-C₂₀ und C₂₁+ sowie Selektivitäten der iso-Alkane, Olefine und n-Alkane für die Versuchspunkte 1-16 des FT-Referenzversuchs im Mikrofestbettreaktor. Die Versuchspunkte sind nach den Versuchspaaren der Temperatur gruppiert. Das ausgelassene Versuchspaar 3/7 wurde bei der Berechnung der Effekte nicht berücksichtigt aufgrund von technischen Störungen bei der Versuchsdurchführung. Für die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuchspunkte siehe Tabellen 3.2 und 3.1. Für die Korrektur des CO-Umsatzgrades siehe Anhang F.

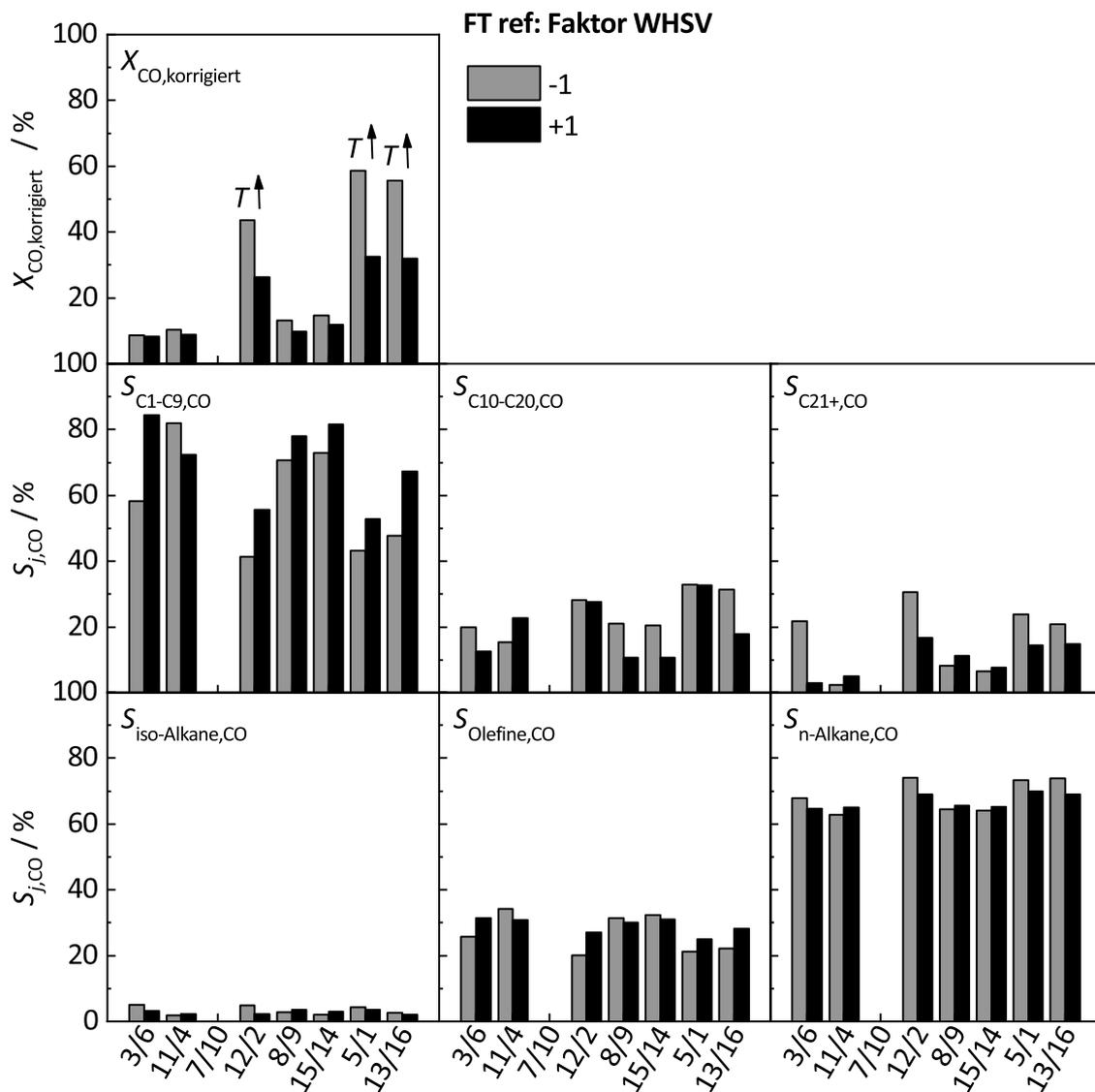


Abb. G.5: Korrigierter CO-Umsatzgrad, Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe der Fraktionen C₁-C₉, C₁₀-C₂₀ und C₂₁₊ sowie Selektivitäten der iso-Alkane, Olefine und n-Alkane für die Versuchspunkte 1-16 des FT-Referenzversuchs im Mikrofestbettreaktor. Die Versuchspunkte sind nach den Versuchspaaren der WHSV gruppiert. Das ausgelassene Versuchspaar 7/10 wurde bei der Berechnung der Effekte nicht berücksichtigt aufgrund von technischen Störungen bei der Versuchsdurchführung. Für die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuchspunkte siehe Tabellen 3.2 und 3.1. Für die Korrektur des CO-Umsatzgrades siehe Anhang F.

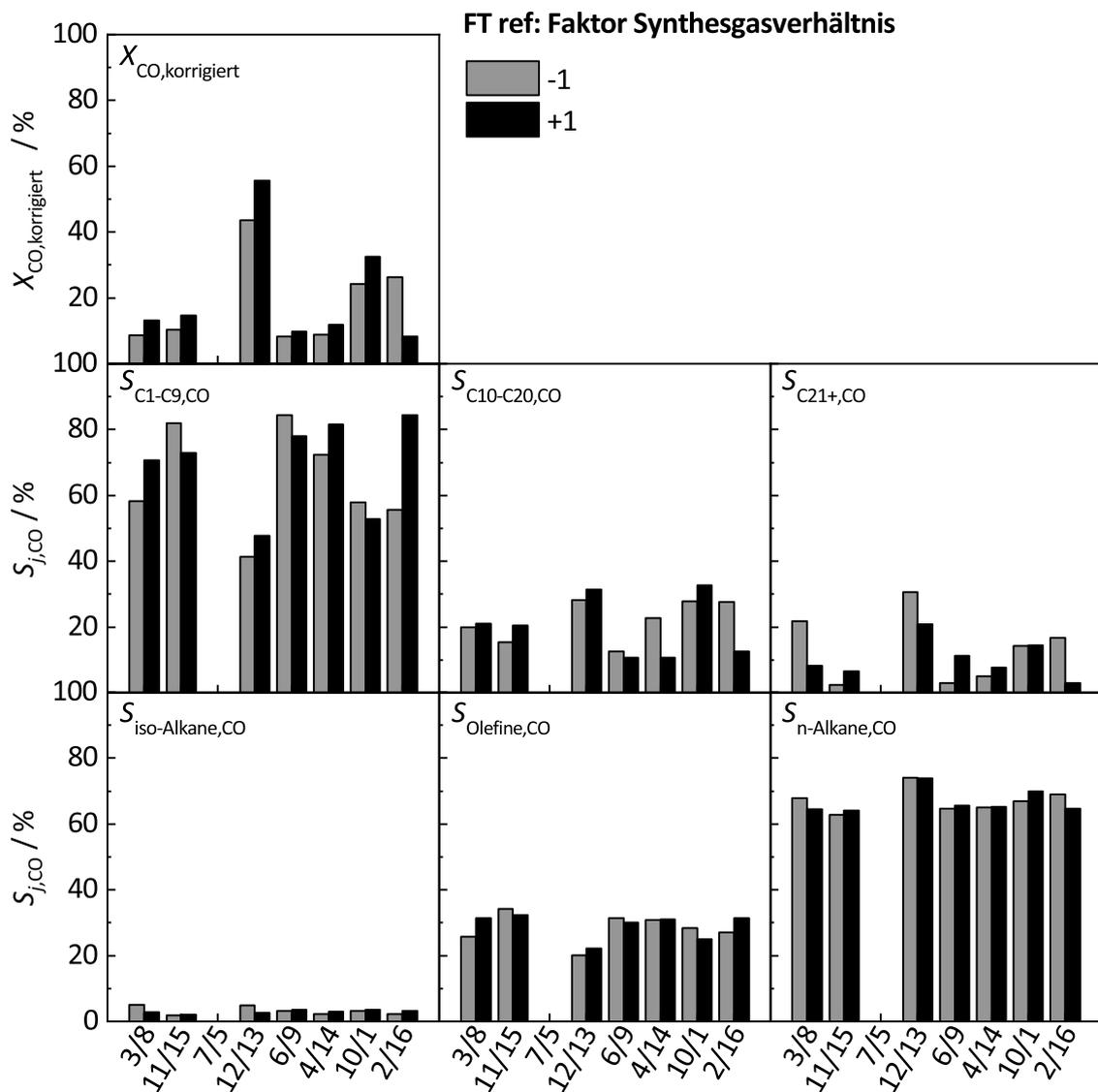


Abb. G.6: Korrigierter CO-Umsatzgrad, Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe der Fraktionen C₁-C₉, C₁₀-C₂₀ und C₂₁₊ sowie Selektivitäten der iso-Alkane, Olefine und n-Alkane für die Versuchspunkte 1-16 des FT-Referenzversuchs im Mikrofestbettreaktor. Die Versuchspunkte sind nach den Versuchspaaren des H₂/CO-Verhältnisses gruppiert. Das ausgelassene Versuchspaar 7/5 wurde bei der Berechnung der Effekte nicht berücksichtigt aufgrund von technischen Störungen bei der Versuchsdurchführung. Für die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuchspunkte siehe Tabellen 3.2 und 3.1. Für die Korrektur des CO-Umsatzgrades siehe Anhang F.

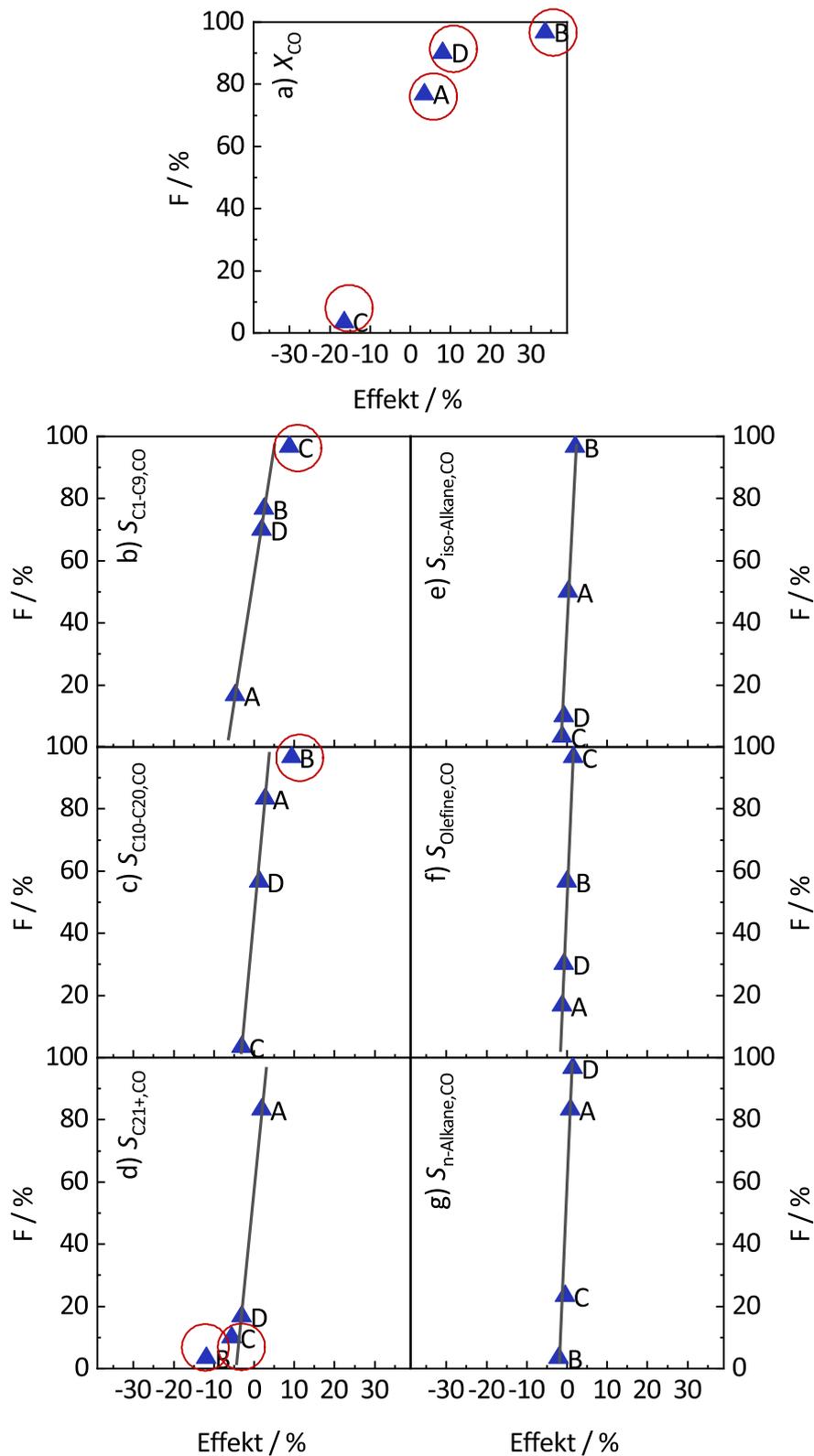


Abb. G.7: Effekte des Drucks (A), der Temperatur (B), der WHSV (C) und des H_2/CO -Verhältnisses (D) auf den CO-Umsatzgrad (a), die Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe der Fraktionen C_1-C_9 (b), $C_{10-C_{20}}$ (c) und C_{21+} (d) sowie die Selektivitäten der iso-Alkane (e), Olefine (f) und n-Alkane (g) für den integrierten FT/HC-Versuch mit sequentieller Katalysatoranordnung im Mikrofestbettreaktor aufgetragen im Wahrscheinlichkeitsnetz. Die als signifikant bewerteten Effekte sind mit einem roten Kreis markiert. Für die Beschreibung der Auswertungsmethode mit Wahrscheinlichkeitsnetz siehe Kapitel 3.4.

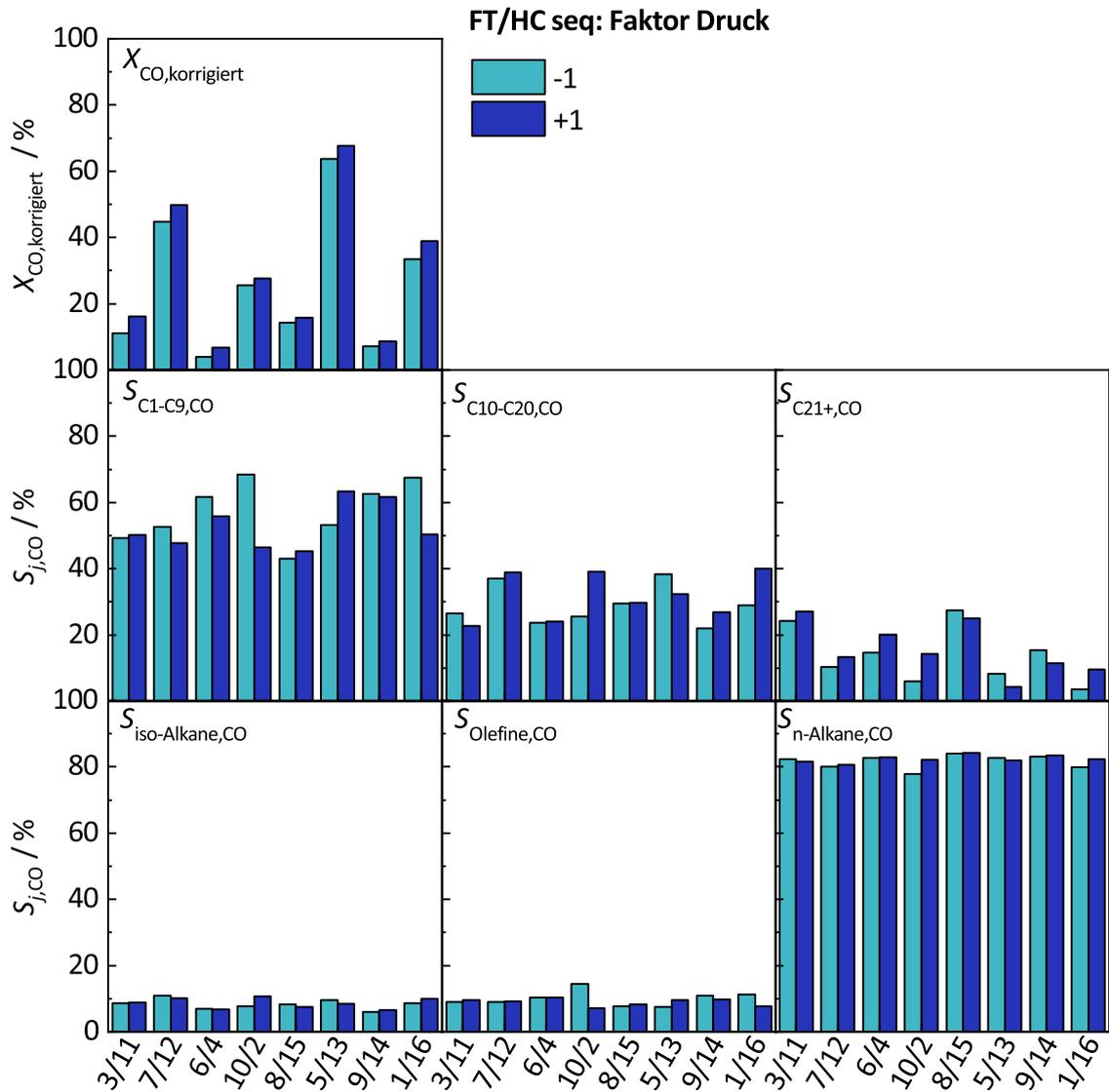


Abb. G.8: Korrigierter CO-Umsatzgrad, Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe der Fraktionen C₁-C₉, C₁₀-C₂₀ und C₂₁+ sowie Selektivitäten der iso-Alkane, Olefine und n-Alkane für die Versuchspunkte 1-16 des integrierten FT/HC-Versuchs mit sequentieller Anordnung im Mikrofestbettreaktor. Die Versuchspunkte sind nach den Versuchspaaren des Drucks gruppiert. Für die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuchspunkte siehe Tabellen 3.2 und 3.1. Für die Korrektur des CO-Umsatzgrades siehe Anhang F.

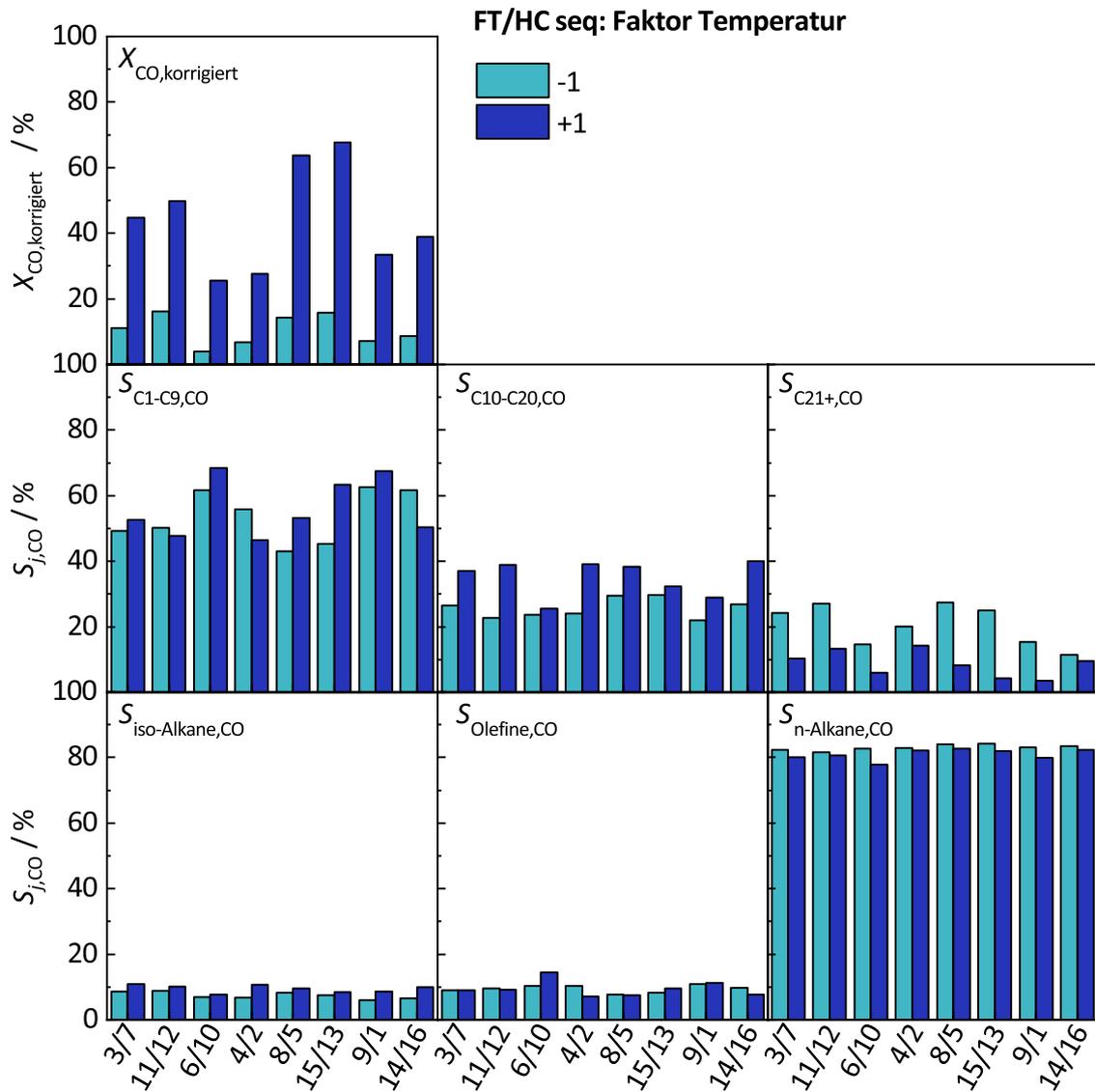


Abb. G.9: Korrigierter CO-Umsatzgrad, Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe der Fraktionen C₁-C₉, C₁₀-C₂₀ und C₂₁₊ sowie Selektivitäten der iso-Alkane, Olefine und n-Alkane für die Versuchspunkte 1-16 des integrierten FT/HC-Versuchs mit sequentieller Anordnung im Mikrofestbettreaktor. Die Versuchspunkte sind nach den Versuchspaaren der Temperatur gruppiert. Für die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuchspunkte siehe Tabellen 3.2 und 3.1. Für die Korrektur des CO-Umsatzgrades siehe Anhang F.

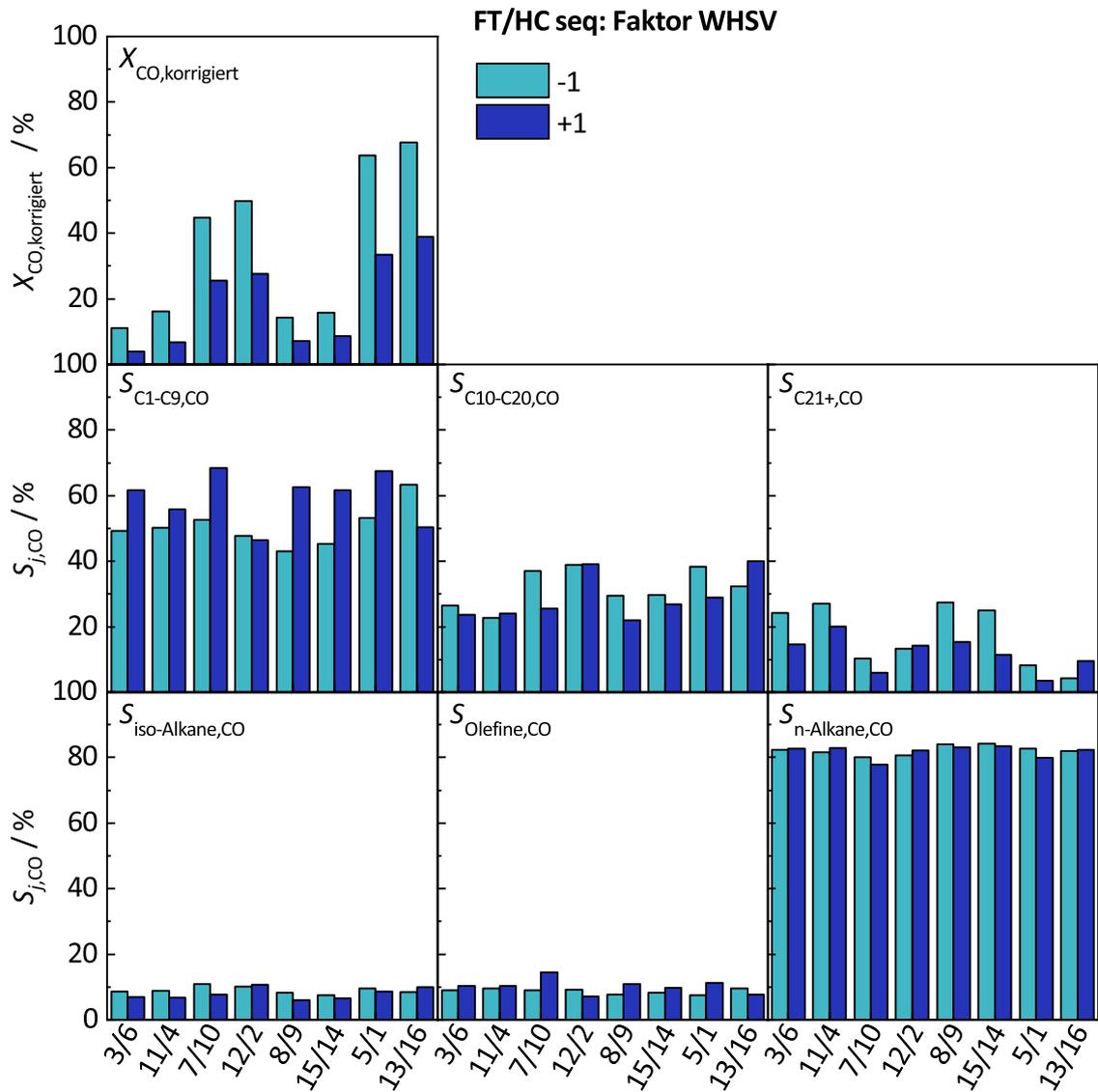


Abb. G.10: Korrigierter CO-Umsatzgrad, Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe der Fraktionen C_1-C_9 , $C_{10}-C_{20}$ und C_{21+} sowie Selektivitäten der iso-Alkane, Olefine und n-Alkane für die Versuchspunkte 1-16 des integrierten FT/HC-Versuchs mit sequentieller Anordnung im Mikrofestbettreaktor. Die Versuchspunkte sind nach den Versuchspaaren der WHSV gruppiert. Für die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuchspunkte siehe Tabellen 3.2 und 3.1. Für die Korrektur des CO-Umsatzgrades siehe Anhang F.

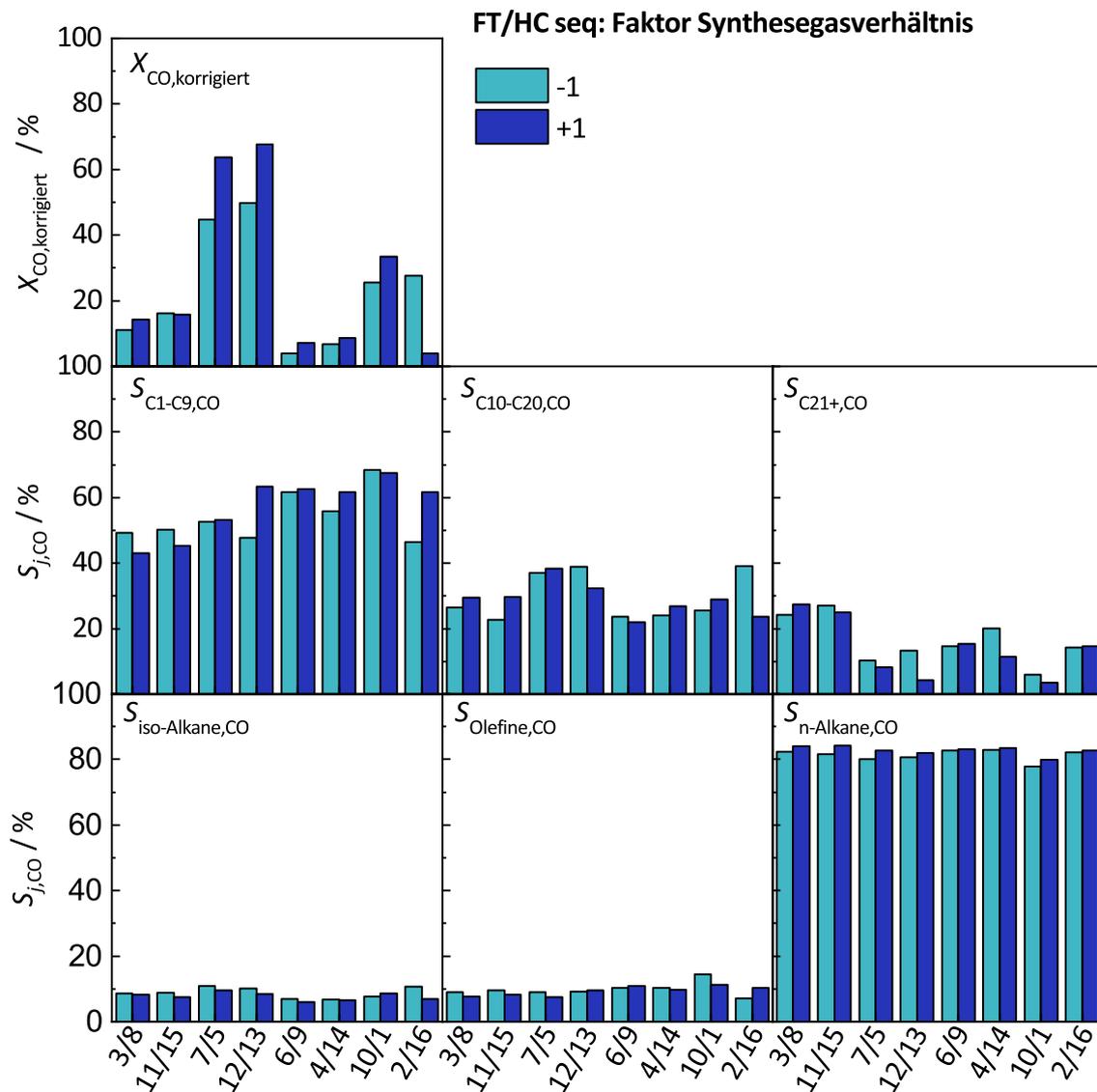


Abb. G.11: Korrigierter CO-Umsatzgrad, Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe der Fraktionen C_1-C_9 , $C_{10-C_{20}}$ und C_{21+} sowie Selektivitäten der iso-Alkane, Olefine und n-Alkane für die Versuchspunkte 1-16 des integrierten FT/HC-Versuchs mit sequentieller Anordnung im Mikrofestbettreaktor. Die Versuchspunkte sind nach den Versuchspaaren des H_2/CO -Verhältnisses gruppiert. Für die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuchspunkte siehe Tabellen 3.2 und 3.1. Für die Korrektur des CO-Umsatzgrades siehe Anhang F.

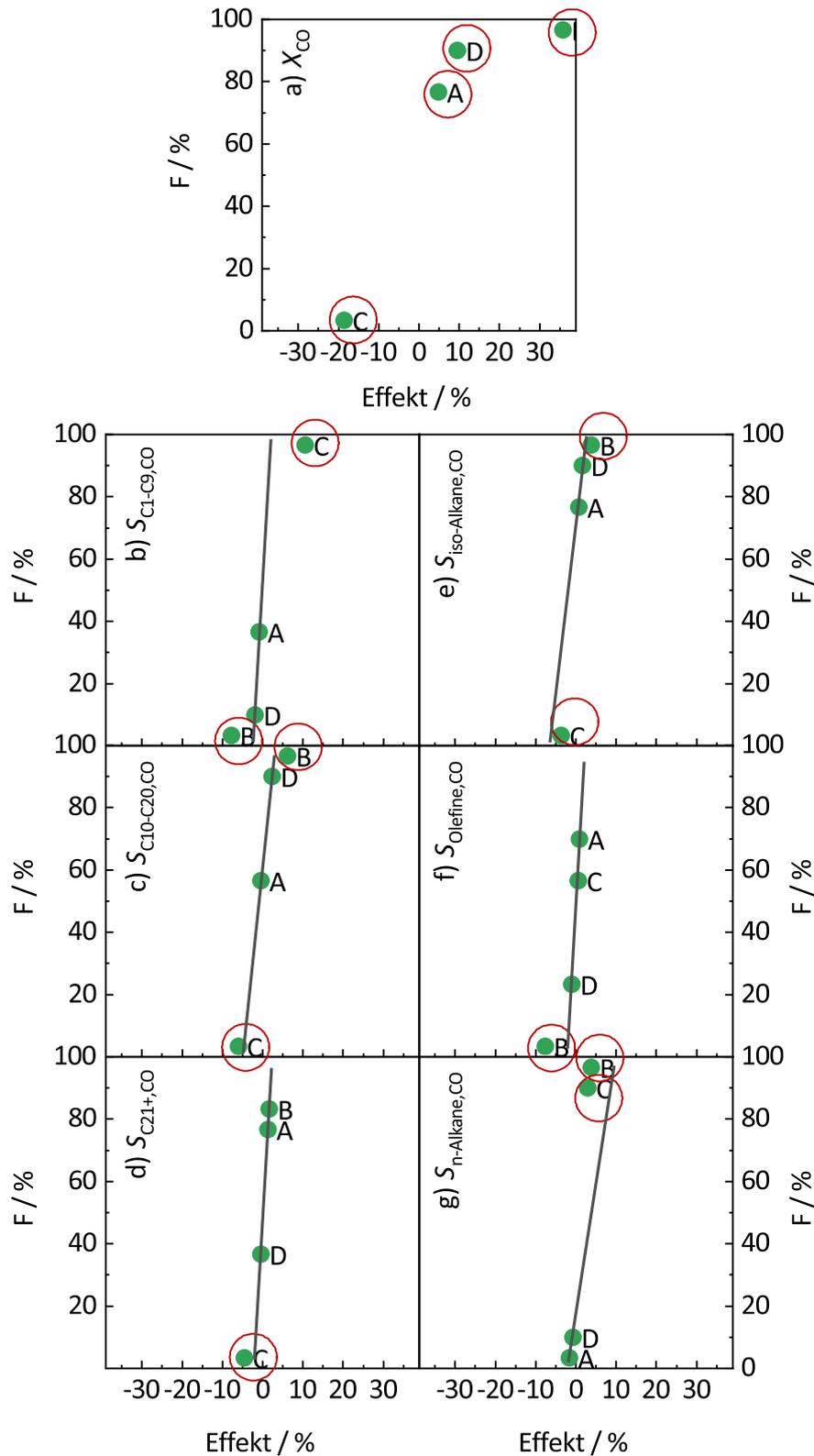


Abb. G.12: Effekte des Drucks (A), der Temperatur (B), der WHSV (C) und des H_2/CO -Verhältnisses (D) auf den CO-Umsatzgrad (a), die Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe der Fraktionen C_1-C_9 (b), $C_{10}-C_{20}$ (c) und C_{21+} (d) sowie die Selektivitäten der iso-Alkane (e), Olefine (f) und n-Alkane (g) für den integrierten FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung im Mikrofestbettreaktor aufgetragen im Wahrscheinlichkeitsnetz. Die als signifikant bewerteten Effekte sind mit einem roten Kreis markiert. Für die Beschreibung der Auswertungsmethode mit Wahrscheinlichkeitsnetz siehe Kapitel 3.4.

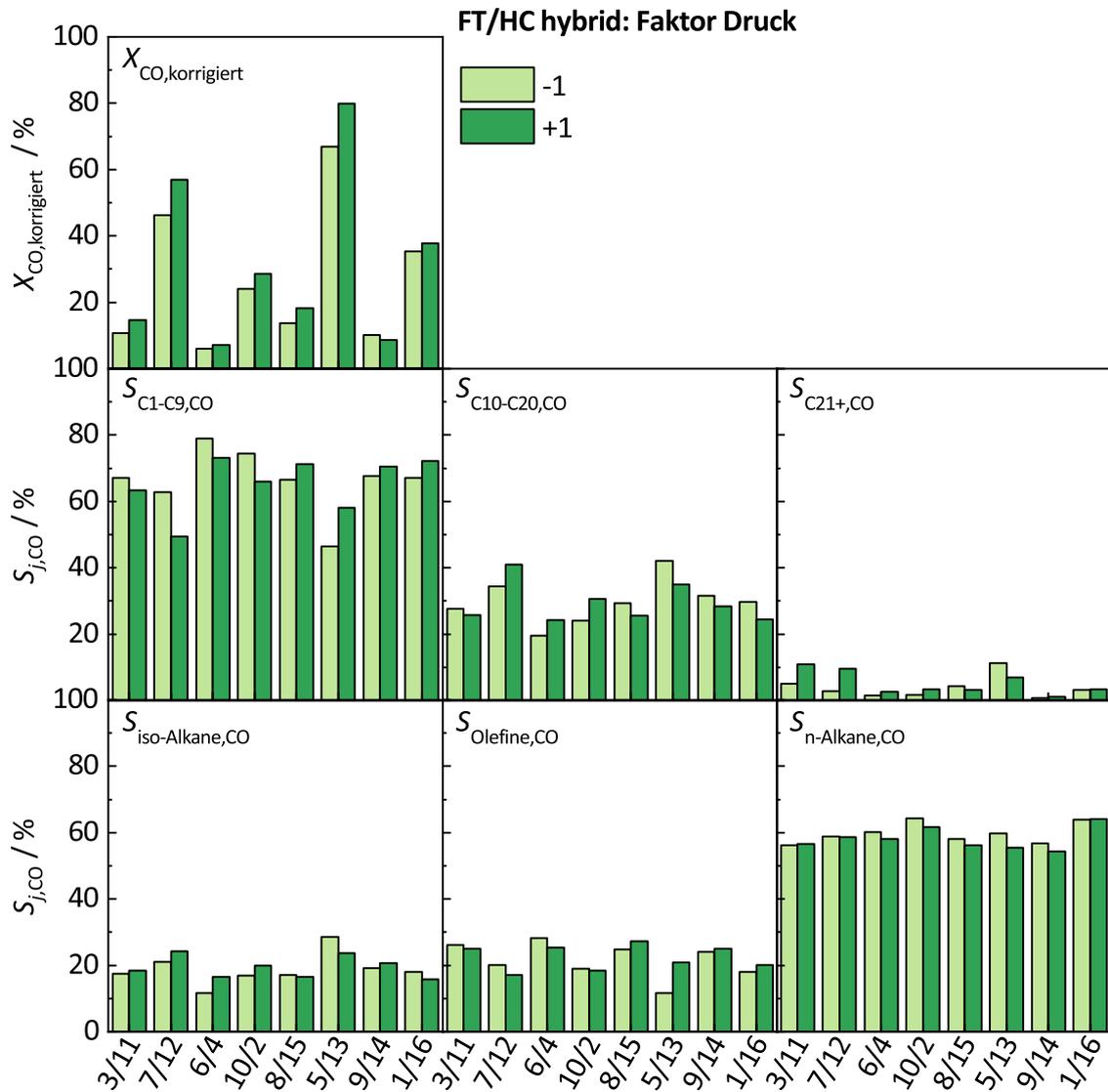


Abb. G.13: Korrigierter CO-Umsatzgrad, Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe der Fraktionen C_1-C_9 , $C_{10}-C_{20}$ und C_{21+} sowie Selektivitäten der iso-Alkane, Olefine und n-Alkane für die Versuchspunkte 1-16 des integrierten FT/HC-Versuchs mit hybrider Anordnung im Mikrofestbettreaktor. Die Versuchspunkte sind nach den Versuchspaaren des Drucks gruppiert. Für die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuchspunkte siehe Tabellen 3.2 und 3.1. Für die Korrektur des CO-Umsatzgrades siehe Anhang F.

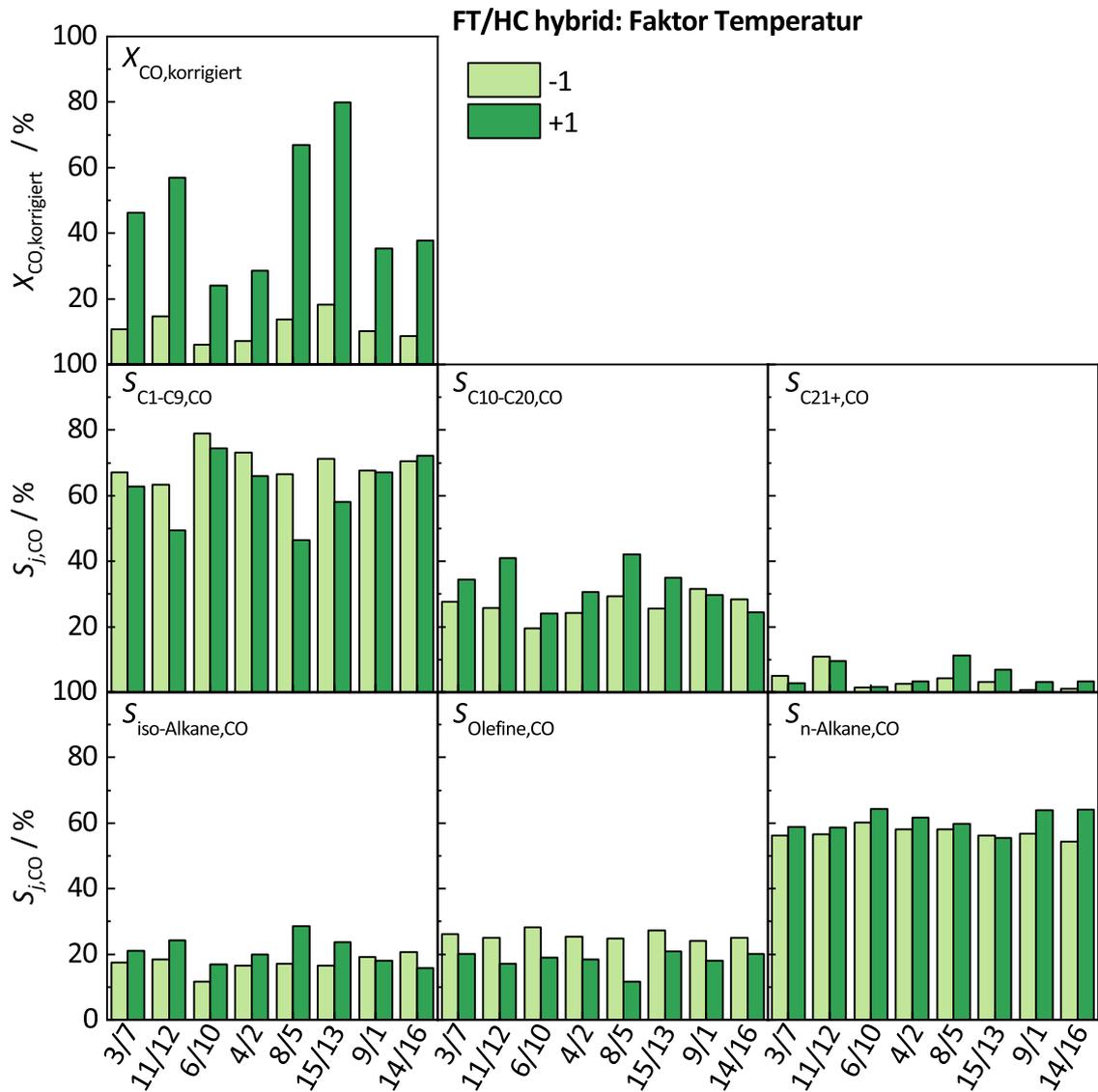


Abb. G.14: Korrigierter CO-Umsatzgrad, Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe der Fraktionen C_1-C_9 , $C_{10}-C_{20}$ und C_{21+} sowie Selektivitäten der iso-Alkane, Olefine und n-Alkane für die Versuchspunkte 1-16 des integrierten FT/HC-Versuchs mit hybrider Anordnung im Mikrofestbettreaktor. Die Versuchspunkte sind nach den Versuchspaaren der Temperatur gruppiert. Für die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuchspunkte siehe Tabellen 3.2 und 3.1. Für die Korrektur des CO-Umsatzgrades siehe Anhang F.

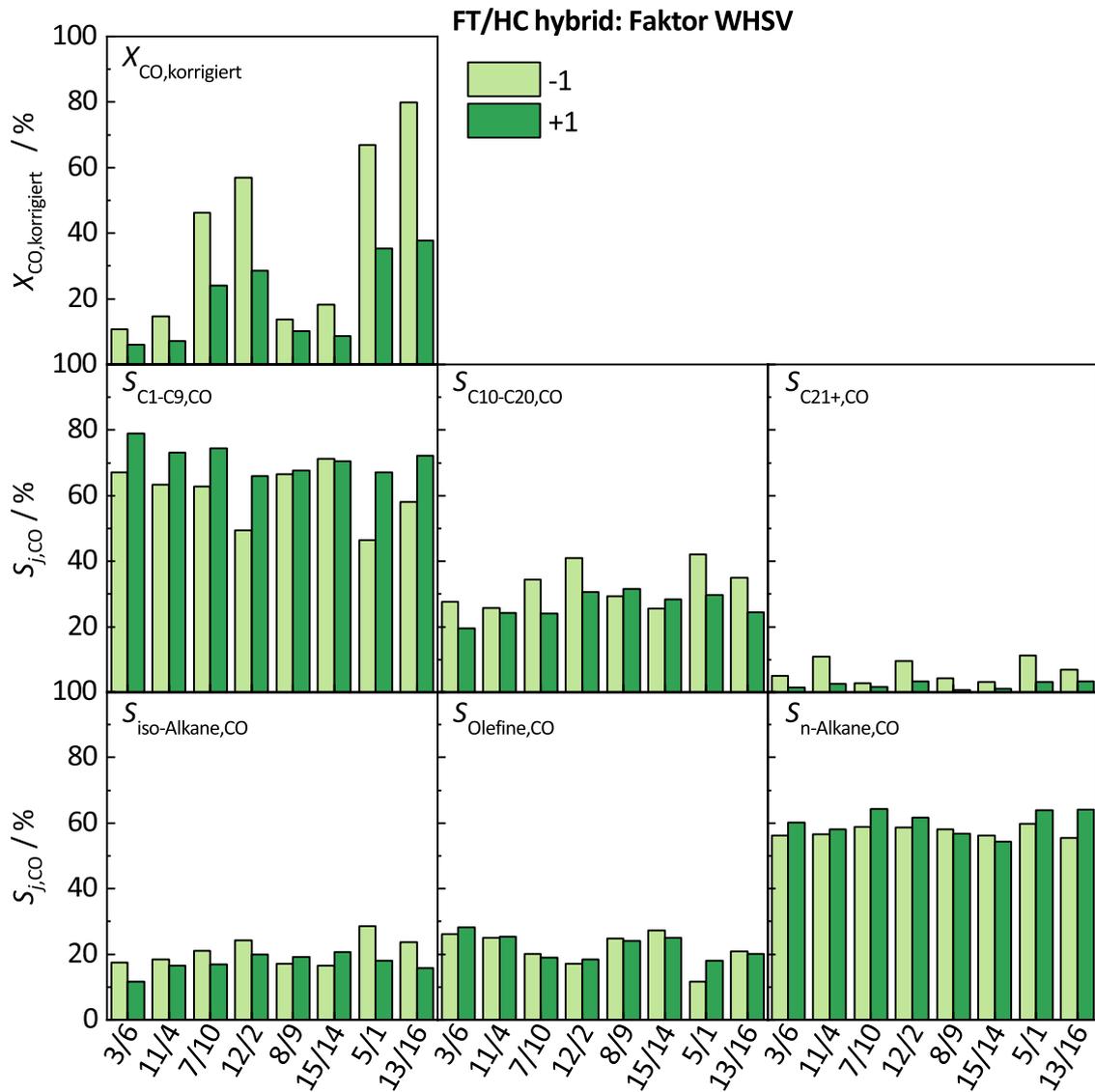


Abb. G.15: Korrigierter CO-Umsatzgrad, Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe der Fraktionen C_1-C_9 , $C_{10}-C_{20}$ und C_{21+} sowie Selektivitäten der iso-Alkane, Olefine und n-Alkane für die Versuchspunkte 1-16 des integrierten FT/HC-Versuchs mit hybrider Anordnung im Mikrofestbettreaktor. Die Versuchspunkte sind nach den Versuchspaaren der WHSV gruppiert. Für die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuchspunkte siehe Tabellen 3.2 und 3.1. Für die Korrektur des CO-Umsatzgrades siehe Anhang F.

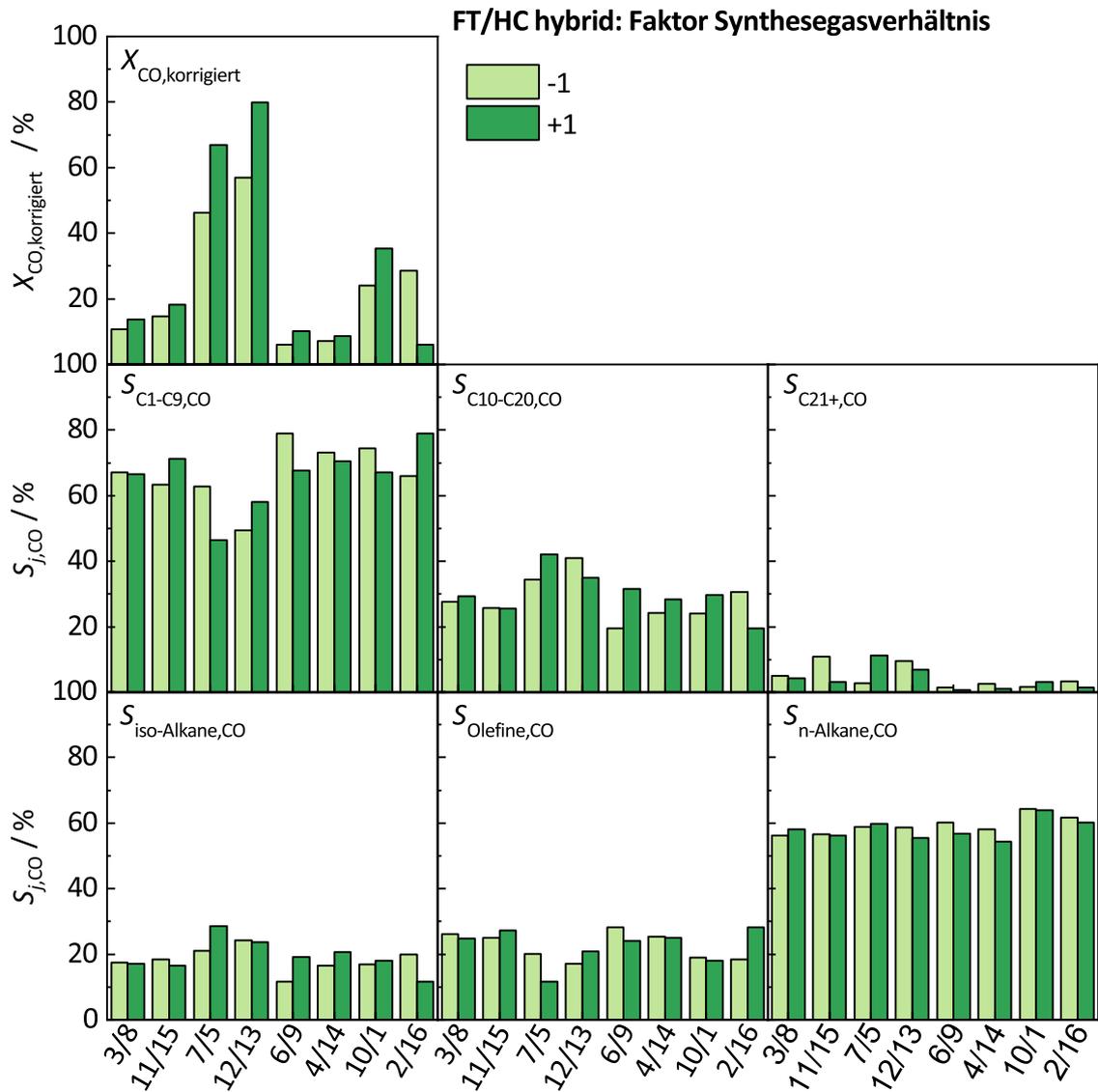


Abb. G.16: Korrigierter CO-Umsatzgrad, Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe der Fraktionen C_1-C_9 , $C_{10}-C_{20}$ und C_{21+} sowie Selektivitäten der iso-Alkane, Olefine und n-Alkane für die Versuchspunkte 1-16 des integrierten FT/HC-Versuchs mit hybrider Anordnung im Mikrofestbettreaktor. Die Versuchspunkte sind nach den Versuchspaaren des H_2/CO -Verhältnisses gruppiert. Für die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuchspunkte siehe Tabellen 3.2 und 3.1. Für die Korrektur des CO-Umsatzgrades siehe Anhang F.

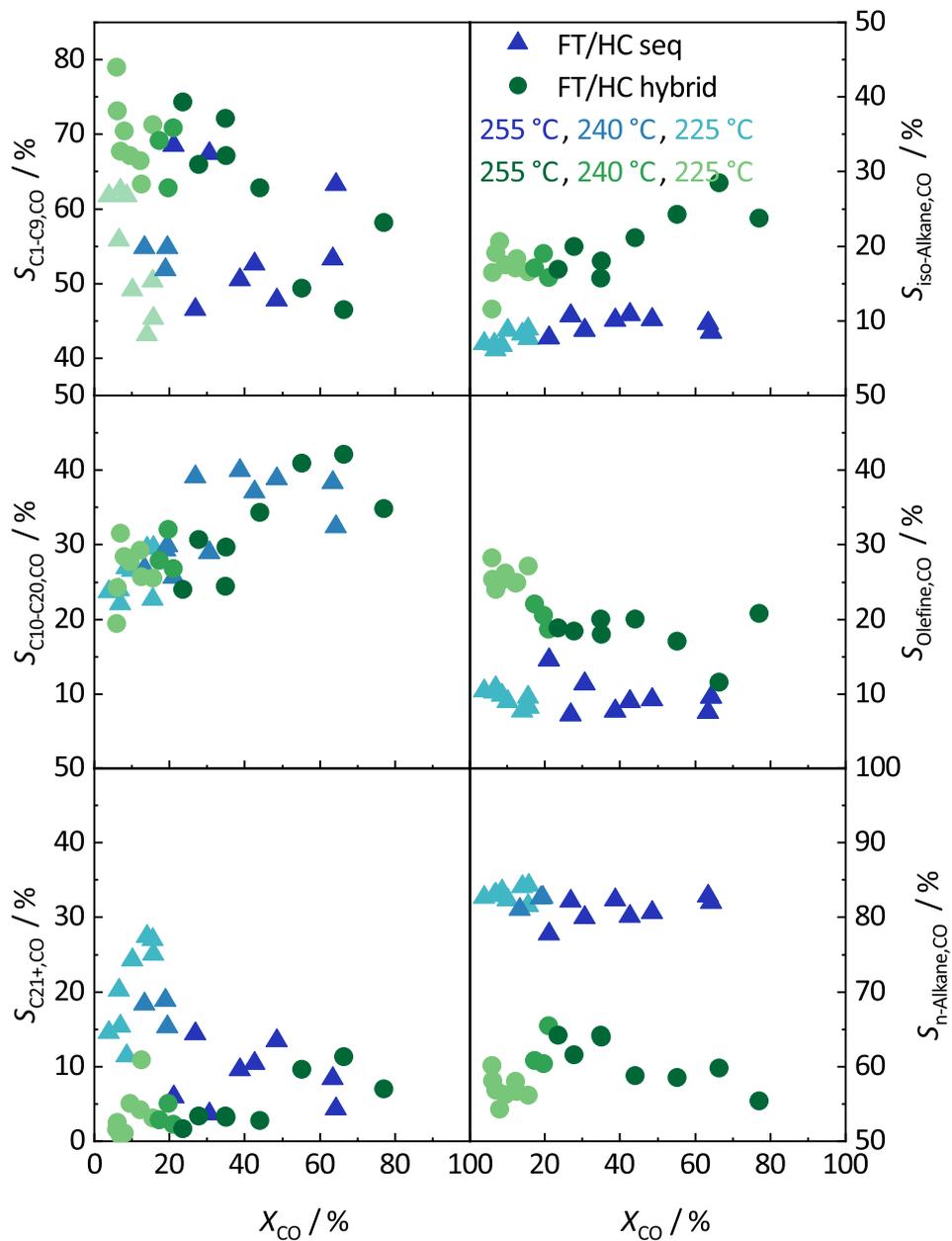


Abb. G.17: Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe der Fraktionen C₁-C₉, C₁₀-C₂₀ und C₂₁₊ sowie Selektivitäten der iso-Alkane, Olefine und n-Alkane über dem CO-Umsatzgrad für die integrierten FT/HC-Versuche. Die Selektivitäten sind über dem gemessenen (nicht korrigierten) CO-Umsatzgrad aufgetragen.

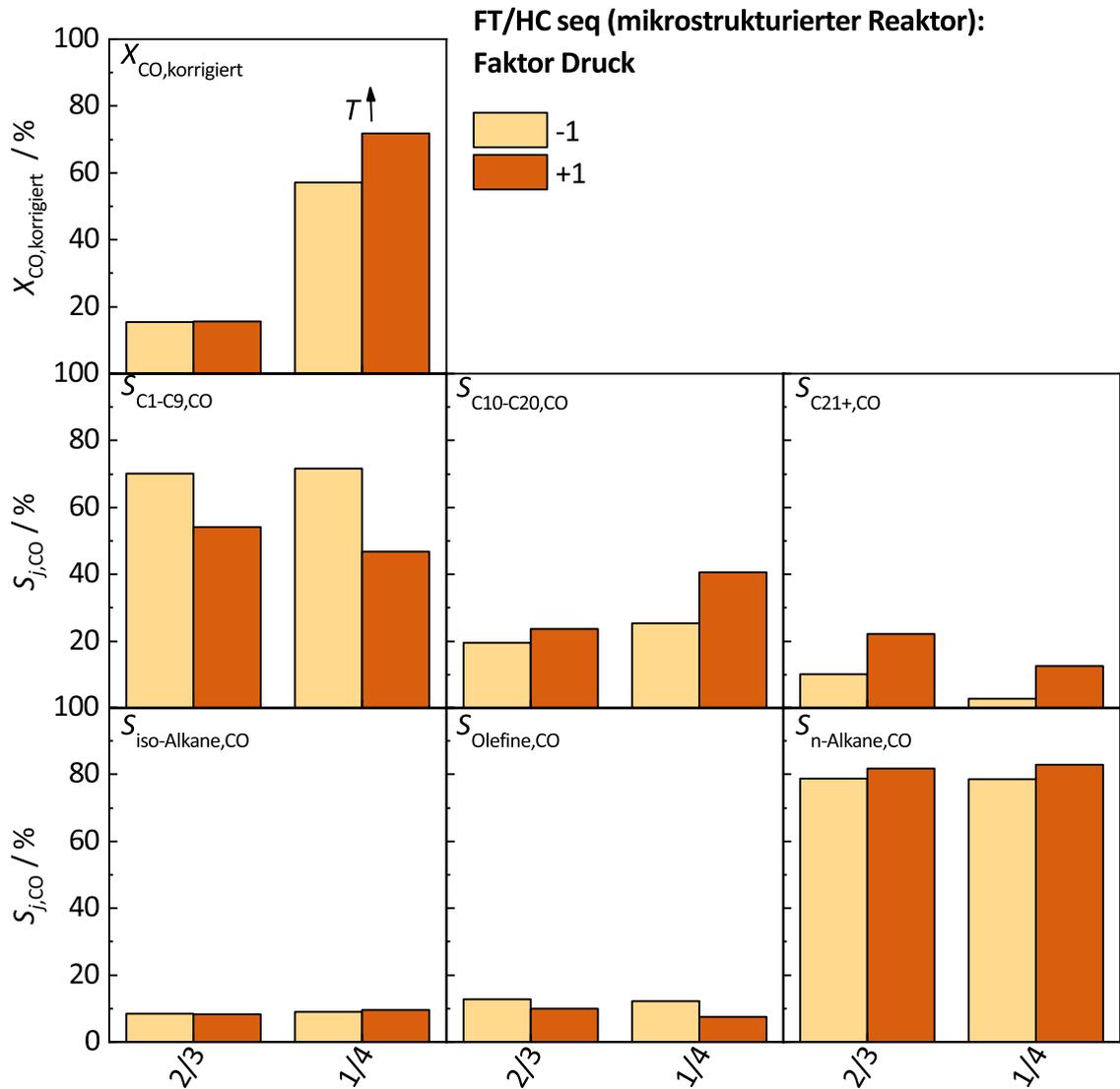


Abb. G.18: Korrigierter CO-Umsatzgrad, Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe der Fraktionen C₁-C₉, C₁₀-C₂₀ und C₂₁₊ sowie Selektivitäten der iso-Alkane, Olefine und n-Alkane für die Versuchspunkte 1-4 des integrierten FT/HC-Versuchs mit sequentieller Anordnung im mikrostrukturierten Reaktor. Die Versuchspunkte sind nach den Versuchspaaren des Drucks gruppiert. Für die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuchspunkte siehe Tabellen 3.3 und 3.1. Für die Korrektur des CO-Umsatzgrades siehe Anhang F.

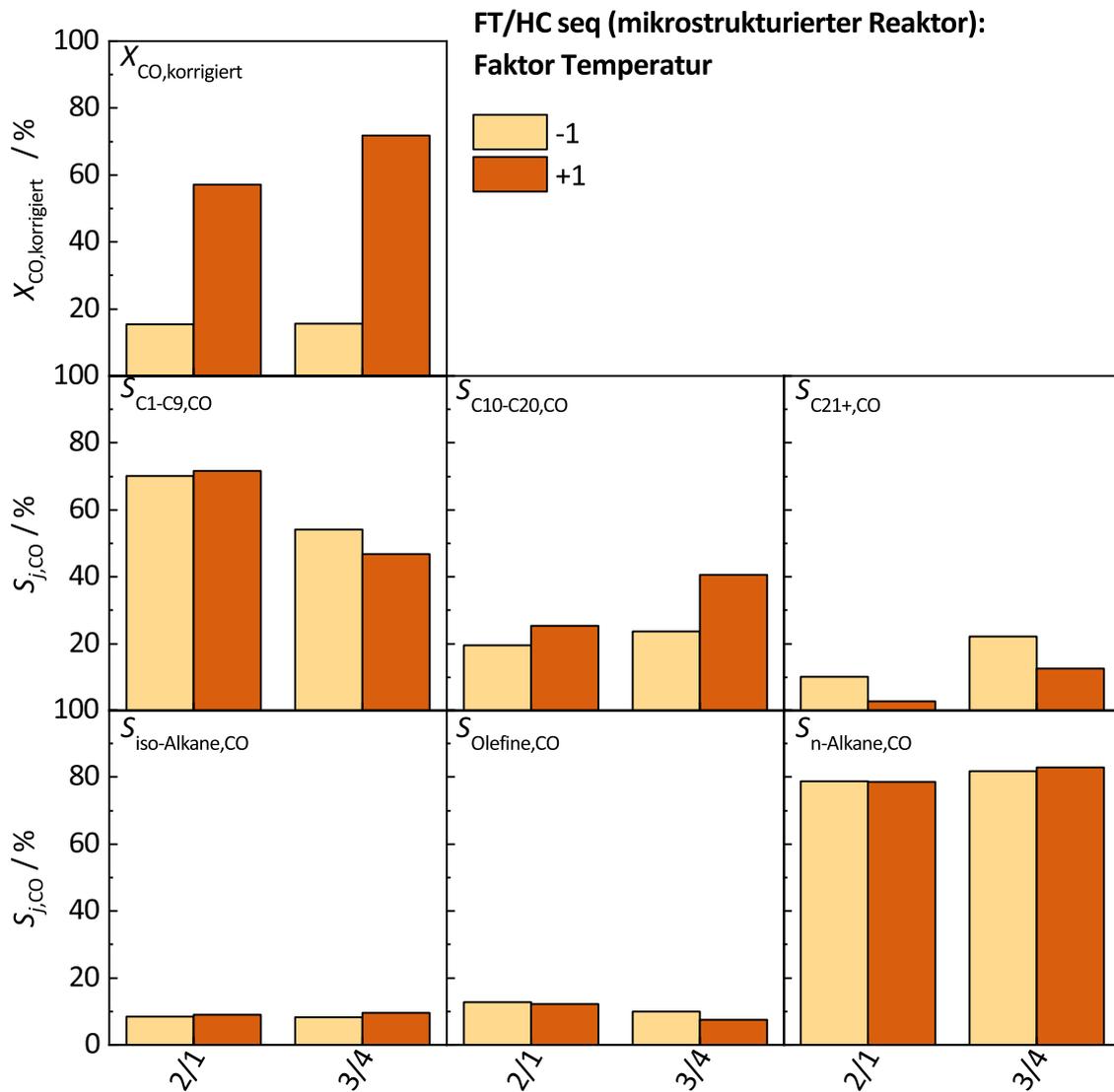


Abb. G.19: Korrigierter CO-Umsatzgrad, Selektivitäten der Kohlenwasserstoffe der Fraktionen C_1-C_9 , $C_{10}-C_{20}$ und C_{21+} sowie Selektivitäten der iso-Alkane, Olefine und n-Alkane für die Versuchspunkte 1-4 des integrierten FT/HC-Versuchs mit sequentieller Anordnung im mikrostrukturierten Reaktor. Die Versuchspunkte sind nach den Versuchspaaren der Temperatur gruppiert. Für die Reaktionsbedingungen der einzelnen Versuchspunkte siehe Tabellen 3.3 und 3.1. Für die Korrektur des CO-Umsatzgrades siehe Anhang F.

Abschätzung der Stofftransportkriterien für den Mikrofestbettreaktor

H.1 Abschätzung der internen Stofftransportlimitierungen

Ob interne Stofftransportlimitierungen innerhalb des Katalysatorpartikels bei der FTS bei den untersuchten Reaktionsbedingungen limitierend gewesen sein können, wurde anhand des Weisz Moduls [186, 260, 261] abgeschätzt, siehe Gleichung H.1.

$$\Psi = \left(\frac{n+1}{2} \right) \frac{R_{i,\text{beobachtet}} \cdot \rho_{\text{roh,kat}} \cdot \left(\frac{d_{\text{Partikel}}}{6} \right)^2}{D_{i,\text{eff}} \cdot c_{i,\text{ein}}} \quad (\text{H.1})$$

Es wurde angenommen, dass die Poren des porösen Katalysatorpartikels vollständig mit den bei Reaktionsbedingungen flüssig vorliegenden Kohlenwasserstoffen gefüllt sind. Die Eigenschaften der Flüssigphase als Gemisch aus langkettigen Kohlenwasserstoffen wurden mit den Eigenschaften des reinen n-Alkans C₃₀ angenähert. Die Löslichkeit der Komponente i in der Flüssigphase und damit die Eingangskonzentration wurde über den Henry-Koeffizienten berechnet. Der Diffusionskoeffizient der Komponente i in der Flüssigphase wurde mit der Korrelation nach Wilke-Chang [186] berechnet, siehe Gleichung H.2. Der Assoziationsparameter wurde dabei für unpolare organische Lösungsmittel auf 1 gesetzt. Der effektive Diffusionskoeffizient der Komponente i im porösen Katalysatorpartikel ergab sich aus dem Diffusionskoeffizienten in der Flüssigphase sowie der Porosität und Tortuosität des Katalysatorpartikels nach Gleichung H.3 [186]. Die Tortuosität des Katalysators konnte dabei aus der Porosität des Katalysators nach der Korrelation von Froment und Bischoff [186] mit $\tau = 1/\epsilon$ abgeschätzt werden. Die Knudsendiffusion war vernachlässigbar, da die mittlere freie Weglänge der Gase in der Flüssigphase in jedem Fall kleiner ist als die Abmessung der Poren. Die scheinbare Rohdichte des Katalysators wurde aus der Reindichte über den Zusammenhang $\rho_{\text{roh,kat}} = \rho_{\text{kat}} \cdot (1 - \epsilon)$ abgeschätzt.

$$D_{i,\text{fl}} = 5,88 \cdot 10^{-17} \frac{T \cdot \sqrt{M_{\text{fl}}}}{\eta_{\text{fl}} \cdot \left(\frac{1}{\bar{\rho}_{\text{NS},i}} \right)^{0,6}} \quad (\text{H.2})$$

$$D_{i,\text{eff}} = D_{i,\text{fl}} \cdot \frac{\epsilon_{\text{kat}}}{\tau_{\text{kat}}} \quad (\text{H.3})$$

Es wurde eine „worst case“-Abschätzung vorgenommen, das heißt, das größtmögliche Weisz Modul bei der FTS unter den untersuchten Reaktionsbedingungen berechnet. Da die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur stärker zunimmt als die effektive Diffusion der Edukte in den Katalysatorporen, wurde das Weisz Modul bei der höchsten untersuchten Temperatur von 255 °C ermittelt. Dieses beträgt für CO 0,14 und für H₂ 0,12, siehe Tabelle H.1.

Für den Ausschluss interner Stofftransportlimitierungen sollte das Weisz Modul nach [261] kleiner als 0,15 und nach [260] sogar kleiner als 0,08 sein. Beide Kriterien werden hier erfüllt. Demnach können starke interne Stofftransportlimitierungen ausgeschlossen werden.

Tab. H.1: Berechnung des Weisz Moduls für CO und H₂ für den FT-Referenzversuch im Mikrofestbettreaktor.

	CO	H ₂
$\frac{1}{\bar{\rho}_{NS,i}} / \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	35,313E-6 ¹	28,453E-6 ¹
$n / -$	1	0,5
$R_{i,\text{beobachtet}} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}$	0,031 ²	0,063 ²
$c_{i,\text{ein,gas}} / \text{mol m}^{-3}$	213,50 ³	430,17 ³
$H_{i,C30} / \text{bar bei } 255 \text{ }^\circ\text{C}$	318,85 ⁴	378,85 ⁴
$c_{i,\text{ein}} / \text{mol m}^{-3}$	47,4 ³	79,2 ³
$M_{C30} / \text{kg mol}^{-1}$	423E-3	423E-3
$\eta_{C30} / \text{Pa s bei } 255 \text{ }^\circ\text{C}$	501E-6 ⁵	501E-6 ⁵
$d_{\text{Partikel}} / \text{m}$	100E-6	100E-6
$\rho_{\text{kat}} / \text{kg m}^{-3}$	3659 ⁶	3659 ⁶
$\epsilon_{\text{kat}} / -$	0,5 ⁷	0,5 ⁷
$\rho_{\text{roh,kat}} / \text{kg m}^{-3}$	1830	1830
$D_{i,C30} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	18,92E-9	21,54E-9
$D_{i,\text{eff}} / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	4,73E-9	5,38E-9
$\Psi / -$	0,07	0,06

¹ Aus [179].

² Maximal beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit aus allen Versuchspunkten.

³ Eingangskonzentration bei $p = 30 \text{ bar}$, $T = 255 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2,2$ für CO und $\text{H}_2/\text{CO} = 1,7$ für H₂.

⁴ Berechnung nach der Korrelation von Marano und Holder [188].

⁵ Berechnung nach der Gruppenbeitragsmethode von Nannoolal et al. [181, 184].

⁶ Wert aus He-Pyknometrie durchgeführt am CVT des KIT.

⁷ Typischer Wert für Katalysatoren nach [186].

H.2 Abschätzung des Druckverlusts

Die Partikel und damit die Porenweiten des Katalysatorbetts sind sehr viel kleiner als die Abmessungen der Schicht. Folglich kann angenommen werden, dass Wandeinflüsse keine Rolle spielen und der Druckverlust über dem Katalysatorbett nicht von der äußeren, sondern der inneren Geometrie des Katalysatorbetts bestimmt wird. Daher wurde der Druckverlust über dem ringspaltförmigen Katalysatorbett analog zu einem rohrförmigen Katalysatorbett nach [260] anhand der Gleichung H.4 abgeschätzt.

$$\Delta p = f \cdot \rho_{\text{gas}} \cdot u_0^2 \cdot \frac{L_{\text{Bett}}}{d_{\text{Partikel}}} \quad (\text{H.4})$$

Der Druckverlustfaktor (Gleichung H.5) ergab sich nach der Korrelation von Ergun in Abhängigkeit der Partikelreynoldszahl (Gleichung H.6).

$$f = \frac{1 - \epsilon_{\text{Bett}}}{\epsilon_{\text{Bett}}^3} \left(1,75 + 150 \frac{1 - \epsilon_{\text{Bett}}}{Re} \right) \quad (\text{H.5})$$

$$Re = \frac{d_{\text{Partikel}} \cdot \rho_{\text{gas}} \cdot u_0}{\eta_{\text{gas}}} \quad (\text{H.6})$$

Es wurde eine „worst case“-Abschätzung vorgenommen, das heißt der größtmögliche Druckverlust unter den untersuchten Reaktionsbedingungen berechnet. Der Druckverlust ist am größten bei maximalem Volumenstrom durch den Reaktor, das heißt bei den Reaktionsbedingungen $p = 20 \text{ bar}$, $T = 255 \text{ °C}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 2,2$ und $\text{WHSV} = 12 \text{ h}^{-1}$. Die Volumenverringerng sowie die Bildung einer Flüssigphase während der Reaktion wurden nicht betrachtet.

Für die Vernachlässigung des Druckverlusts sollte der Druckverlust über dem Katalysatorbett nach [260] kleiner als $\frac{0,2p}{n}$ sein. Dieses Kriterium wird hier erfüllt, siehe Tabelle H.2. Demnach kann der Reaktor isobar betrachtet werden.

Tab. H.2: Berechnung des Druckverlusts für den FT-Referenzversuch im Mikrofestbettreaktor.

$\rho_{\text{gas}} / \text{kg mol}^{-1}$	4,62 ¹
$\eta_{\text{gas}} / \text{Pa s}$	17,72e-6 ²
$d_{\text{Partikel}} / \text{m}$	100E-6
$u_0 / \text{m s}^{-1}$	0,0091 ³
$Re / -$	0,36
$L_{\text{Bett}} / \text{m}$	107e-3
$\epsilon_{\text{Bett}} / -$	0,5 ⁴
$f / -$	853
$\Delta p / \text{bar}$	2,3e-3
p / bar	20
$n / -$	1
$\Delta p_{\text{max}} / \text{bar}$	4

¹ Berechnung der Dichten von H₂ und CO mit Hilfe des idealen Gasgesetzes. Die Dichte des Gasgemisches ergibt sich aus den Reinstoffgrößen durch Mittelung mit den Massenanteilen.

² Berechnung der Viskositäten von H₂ und CO über die Korrelationen im VDI Wärmeatlas [180]. Die Viskosität des Gasgemisches ergibt sich aus den Reinstoffgrößen durch Mittelung mit den Molenanteilen.

³ Berechnung nach dem idealen Gasgesetz.

⁴ Typischer Wert für Katalysatorbetten nach [186].

H.3 Abschätzung der axialen Dispersion

Ob die axiale Dispersion vernachlässigt werden kann, wurde nach [260] anhand des Mears Kriteriums, siehe Gleichung H.7, abgeschätzt.

$$\frac{L_{\text{Bett}}}{d_{\text{Partikel}}} > \frac{8}{Bo} \cdot n \cdot \ln \left(\frac{1}{1 - X_i} \right) \quad (\text{H.7})$$

Die Bodenstein Zahl berechnete sich dabei nach Gleichung H.8. Der Diffusionskoeffizient der Komponente i in der Gasmischung ergab sich aus dem binären Diffusionskoeffizienten nach der Korrelation von Wilke [186], siehe Gleichung H.10. Der binäre Diffusionskoeffizient konnte dabei nach der Korrelation von Fuller, Schettler und Giddings [186] mit den entsprechenden Diffusionsvolumina ermittelt werden, siehe Gleichung H.9.

$$\frac{1}{Bo} = \frac{\epsilon_{\text{Bett}} \cdot D_{i,m}}{\tau_{\text{Bett}} \cdot d_{\text{Partikel}} \cdot u_0} + 0,5 \quad (\text{H.8})$$

$$D_{i,j} = \frac{3,16e^{-8} \cdot T^{1,75} \left(\frac{M_i + M_j}{M_i M_j} \right)^{0,5}}{p \left(V_{\text{FSG},i}^{1/3} + V_{\text{FSG},j}^{1/3} \right)^2} \quad (\text{H.9})$$

$$D_{i,m} = \frac{1 - x_i}{\sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{x_j}{D_{i,j}}} \quad (\text{H.10})$$

Die Abschätzung der axialen Dispersion wurde bei folgenden Reaktionsbedingungen vorgenommen: $p = 30$ bar, $T = 255$ °C, $\text{H}_2/\text{CO} = 2,2$ und $\text{WHSV} = 6 \text{ h}^{-1}$. Die Volumenverringerung sowie Bildung einer Flüssigphase während der Reaktion wurden nicht betrachtet.

Das Kriterium wird sowohl für CO als auch für H_2 erfüllt, siehe Tabelle H.3. Demnach kann die axiale Rückvermischung vernachlässigt werden.

Tab. H.3: Berechnung des Mears Kriteriums für CO und H_2 für den FT-Referenzversuch im Mikrofestbettreaktor.

	CO	H_2
$L_{\text{Bett}} / \text{m}$	107e-3	107e-3
$d_{\text{Partikel}} / \text{m}$	100e-6	100e-6
Krit. linke Seite / -	1070	1070
$\epsilon_{\text{Bett}} / -$	0,5 ¹	0,5 ¹
$\tau_{\text{Bett}} / -$	2 ²	2 ²
$d_{\text{Partikel}} / \text{m}$	100E-6	100E-6
$u_0 / \text{m s}^{-1}$	0,003 ³	0,003 ³
$D_{i,m} / \text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	6,73e-6	6,73e-6
$\frac{1}{Bo} / -$	6,06	6,06
$n / -$	1	0,5
$X_i / -$	0,8	0,8
Krit. rechte Seite / -	78,00	39,00

¹ Typischer Wert für Katalysatorbetten nach [186].

² τ_{Bett} wurde mit $\frac{1}{\epsilon_{\text{Bett}}}$ abgeschätzt, siehe [186].

³ Berechnung nach dem idealen Gasgesetz.

H.4 Abschätzung der radialen Dispersion

Ob die radiale Dispersion vernachlässigt werden kann, wurde nach [260] anhand der Gleichung H.11 abgeschätzt.

$$\frac{d_{\text{Bett}}}{d_{\text{Partikel}}} > 8 \quad (\text{H.11})$$

Dieses Kriterium wird hier erfüllt, siehe Tabelle H.4. Demnach können radiale Konzentrationsgradienten vernachlässigt werden und der Reaktor eindimensional betrachtet werden.

Tab. H.4: Berechnung der radialen Dispersion für den FT-Referenzversuch im Mikrofestbettreaktor.

$d_{\text{Bett}} / \text{m}$	1,5e-3
$d_{\text{Partikel}} / \text{m}$	100e-6
$\frac{d_{\text{Bett}}}{d_{\text{Partikel}}} / -$	15

Abschätzung der Kraftstoffeigenschaften

Aufgrund der geringen Probenmenge an Kraftstoffen konnten die Kraftstoffeigenschaften nicht anhand von Messungen bzw. Motorentests ermittelt werden, sondern wurden auf Basis der molekularen Zusammensetzung des Kraftstoffes abgeschätzt. Es lagen keine thermodynamischen Modelle oder Destillationskurven zu Grunde. Die Kohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ wurde dabei als Kraftstoff behandelt. Es wurde vereinfachend angenommen, dass diese ideal vom Produktgemisch abgetrennt werden kann.

Hinweis: Für folgende Berechnungen ist zu beachten, dass sich der Massenanteil w_j des Produkts j auf das gesamte FT/HC-Produktgemisch bezieht.

Mittlere Kettenlänge

Die mittlere Kettenlänge des Kraftstoffs wurde berechnet, indem die Anzahl der C-Atome der Kohlenwasserstoffe des Kraftstoffs mit den Massenanteilen gemittelt wurde, siehe Gleichung I.1.

$$n_{c,m,C_{10}-C_{20}} = \left(\sum_{j=10}^{20} w_j \cdot n_{c,j} \right) \cdot \frac{1}{\sum_{j=10}^{20} w_j} \quad (\text{I.1})$$

Massenanteil an iso-Alkanen bzw. Olefinen

Der Massenanteil an iso-Alkanen bzw. Olefinen im Kraftstoff wurde nach Gleichung I.2 berechnet.

$$w_{\text{iso-Alkan/Olefin},C_{10}-C_{20}} = \frac{\sum_{j=10}^{20} w_{\text{iso-Alkan/Olefin},j}}{\sum_{j=10}^{20} w_j} \quad (\text{I.2})$$

Dichte

Die Dichte des Kraftstoffs wurde nach Norm, siehe Kapitel 2.2, bei 1,013 bar und 15 °C berechnet. Die Dichten der Reinstoffe (Kohlenwasserstoffe C₁₀-C₂₀) sind Tabelle I.1 zu entnehmen. Diese wurden mithilfe der Korrelation von Ramos-Estrada et al. [182] berechnet. Es wurde nicht zwischen n-Alkanen, iso-Alkanen und Olefinen unterschieden. Die Dichten der Kohlenwasserstoffgemische wurden nach Gleichung I.3 aus den Reinstoffdichten berechnet.

$$\rho_{m,C_{10}-C_{20}} = \left(\sum_{j=10}^{20} \frac{w_j}{\rho_j \cdot \sum_{j=10}^{20} w_j} \right)^{-1} \quad (\text{I.3})$$

Viskosität

Die kinematische Viskosität des Kraftstoffs wurde nach Norm, siehe Kapitel 2.2, bei 1,013 bar und 40 °C berechnet. Die dynamischen Viskositäten der Reinstoffe (Kohlenwasserstoffe C₁₀-C₂₀) wurden mithilfe der Gruppenbeitragsmethode von Nannoolal et al. [181] berechnet. Der dazu benötigte Normalsiedepunkt wurde ebenfalls mithilfe der Gruppenbeitragsmethode von Nannoolal et al. [184] berechnet. Dabei wurde zwischen n-Alkanen, iso-Alkanen und Olefinen unterschieden. Alle iso-Alkane wurden als Monomethyl-Alkane und alle Olefine als 1-Olefine angenommen. Die dynamische Viskositäten der Kohlenwasserstoffgemische wurden nach der von Kendall and Monroe [262] speziell für Kohlenwasserstoffgemische entwickelten Gleichung I.4 aus den Reinstoffviskositäten berechnet. Die kinematischen Viskositäten der Kohlenwasserstoffgemische wurden nach Gleichung I.5 aus den dynamischen Viskositäten und den Dichten der Gemische berechnet.

$$\eta_{m,C_{10}-C_{20}} = \left(\sum_{j=10}^{20} \eta_j^{1/3} \cdot \frac{x_j}{\sum_{j=10}^{20} x_j} \right)^3 \quad (\text{I.4})$$

$$\nu_{m,C_{10}-C_{20}} = \frac{\eta_{m,C_{10}-C_{20}}}{\rho_{m,C_{10}-C_{20}}} \quad (\text{I.5})$$

Cetanzahl

Die Cetanzahl des Kraftstoffs wurde nach der Korrelation von Ghosh und Jaffe [52] berechnet, siehe Gleichung I.6. Dabei wurde zwischen n-Alkanen, iso-Alkanen und Olefinen unterschieden. Alle iso-Alkane wurden als Monomethyl-Alkane angenommen. Die Cetanzahlen der Reinstoffe (Kohlenwasserstoffe C₁₀-C₂₀) und die Beiträge der Reinstoffe zur Cetanzahl des Gemisches β sind Tabelle I.1 zu entnehmen.

$$\text{CN} = \frac{(\sum_j x_j \cdot \beta_j \cdot \text{CN}_j)}{(\sum_j x_j \cdot \beta_j)} \quad (\text{I.6})$$

Pourpoint

Der Pourpoint des Kraftstoffs wurde nach der Korrelation von Krishna et al. [263] berechnet, siehe Gleichung I.7. Es wurden die Koeffizienten für Kohlenwasserstoffgemische mit einem Siedebereich von 250 °C-375 °C verwendet. Der Massenanteil an n-Alkanen sowie die mittlere Kettenlängen der n-Alkane im Kraftstoff ergeben sich in Analogie zu den Gleichungen I.2 und I.1.

$$T_{\text{Pourpoint}} / ^\circ\text{C} = -33,33 \log \left(\frac{1}{w_{n\text{-Alkan},C_{10}-C_{20}}} \right) - 1923,4 \left(\frac{1}{n_{c,m,n\text{-Alkan},C_{10}-C_{20}}} \right) + 130,1 \quad (\text{I.7})$$

Tab. I.1: Reinstoffgrößen der Kohlenwasserstoffe C₁₀-C₂₀ zur Berechnung der Kraftstoffei-
 genschaften. Folgende Größen werden aufgelistet: Dichte ρ (bei 1,013 bar und 15 °C),
 dynamische Viskosität η (bei 15 °C), Cetanzahl CN und Beitrag zur Cetanzahl β . Falls
 möglich wird zwischen n-Alkanen (n), iso-Alkanen (iso) und Olefinen (o) unter-
 schieden. Alle iso-Alkane werden als Monomethyl-Alkane und alle Olefine als 1-Olefine
 angenommen.

	$\rho^* / \text{kg m}^{-3}$	$\eta^{**} / \mu\text{Pa s}$			CN ^{***} / -			$\beta^{***} / -$		
		n	i	o	n	i	o	n	i	o
C10	734,18	742,20	669,29	685,80	80,9	47,3	60,2	0,5212	7,3717	0,3597
C11	744,19	898,91	815,32	829,11	84,7	48,0	65,0	0,5212	7,3717	0,3597
C12	752,63	1070,45	982,30	992,01	83,2	50,0	71,3	0,5212	7,3717	0,3597
C13	759,85	1263,85	1172,34	1176,41	88,0	50,2	75,0	0,5212	7,3717	0,3597
C14	766,11	1481,21	1387,80	1384,44	100,4	52,0	79,7	0,5212	7,3717	0,3597
C15	771,58	1724,86	1631,27	1618,44	96,3	52,0	83,0	0,5212	7,3717	0,3597
C16	776,40	1997,35	1905,59	1880,96	100,0	55,0	86,5	0,5212	7,3717	0,3597
C17	780,70	2301,47	2213,92	2174,85	100,0	60,0	87,0	0,5212	7,3717	0,3597
C18	784,54	2640,30	2559,72	2503,20	100,0	65,6	90,0	0,5212	7,3717	0,3597
C19	788,01	3017,22	2946,77	2869,42	100,0	70,7	90,0	0,5212	7,3717	0,3597
C20	791,15	3435,90	3379,27	3277,25	100,0	83,1	90,0	0,5212	7,3717	0,3597

* nach [182] bei 1,013 bar und 15 °C

** nach [181] bei 40 °C

*** nach [52]

Numerische Lösung in *Matlab*[®] und *Simulink*

Matlab[®]

Gleichgewichtsreaktor zur Modellierung der RWGS

Zur Modellierung des Gleichgewichtsreaktors der RWGS mit Hilfe der Methode der Minimierung der freien Gibbs'schen Energie muss das globale Minimum einer Funktion in Abhängigkeit von mehreren Variablen gefunden werden. In *Matlab*[®] wurde dafür die *Global Optimization Toolbox* verwendet. Es wurde ein *GlobalSearch* Algorithmus auf Basis des Solvers *fmincon* ausgewählt. Dabei wurden die *lower bounds* der Variablen (Stoffmengen der beteiligten chemischen Spezies) auf 0 gesetzt, um Lösungen mit unphysikalischen negativen Stoffmengen auszuschließen. Die Erhaltung der Atombilanzen wurde dabei als Nebenbedingung *nonlcon* vorgegeben.

Propfstromreaktor zur Modellierung der FTS und des HC

Zur Modellierung des Propfstromreaktors der FTS und des HC muss ein System aus 151 gekoppelten, nichtlinearen Differentialgleichungen gelöst werden. Die Differentialgleichungen wurden über die entdimensionierte Reaktorlauflänge von 0 bis 1 integriert. Um die numerische Stabilität beim Lösen des Differentialgleichungssystems zu verbessern, wurden die Massenströme entdimensioniert (für Edukte mit den Eingangsmassenströmen bzw. für Produkte mit einem Referenzmassenstrom von 1), damit diese sich nicht um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Das Differentialgleichungssystem wurde in *Matlab*[®] mit dem Solver *ode15s* für steife Differentialgleichungen gelöst. Dabei wurde die Option *nonnegative* verwendet, um unphysikalische negative Massenströme auszuschließen. Um die Integration zu erleichtern und die Rechenzeit des Solvers zu verkürzen, wurde dem Solver das *SparsePattern* der Jacobimatrix vorgegeben. Darüber hinaus wurde im Falle der sequentiellen Anordnung von FTS und HC im Reaktor das Integrationsintervall bei z_s geteilt, da sich dort die Schüttdichten beider Katalysatoren sprunghaft ändern.

Sensitivitätsanalyse

Die Parameter der Sensitivitätsanalyse wurden in *Matlab*[®] mit der *sobolset*-Methode zufällig generiert. Die *sobolset*-Methode gehört zu den sogenannten Quasizufallszahlengeneratoren (QRNG, englisch: quasi-random number generator), die sich durch das Erzeugen von sehr gleichmäßig über den Einheitshyperwürfel verteilten Zufallszahlen auszeichnet. Die so generierten Zufallszahlen zwischen 0 und 1 wurden auf die definierten Bereiche der Parameter skaliert. Um die Rechenzeit zu verkürzen, wurden

die Lösungen des Systems für verschiedene Parametersets mittels einer *parfor*-Schleife parallel ermittelt.

Anpassung kinetischer Parameter an experimentelle Daten

Zur Verbesserung der numerischen Stabilität wurden transformierte Größen der kinetischen Parameter und der Aktivierungsenergien verwendet sowie die Arrheniusgleichung lokal linearisiert. Das globale Minimierungsproblem wurde in *Matlab*® mit dem genetischen Algorithmus *ga* und einer Startpopulation von 70 Individuen gelöst. Ein genetischer Algorithmus zeichnet sich dadurch aus, dass dieser den Parameterraum besonders effizient abtastet und sehr robust ist, da er zum Finden des Minimums ohne Gradienten arbeitet. Anschließend wurde die erhaltene Lösung nochmals mit dem lokalen Solver zur Minimierung der Fehlerquadratsumme *lsqnonlin* geglättet, um das Optimum des Endergebnisses zu gewährleisten und die Jacobimatrix des Systems zu erhalten. Die Jacobimatrix wurde verwendet, um mittels der Funktion *nlparci* die linearisierten Konfidenzintervalle auf einem Konfidenzniveau von 95 % der transformierten Parameter zu berechnen, welche anschließend zurücktransformiert wurden. Drei Wiederholungsläufe der Optimierung mit unterschiedlichen Ausgangspopulationen konvergierten zur selben Lösung, was darauf hindeutet, dass eine globale Lösung gefunden wurde. Dabei wurde sichergestellt, dass die gefundenen optimalen Parameter nicht an der Grenze der angegebenen Parameterbereiche liegen.

Mehrkriterielle Optimierung

Für die mehrkriterielle Optimierung der FTS und des HC nach den Kriterien WHSV und Ausbeute der Zielkohlenwasserstofffraktion C₁₀-C₂₀ wurde in *Matlab*® der genetische Algorithmus *gamultiobj* mit einer Startpopulation von 50 Individuen verwendet. Unerwünschte Lösungen wurden in *Matlab*® durch das Erzeugen eines Fehlers mittels eines *try&catch*-Blocks abgefangen.

Flash zur Modellierung des Phasengleichgewichts

Zur Berechnung des Phasengleichgewichts nach der Rachford-Rice Gleichung muss die Nullstelle einer Funktion in Abhängigkeit von einer Variablen in einem bestimmten Intervall gefunden werden. Dafür wurde in *Matlab*® die Funktion *fzero* verwendet. Für den Fall, dass keine Flüssigphase vorliegt und $\frac{\dot{N}_g}{\dot{N}_f} = 1$ ist, besitzt die Rachford-Rice Gleichung keine Nullstelle, siehe Gleichung 6.18. Der resultierende Fehler bei der Nullstellensuche wurde in *Matlab*® mit einem *try&catch*-Block abgefangen, um einen Abbruch der Flashrechnung zu vermeiden. Für langkettige Kohlenwasserstoffe können die Gleichgewichtskonstanten bei niedrigen Temperaturen sehr klein werden ($K_i < 1 \cdot 10^{-20}$). In Kombination mit $\frac{\dot{N}_g}{\dot{N}_f}$ -Verhältnissen nahe 1 weist die Rachford-Rice Gleichung dann eine Singularität auf, siehe Gleichung 6.18. Zugunsten der numerischen Stabilität wurde daher die Nullstelle der Rachford-Rice Gleichung nicht in dem Intervall von [0,1], sondern in einem Intervall von [1e-6,1-1e-6] gesucht.

Simulink

Prozesssimulation

Für die Prozesssimulation des PtL-Prozesses wurde *Simulink*, ein Zusatzprodukt von *Matlab*® verwendet. *Simulink* ermöglicht die hierarchische Modellierung verschiedener sogenannter Blöcke. Die Blöcke besitzen beliebig viele Ports für Ein- und Ausgangssignale. Für jeden Block können konstante Parameter definiert werden und die Verarbeitungsroutine der Signale festgelegt werden. Für Erstere kann eine sogenannte Maske erstellt werden, über die der Benutzer die Blockparameter interaktiv über eine graphische Schnittstelle definieren kann. Für Letztere kann neben internen *Simulink* Funktionen auch auf benutzerdefinierte *Matlab*® Funktionen zurückgegriffen werden. Letztlich können die Blöcke unterschiedlich angeordnet und über die Ein- und Ausgangssignale miteinander verbunden werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein stationäres diskretes Modell aufgebaut. Es wurden Blöcke für die RWGS, die FTS, das HC sowie die Heiß- und Kaltfalle erstellt, die abhängig von der betrachteten Prozesskonfiguration unterschiedlich angeordnet wurden. Die einzelnen Blöcke basierten dabei auf den jeweiligen *Matlab*®-Modellen aus Kapitel 6.2, 6.3 und 6.4. Die Rückführungen wurden mit Hilfe des *Unit Delay* Blocks realisiert. Als Abbruchkriterium wurde dabei die relative Änderung der Gesamtmasse des zurückgeführten Stroms verwendet. Diese sollte kleiner als $1 \cdot 10^{-6}$ sein.

Peng-Robinson

(PR)-Zustandsgleichung

Mit Hilfe der Peng-Robinson (PR)-Zustandsgleichung ergeben sich die Fugazitätskoeffizienten nach Gleichung K.1. Der Realgasfaktor Z wird dabei durch die Lösung (Nullstellensuche) der Gleichung K.2 bestimmt. Im Falle mehrerer (maximal 3) Lösungen der Gleichung, entspricht die größte Nullstelle dem Realgasfaktor der Gasphase. Die molare Dichte $\tilde{\rho}$ der Gasmischung kann mit dem Realgasfaktor nach Gleichung K.3 berechnet werden.

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln [Z (1 - b\tilde{\rho})] + \frac{1}{bRT} \left(\frac{\sqrt{2}ab_i}{4b} - \sqrt{\frac{aa_i}{2}} \right) \ln \left(\frac{1 + \frac{b\tilde{\rho}}{1+\sqrt{2}}}{1 + \frac{b\tilde{\rho}}{1-\sqrt{2}}} \right) \quad (\text{K.1})$$

$$0 = Z^3 + (B - 1) Z^2 + (A - 3B^2 - 2B) Z + B^3 + B^2 - AB \quad \text{mit } A = \frac{ap}{R^2T^2}, B = \frac{bp}{RT} \quad (\text{K.2})$$

$$\tilde{\rho} = \frac{p}{ZRT} \quad (\text{K.3})$$

Die Parameter der PR-Zustandsgleichung sind:

$$\alpha_i(T) = \left[1 + (0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{\text{krit},i}}} \right) \right]^2 \quad (\text{K.4})$$

$$a_i = 0,45724 \frac{R^2T_{\text{krit},i}^2}{p_{\text{krit},i}} \alpha_i(T) \quad (\text{K.5})$$

$$b_i = 0,0778 \frac{RT_{\text{krit},i}}{p_{\text{krit},i}} \quad (\text{K.6})$$

Die Mischungsregeln der Parameter sind:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (1 - k_{i,j}) \sqrt{a_i a_j} \quad \text{mit } k_{i,j} = 0 \quad (\text{K.7})$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (\text{K.8})$$

Kinetik der FTS nach Kwack et al.



Für die Kinetik der FTS wird in der vorliegenden Arbeit das kinetische Modell von Kwack et al. [196] verwendet. Grundlegende Annahmen des kinetischen Modells sind in Kapitel 6.3.1 genannt. Für weitere Details bezüglich des Modells sei auf die Veröffentlichung von Kwack et al. [196] verwiesen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Spezies nach dem kinetischen Modell von Kwack et al. sind in den Gleichungen L.1 bis L.8 dargestellt. Die kinetischen Parameter des Modells wurden dabei an die vorliegenden experimentellen Daten nach der in Kapitel 6.3.3 beschriebenen Vorgehensweise angepasst.

Reaktionsgeschwindigkeiten

Hinweis: Partialdrücke müssen in bar eingesetzt werden.

$$r_{C_1} = \frac{k_{CH_4} \gamma_1 \gamma_h}{DEN} \quad (L.1)$$

$$r_{n-C_2} = \frac{k_{P_2} (A_2 \gamma_1 + B_2) \gamma_h}{DEN} \quad (L.2)$$

$$r_{n-C_j} = \frac{k_{P_n} (A^{j-2} A_2 \gamma_1 + \sum_{k=2}^j A^{j-k} B_k) \gamma_h}{DEN} \quad \text{für } j \geq 3 \quad (L.3)$$

$$r_{o-C_2} = \frac{k_{O_2} (A_2 \gamma_1 + B_2) - k_{O_2}^{rev} K_{O_n}^{ad} \gamma_h \cdot p_{o-C_2}}{DEN} \quad (L.4)$$

$$r_{o-C_j}^3 = \frac{k_{O_n} (A^{j-2} A_2 \gamma_1 + \sum_{k=2}^j A^{j-k} B_k) - k_{O_n}^{rev} K_{O_n}^{ad} \gamma_h \cdot p_{o-C_j}}{DEN} \quad \text{für } j \geq 3 \quad (L.5)$$

$$r_{CO} = - \left(\sum_{j=1}^{n_c} r_{n-C_j} \cdot j + \sum_{j=2}^{n_c} r_{o-C_j} \cdot j \right) \quad (L.6)$$

$$r_{H_2} = - \left(\sum_{j=1}^{n_c} r_{n-C_j} \cdot (2j + 2) + \sum_{j=2}^{n_c} r_{o-C_j} \cdot 2j \right) \quad (L.7)$$

³Summationsgrenze $k = 2 \dots j$ im Gegensatz zur ursprünglichen Veröffentlichung [196] geändert, damit Reaktionsrate r_{o-C_j} in Reaktionsrate r_{o-C_2} für $j = 2$ überführbar ist.

$$r_{\text{H}_2\text{O}} = -r_{\text{CO}} \quad (\text{L.8})$$

Hilfsgrößen

$$\gamma_{\text{h}} = \left(K_{\text{H}_2}^{\text{ad}} \cdot p_{\text{H}_2} \right)^{0,5} \quad (\text{L.9})$$

$$\beta_1 = \frac{k_{\text{G}} k_{\text{IN}}}{k_{\text{P}_n} + k_{\text{O}_n} \gamma_{\text{h}}^{-1}} \quad (\text{L.10})$$

$$\beta_2 = k_{\text{IN}} \gamma_{\text{h}} + \frac{k_{\text{G}} k_{\text{O}_n}^{\text{rev}} K_{\text{O}_n}^{\text{ad}} \sum_{k=2}^{n_{\text{c}}} p_{\text{O}-\text{C}_k}}{k_{\text{P}_n} + k_{\text{O}_n} \gamma_{\text{h}}^{-1}} \quad (\text{L.11})$$

$$\beta_3 = k_{\text{CO}} K_{\text{CO}}^{\text{ad}} \cdot p_{\text{CO}} \quad (\text{L.12})$$

$$\gamma_{\text{CH}_2} = \frac{-\beta_2 + \sqrt{\beta_2^2 + 4\beta_1\beta_3}}{2\beta_1} \quad (\text{L.13})$$

$$\gamma_1 = \frac{k_{\text{IN}} \gamma_{\text{CH}_2} \gamma_{\text{h}}}{k_{\text{G}} \gamma_{\text{CH}_2} + k_{\text{CH}_4} \gamma_{\text{h}}} \quad (\text{L.14})$$

$$A_2 = \frac{k_{\text{G}} \gamma_{\text{CH}_2}}{k_{\text{G}} \gamma_{\text{CH}_2} + k_{\text{P}_2} \gamma_{\text{h}} + k_{\text{O}_2}} \quad (\text{L.15})$$

$$A_n = A = \frac{k_{\text{G}} \gamma_{\text{CH}_2}}{k_{\text{G}} \gamma_{\text{CH}_2} + k_{\text{P}_n} \gamma_{\text{h}} + k_{\text{O}_n}} \quad (\text{L.16})$$

$$B_2 = \frac{k_{\text{O}_2}^{\text{rev}} K_{\text{O}_n}^{\text{ad}} \gamma_{\text{h}} \cdot p_{\text{O}-\text{C}_2}}{k_{\text{G}} \gamma_{\text{CH}_2} + k_{\text{P}_2} \gamma_{\text{h}} + k_{\text{O}_2}} \quad (\text{L.17})$$

$$B_n = \frac{k_{\text{O}_n}^{\text{rev}} K_{\text{O}_n}^{\text{ad}} \gamma_{\text{h}} \cdot p_{\text{O}-\text{C}_n}}{k_{\text{G}} \gamma_{\text{CH}_2} + k_{\text{P}_n} \gamma_{\text{h}} + k_{\text{O}_n}} \quad (\text{L.18})$$

$$\text{DEN} = \left(1 + \gamma_{\text{h}} + \gamma_{\text{CH}_2} + \left(1 + \sum_{k=2}^{n_{\text{c}}} A^{k-2} A_2 \right) \gamma_1 + \sum_{k=2}^{n_{\text{c}}} \sum_{l=2}^k A^{k-l} B_l \right)^2 \quad (\text{L.19})$$

Für die Kinetik des HC wird in der vorliegenden Arbeit das kinetische Modell von Gambaro et al. [197] verwendet. Grundlegende Annahmen des kinetischen Modells sind in Kapitel 6.3.2 genannt. Für weitere Details bezüglich des Modells sei auf die Veröffentlichung von Gambaro et al. [197] verwiesen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Spezies nach dem kinetischen Modell von Gambaro et al. sind in den Gleichungen M.1 bis M.8 dargestellt. Die kinetischen Parameter des Modells wurden dabei an die vorliegenden experimentellen Daten nach der in Kapitel 6.3.3 beschriebenen Vorgehensweise angepasst.

Reaktionsgeschwindigkeiten

Hinweis: Die berechneten Reaktionsraten sind in $\text{kmol/h/kg}_{\text{kat}}$.

$$r_{\text{n-C}_j} = \frac{2}{5} r_{\text{cr},6} \quad \text{für } j = 1, 2 \quad (\text{M.1})$$

$$r_{\text{n-C}_j} = r_{\text{prod},\text{n},j} + \frac{2}{5} r_{\text{cr},6} \quad \text{für } j = 3, 4 \quad (\text{M.2})$$

$$r_{\text{n-C}_5}^4 = -r_{\text{iso},5} + r_{\text{prod},\text{n},5} + \frac{2}{5} r_{\text{cr},6} \quad (\text{M.3})$$

$$r_{\text{n-C}_j}^4 = -r_{\text{iso},j} + r_{\text{prod},\text{n},j} \quad \text{für } j = 6, \dots, n_c \quad (\text{M.4})$$

$$r_{\text{iso-C}_4} = r_{\text{prod},\text{iso},4} \quad (\text{M.5})$$

$$r_{\text{iso-C}_5}^4 = r_{\text{iso},5} + r_{\text{prod},\text{iso},5} \quad (\text{M.6})$$

$$r_{\text{iso-C}_j}^4 = r_{\text{iso},j} + r_{\text{prod},\text{iso},j} - r_{\text{cr},j} \quad \text{für } j = 6, \dots, n_c \quad (\text{M.7})$$

$$r_{\text{H}_2}^4 = - \sum_{j=6}^{n_c} r_{\text{cr},j} \quad (\text{M.8})$$

⁴Vorzeichen im Gegensatz zur ursprünglichen Veröffentlichung [197] geändert.

Hilfsgrößen

Hinweis: Die Parameter Par2, Par4, Par6, Par8, Par10, Par12 und Par17 beschreiben die Kettenlängenabhängigkeit der kinetischen und thermodynamischen Größen.

$$\text{DEN} = p_2 \left(1 + \sum_{j=1}^{n_c} p_{n-C_j} K_{L,n,j} + \sum_{j=4}^{n_c} p_{\text{iso}-C_j} K_{L,\text{iso},j} \right) + K_{\text{PD},j} (p_{n-C_j} K_{L,n,j} + p_{\text{iso}-C_j} K_{L,\text{iso},j}) \quad (\text{M.9})$$

$$r_{\text{iso},j} = \frac{k_{\text{iso},j} \left(p_{n-C_j} - \frac{p_{\text{iso}-C_j}}{K_{\text{eq},j}} \right)}{\text{DEN}} \quad (\text{M.10})$$

$$r_{\text{cr},j} = \frac{k_{\text{cr},j} \cdot p_{\text{iso}-C_j}}{\text{DEN}} \quad (\text{M.11})$$

$$r_{\text{prod,iso},j} = \text{Par15} \cdot \sum_{k=j+4}^{n_c} \frac{2r_{\text{cr},k}}{k-6} + \frac{2r_{\text{cr},j+3}}{2(j+3)-12} \quad \text{für } j = 4, \dots, n_c - 4 \quad (\text{M.12})$$

$$r_{\text{prod,iso},j} = \frac{2r_{\text{cr},n_c}}{2n-12} \quad \text{für } j = n_c - 3 \quad (\text{M.13})$$

$$r_{\text{prod,n},j} = (1 - \text{Par15}) \cdot \sum_{k=j+4}^{n_c} \frac{2r_{\text{cr},k}}{k-6} \quad \text{für } j = 4, \dots, n_c - 4 \quad (\text{M.14})$$

$$r_{\text{prod,n},3} = \sum_{k=7}^{n_c} \frac{2r_{\text{cr},k}}{2k-12} \quad (\text{M.15})$$

$$K_{\text{PD},j} = \text{Par16} \cdot j^{\text{Par17}} \quad (\text{M.16})$$

$$E_{\text{Aisom},j} = \text{Par5} \cdot j^{\text{Par6}} \quad (\text{M.17})$$

$$E_{\text{Acr},j} = \text{Par7} \cdot j^{\text{Par8}} \quad (\text{M.18})$$

$$k_{\text{iso},0,j} = \text{Par9} \cdot j^{\text{Par10}} \quad (\text{M.19})$$

$$k_{\text{cr},0,j} = \text{Par11} \cdot j^{\text{Par12}} \quad (\text{M.20})$$

$$k_{x,j} = k_{x,0,j} \cdot \exp\left(-\frac{E_{Ax,j}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right) \quad \text{für } x = \text{iso, cr} \quad (\text{M.21})$$

$$K_{\text{eq},j} = \text{Par13} (j^2 - 9) + \text{Par14} (j - 3) \quad (\text{M.22})$$

$$th_{\text{iso},j} = \frac{\exp(j \cdot \text{Par4} - 2) - \exp(-(j \cdot \text{Par4} - 2))}{\exp(j \cdot \text{Par4} - 2) + \exp(-(j \cdot \text{Par4} - 2))} \quad (\text{M.23})$$

$$K_{\text{L,iso},j} = 1 \cdot 10^{-7} \cdot \text{Par3} (th_{\text{iso},j} + 1) \quad (\text{M.24})$$

$$th_{\text{n},j} = \frac{\exp(j \cdot \text{Par2} - 2) - \exp(-(j \cdot \text{Par2} - 2))}{\exp(j \cdot \text{Par2} - 2) + \exp(-(j \cdot \text{Par2} - 2))} \quad (\text{M.25})$$

$$K_{\text{L,n},j} = 1 \cdot 10^{-7} \cdot \text{Par1} (th_{\text{n},j} + 1) \quad (\text{M.26})$$

Varianzbasierte Sensitivitätsanalyse nach Sobol

Bei der globalen varianzbasierten Sensitivitätsanalyse nach Sobol ausgehend von einer Stichprobenanzahl (Anzahl der Wertekombinationen der Eingangsparameter) N und k Eingangsparametern, muss das zu analysierende System $N \cdot (k + 2)$ -mal gelöst werden. Zunächst werden zwei unabhängige Matrizen A und B der Größe $N \times k$ mit zufällig generierten Eingangsparametern aufgestellt, siehe Gleichung N.1. Jede Zeile der Matrizen entspricht also einem Parameterset aus k Eingangsparametern, für das das zu analysierende Modell gelöst werden kann. Ausgehend von den beiden Matrizen A und B werden nun k weitere Matrizen AB_i wie folgt konstruiert. Für alle Matrizen AB_i mit $i = 1..k$ werden alle Spalten der Matrix A übernommen, außer der Spalte i , die von der Matrix B übernommen wird, siehe Gleichung N.2.

$$A = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \dots & A_{1k} \\ A_{21} & A_{22} & \dots & A_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{N1} & A_{N2} & \dots & A_{Nk} \end{pmatrix}, \quad B = \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & \dots & B_{1k} \\ B_{21} & B_{22} & \dots & B_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ B_{N1} & B_{N2} & \dots & B_{Nk} \end{pmatrix} \quad (\text{N.1})$$

$$AB_i = \begin{pmatrix} A_{11} & \dots & B_{1i} & \dots & A_{1k} \\ A_{21} & \dots & B_{2i} & \dots & A_{2k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{N1} & \dots & B_{Ni} & \dots & A_{Nk} \end{pmatrix} \quad (\text{N.2})$$

Die Totaleffekte können nach Gleichung N.3 berechnet werden. $Y(A)_j$ zum Beispiel ist dabei eine definierte Ausgangsgröße Y des Systems bei Auswertung des Systems mit dem Eingangsparameterset aus der Zeile j der Matrix A . $V(Y)$ ist die Varianz der Ausgangsgröße Y und berechnet sich nach Gleichung N.4.

$$S_{i,\text{tot}} = \frac{1}{2N} \frac{\sum_{j=1}^n (Y(A)_j - Y(AB_i)_j)^2}{V(Y)} \quad (\text{N.3})$$

$$V(Y) = \frac{1}{N} \left(\sum Y(A)^2 - (\sum Y(A))^2 \right) \quad (\text{N.4})$$

Für weitere Details über die globale varianzbasierte Sensitivitätsanalyse sei auf die Literatur [199, 264] verwiesen.

Ergänzende Modellierungsergebnisse

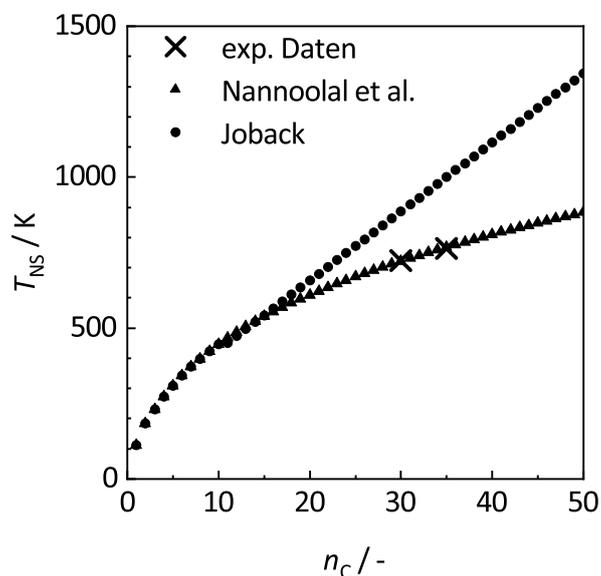


Abb. O.1: Normalsiedepunkt von n-Alkanen mit einer Kettenlänge von 1-50 C-Atomen abgeschätzt durch die Methode von Joback [180] und der Methode von Nannoolal et al. [184]. Experimentelle Daten für C_{30} und C_{35} aus der NIST-Datenbank [265]. Die Methode von Joback eignet sich nicht zur Berechnung des Normalsiedepunkts von langkettigen Kohlenwasserstoffen, da diese den Normalsiedepunkt stark überschätzt.

Varianzbasierte Sensitivitätsanalyse nach Sobol der HC-Kinetik von Gambaro et al.

Bei der HC-Kinetik von Gambaro et al. [197] wird eine Abhängigkeit der thermodynamischen und kinetischen Größen von der Kettenlänge in Form von Potenzfunktionen angenommen. Die Exponenten dieser Potenzfunktionen haben einen dominierenden Einfluss auf die thermodynamischen und kinetischen Größen und letztendlich auf die Zielgrößen, insbesondere wenn diese Werte > 1 annehmen. Dies zeigen deutlich die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse der HC-Kinetik in Abbildung O.2. Die typischen Betriebsbedingungen des HC und die Grenzen der kinetischen Parameter sind Tabelle O.1 zu entnehmen. Die Grenzen müssen dabei verhältnismäßig eng gewählt werden ($\pm 10\%$), da durch die von Gambaro et al. [197] angenommene Kettenlängenabhängigkeit kleine Änderungen der Parameter einen großen Einfluss haben.

Tab. O.1: Zusammenfassung der konstanten und variablen Parameter für die Sensitivitätsanalyse der HC-Kinetik.

Versuchsbedingungen		Wert
p / bar		30
T / °C		240
WHSV / h^{-1}		6
\dot{m}_{in}	repräsentativer FTS-Strom bei $X_{\text{CO}} \approx 60\%$	
kinetische Parameter	untere Grenze	obere Grenze
Par1 / MPa^{-1}	$2,92 \cdot 10^3$	$3,57 \cdot 10^3$
Par2 / -	$1,87 \cdot 10^{-1}$	$2,29 \cdot 10^{-1}$
Par3 / MPa^{-1}	$3,13 \cdot 10^1$	$3,83 \cdot 10^1$
Par4 / -	$9,00 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-1}$
Par9 / $\text{kmol/h/kg}_{\text{kat}}$	$1,64 \cdot 10^{-7}$	$2,00 \cdot 10^{-7}$
Par10 / -	4,52	5,52
Par11 / $\text{kmol/h/kg}_{\text{kat}}$	$6,48 \cdot 10^{-6}$	$7,92 \cdot 10^{-6}$
Par12 / -	4,19	5,13
Par13 / -	$5,96 \cdot 10^1$	$7,28 \cdot 10^1$
Par14 / -	$5,00 \cdot 10^2$	$6,11 \cdot 10^2$
Par15 / -	$3,92 \cdot 10^{-1}$	$4,79 \cdot 10^{-1}$
Par16 / -	$1,64 \cdot 10^1$	$2,00 \cdot 10^1$
Par17 / -	$8,63 \cdot 10^{-1}$	1,05

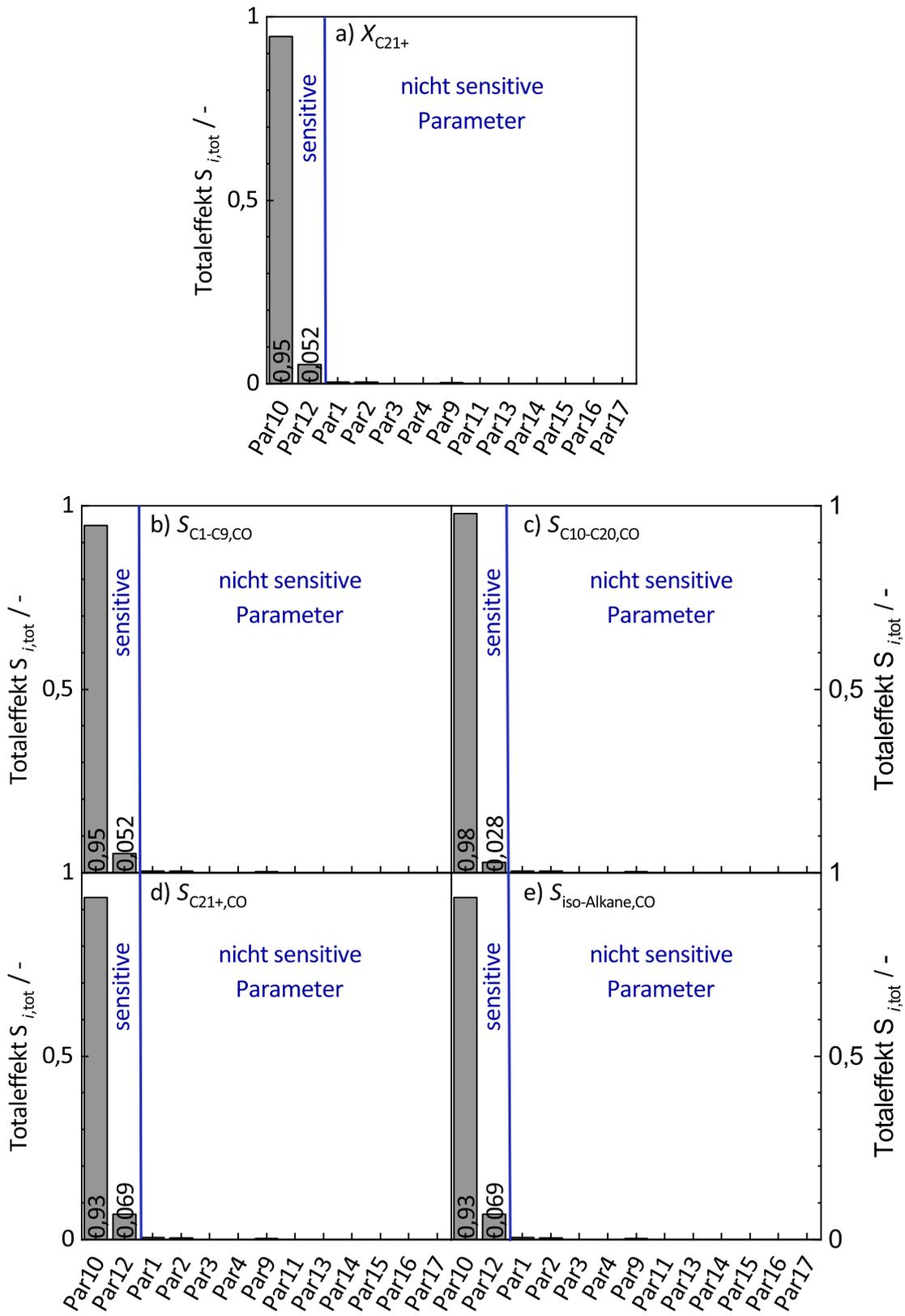


Abb. O.2: Globale varianzbasierte Sensitivitätsanalyse der HC Kinetik nach Sobol. Totaleffekte der kinetischen Parameter Par1 bis Par4 sowie Par10 bis Par17 für den C_{21+} -Umsatzgrad (a), die C_1 - C_9 -Selektivität (b), die C_{10} - C_{20} -Selektivität (c), die C_{21+} -Selektivität (d) und die iso-Alkan Selektivität (e). Die Basisanzahl an Stichproben betrug 10.000. Die konstanten Versuchsbedingungen und die oberen und unteren Grenzen der betrachteten Parameter sind der Tabelle O.1 zu entnehmen.

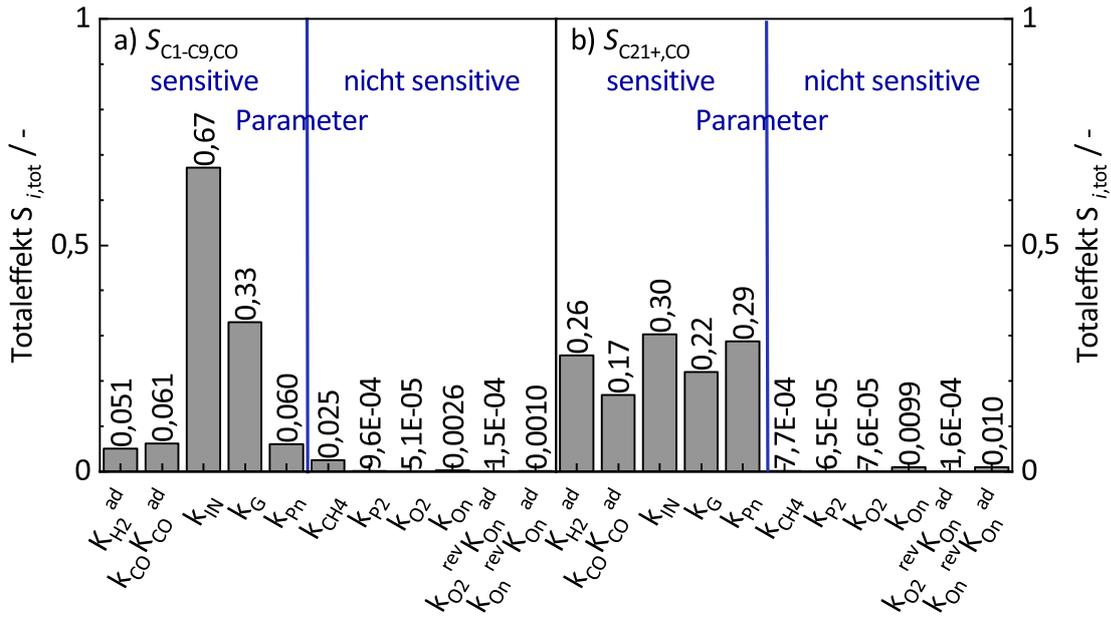


Abb. O.3: Globale varianzbasierte Sensitivitätsanalyse der FT-Kinetik nach Sobol. Totaleffekte der kinetischen Parameter $K_{H_2}^{ad}$, k_{CO}^{ad} , K_{CO}^{ad} , k_{IN} , k_G , k_{Pn} , k_{CH_4} , k_{P_2} , k_{O_2} , k_{O_n} , $k_{O_n}^{rev}$, $K_{O_n}^{ad}$ und $k_{O_n}^{ad}$ für die C₁-C₉-Selektivität (a) und die C₂₁₊-Selektivität (b). Die Basisanzahl an Stichproben betrug 10.000. Die konstanten Versuchsbedingungen und die oberen und unteren Grenzen der betrachteten Parameter sind der Tabelle 6.2 zu entnehmen.

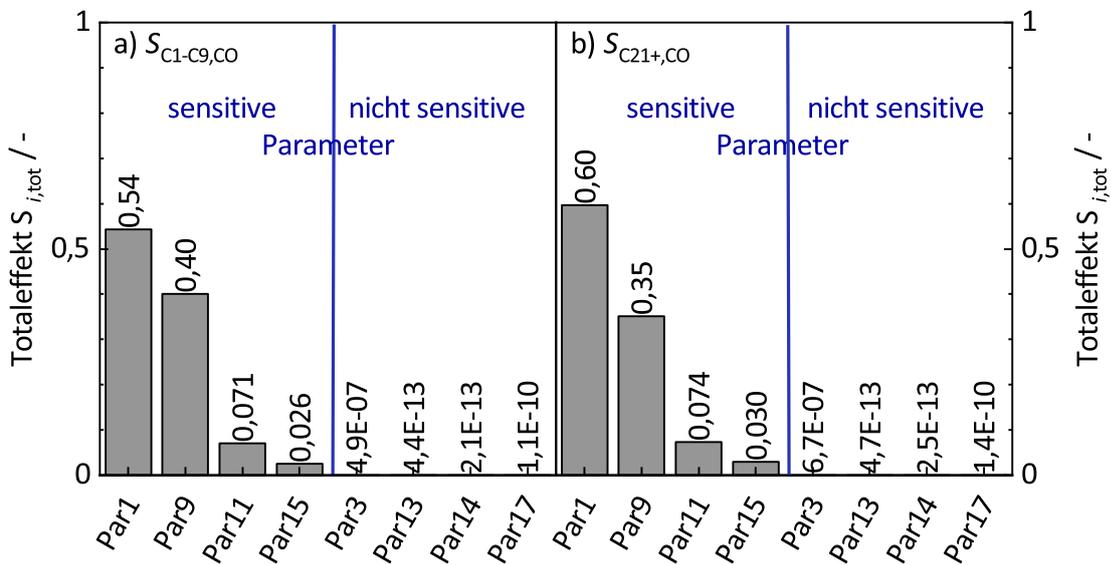


Abb. O.4: Globale varianzbasierte Sensitivitätsanalyse der HC-Kinetik nach Sobol. Totaleffekte der kinetischen Parameter Par1, Par9, Par11, Par15, Par3, Par13, Par14 und Par17 für die C₁-C₉-Selektivität (a) und die C₂₁₊-Selektivität (b). Die Basisanzahl an Stichproben betrug 10.000. Die konstanten Versuchsbedingungen und die oberen und unteren Grenzen der betrachteten Parameter sind der Tabelle 6.3 zu entnehmen.

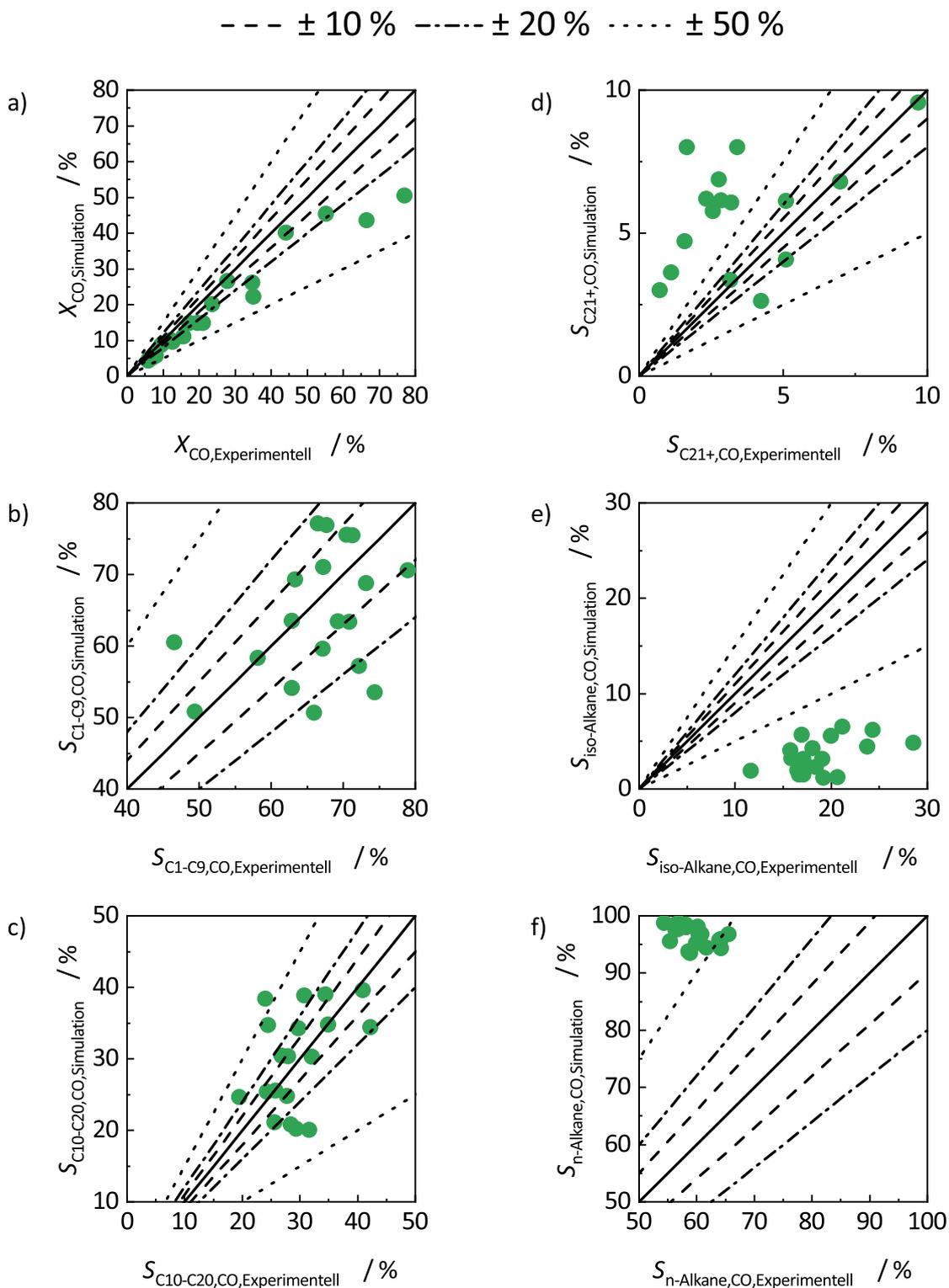


Abb. O.5: Paritätsplot für den CO-Umsatzgrad (a), die Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktionen C₁-C₉ (b), C₁₀-C₂₀ (c) und C₂₁₊ (d) sowie die iso-Alkan (e) und n-Alkan (f) Selektivitäten. Simulierte Daten: PFR mit FTS Kinetik von Kwack et al. [196] und den kinetischen Parametern aus Tabelle 6.4 und mit HC Kinetik von Gambaro et al. [197] und den kinetischen Parametern aus Tabelle 6.5. Experimentelle Daten: integrierter FT/HC-Versuch mit hybrider Katalysatoranordnung im Mikrofestbettreaktor (siehe Kapitel 5). Die Bildung von Olefinen während des HC wird nicht in der Kinetik berücksichtigt. Es wird angenommen, dass die durch die FTS gebildeten Olefine instantan hydriert werden.

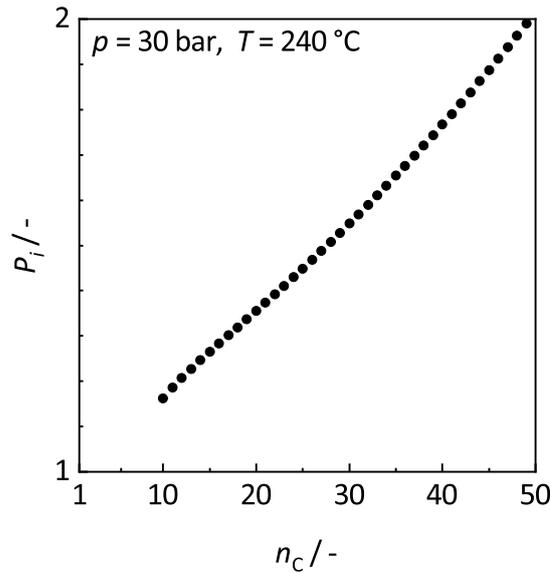


Abb. O.6: Poyntingfaktor (Definition siehe Gleichung 6.22) von n-Alkanen mit einer Kettenlänge von 10-50 C-Atomen bei typischen Betriebsbedingungen der FTS und des HC mit $p = 30 \text{ bar}$ und $T = 240 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Poyntingfaktor nimmt mit zunehmender Differenz zwischen Systemdruck und Dampfdruck der Spezies zu und ist für länger-kettige n-Alkane mit einem hohen Siedepunkt deutlich größer als 1. Die Dampfdrücke der Kohlenwasserstoffe wurden mit der Korrelation von Nannoolal et al. [187] und die Dichten mit der Korrelation von Ramos-Estrada et al. [182] abgeschätzt.

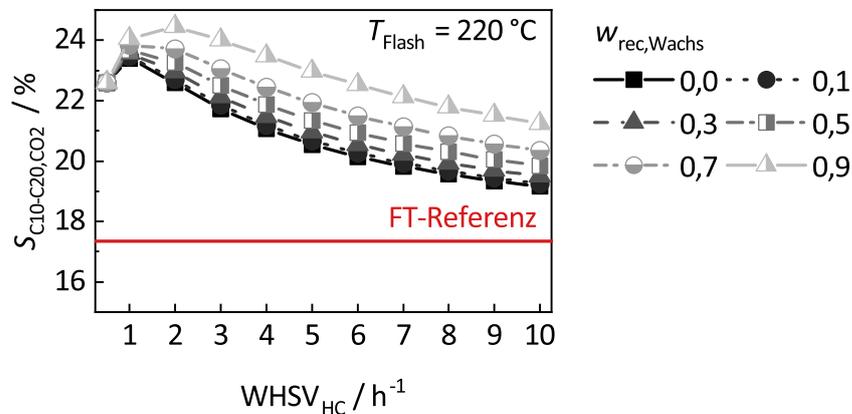


Abb. O.7: CO_2 -bezogene Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktion $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ des Prozesses mit integriertem FT/HC-Reaktor mit sequentieller Katalysatoranordnung nach dem HC für verschiedene Verweilzeiten im HC. Verschiedene Wachsrückführverhältnisse werden berücksichtigt. Die Selektivität der Kohlenwasserstofffraktion $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ nach der FTS wird als Referenz gezeigt (rote Linie). RWGS-Bedingungen: $p = 6 \text{ bar}$, $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2/CO -Gleichgewichtsverhältnis von 2; FT- und HC-Bedingungen: $p = 30 \text{ bar}$, $T = 240 \text{ }^\circ\text{C}$, $X_{\text{CO}} = 60 \%$; Heißfalle 2 Bedingungen: $p = 30 \text{ bar}$, $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tab. O.2: Modellierte Effekte der Faktoren Druck, Temperatur, WHSV und H₂/CO-Verhältnis auf die Zielgrößen CO-Umsatzgrad sowie die Selektivitäten der Kohlenwasserstofffraktionen C₁-C₉, C₁₀-C₂₀, C₂₁₊ und der iso-Alkane, Olefine, n-Alkane. Darstellung für den FT-Referenzversuch (1), die integrierten FT/HC-Versuche im Mikrofestbettreaktor mit sequentieller (2) und hybrider (3) Katalysatoranordnung. Mathematisches Modell eines idealen Propfstromreaktors (siehe Kapitel 6.3) mit an experimentelle Daten angepassten kinetischen Parametern siehe Tabellen 6.4, 6.5 und 6.6.

	Druck			Temperatur			WHSV			H ₂ /CO-Verhältnis		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
X _{CO} / %	2,7	3,9	3,2	33,3	33,3	26,9	-15,8	-16,4	-13,0	2,5	2,3	1,9
S _{C1-C9} / %	-2,3	-3,1	-4,1	-19,7	-19,2	-10,9	3,4	0,9	-0,8	6,0	4,6	4,8
S _{C10-C20} / %	0,1	0,8	3,6	17,3	17,4	10,9	-0,2	-1,9	0,6	-2,0	-3,8	-4,3
S _{C21+} / %	2,2	2,3	0,7	2,4	2,1	0,0	-3,2	1,0	0,2	-4,0	-0,8	-0,5
S _{iso-Alkane} / %	-	0,0	-0,8	-	6,7	7,4	-	-1,7	-0,6	-	-1,6	-3,8
S _{Olefine} / %	-5,9	-	-	6,7	-	-	4,7	-	-	-4,6	-	-
S _{n-Alkane} / %	5,9	0,0	0,8	-6,7	-6,7	-7,4	-4,7	1,7	0,6	4,6	1,6	3,8

1: FT Ref

2: FT/HC sequentiell (Mikrofestbettreaktor)

3: FT/HC hybrid (Mikrofestbettreaktor)

Tab. O.3: Kinetische Parameter und Aktivierungsenergien der FT-Kinetik von Kwack et al. [196] angepasst an experimentelle Daten durch Minimierung der Fehlerquadratsumme nach Sun [128].

kinetische Parameter ¹	Schätzwert
$K_{\text{H}_2}^{\text{ad}} / \text{bar}^{-1}$	1,18e-4
$k_{\text{CO}} K_{\text{CO}}^{\text{ad}} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$	5,82e-2
$k_{\text{IN}} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	6,03e-1
$k_{\text{CH}_4} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	1,89e1
$k_{\text{G}} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	3,75e-1
$k_{\text{P}_2} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	1,08
$k_{\text{P}_n} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	3,75
$k_{\text{O}_2} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	0*
$k_{\text{O}_n} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	0*
$k_{\text{O}_2}^{\text{rev}} K_{\text{O}_n}^{\text{ad}} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$	0*
$k_{\text{O}_n}^{\text{rev}} K_{\text{O}_n}^{\text{ad}} / \text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$	0*
Aktivierungsenergien ²	Schätzwert
$E_{\text{A,IN}} / \text{kJ mol}^{-1}$	79,9
$E_{\text{A,G}} / \text{kJ mol}^{-1}$	99,5

¹ bei $T_{\text{ref}} = 245 \text{ }^\circ\text{C}$

² Linearisierung $k = k_{\text{ref}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{A}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)\right)$

* Olefin Readsorption wurde nicht berücksichtigt.

Tab. O.4: Gleichgewichtskonstante der WGS (bzw. RWGS) in Abhängigkeit der Temperatur berechnet nach der Methode der Minimierung der Gibbs'schen Energie (siehe Kapitel 6.2) sowie nach [233]

Temperatur / $^\circ\text{C}$	$K_{p,\text{WGS}}$ mit Minimierung Gibbs'sche Energie	$K_{p,\text{WGS}}$ nach [233], Gl. 8.3
200	233,96	236,13
300	43,25	40,72
400	13,20	12,20
500	5,47	5,11
600	2,78	2,66
700	1,62	1,61
800	1,04	1,08

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	Fläche GC-Signal	beliebig (a.u.)
a	Faktor (statistische Versuchsplanung)	beliebig (a.u.)
b	Zielgröße (statistische Versuchsplanung)	beliebig (a.u.)
c	Konzentration	mol m^{-3}
D	Diffusionskoeffizient	m s^{-2}
D	Dispersion	-
d	Durchmesser	m
E	Effekt (statistische Versuchsplanung)	beliebig (a.u.)
$E(Z)$	Erwartungswert	-
e	Anzahl der Atome	-
E_A	Aktivierungsenergie	J mol^{-1}
F	Verteilungsfunktion	-
f	Druckverlustfaktor	-
G	freie Gibbs'sche Energie	J
g	molare freie Gibbs'sche Energie	J mol^{-1}
H	Henry Koeffizient	Pa
h	molare Enthalpie	J mol^{-1}
K	Gleichgewichtskonstante	-
k	Geschwindigkeitskoeffizient	$\text{kg/s/kg}_{\text{kat}}/\text{Pa}$
L	Länge	m
\dot{m}	Massenstrom	kg s^{-1}
M	Molmasse	kg mol^{-1}
m	Masse	kg
\dot{N}	Stoffstrom	mol s^{-1}
N	Stoffmenge	mol

Symbol	Bedeutung	Einheit
N	Anzahl Versuche / Stichprobe	-
n_c	Anzahl C-Atome	-
n	Reaktionsordnung	-
P	Poyntingfaktor	-
p	Druck	Pa
\bar{R}	massenbez. Bildung/Verbrauchsgeschwindigkeit	kg/s/kg _{kat}
R	molare Bildung/Verbrauchsgeschwindigkeit	mol/s/kg _{kat}
R	universelle Gaskonstante	J mol ⁻¹ K ⁻¹
\bar{r}	massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit	kg/s/kg _{kat}
r	molare Reaktionsgeschwindigkeit	mol/s/kg _{kat}
S	Sensitivitätsmaß / Effekt	-
S	Selektivität	-
s	molare Entropie	J mol ⁻¹ K ⁻¹
T	Temperatur	°C
t	Zeit	s
u	Geschwindigkeit	m s ⁻¹
\dot{V}	Volumenstrom	m ³ s ⁻¹
V	Volumen	m ³
$V(Z)$	Varianz	-
v	Volumenverhältnis	-
w	Massenfraktion	-
WHSV	WHSV	kg/s/kg _{kat}
X	Umsatzgrad	-
x	Molanteil	-
Y	Ausbeute	-
y	Molanteil in der Gasphase	-
Z	Realgasfaktor	-
Z	beliebige Größe	beliebig (a.u.)
z	dimensionslose Länge	-

Griechische Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
Δ	Fehler	-
α	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit	-
β	Beitrag Kohlenwasserstoffklasse zur Cetanzahl	-

Symbol	Bedeutung	Einheit
ϵ	Porosität	-
η	dynamische Viskosität	Pa s
ν	kinematische Viskosität	m s^{-2}
ω	akzentrischer Faktor	-
ϕ	Fugazitätskoeffizient	-
$\tilde{\rho}$	molare Dichte	mol m^{-3}
ρ	Dichte	kg m^{-3}
σ	Gewichtungsfaktor	-
τ	Verweilzeit	s
τ	Tortuosität	-

Indizes

Index	Bedeutung
0	Leerrohr-
aus	Ausgang
Bett	Katalysatorbett
eff	effektiv
ein	Eingang
f	Feed
fl	Flüssig
FSG	Diffusionsvolumen nach Fuller, Schettler und Giddings
g	Gas
i	Spezies (Edukt)
j	Spezies (Produkt)
kat	Katalysator
korr	korrigiert
krit	kritisch
l	Element
m	gemittelt
NS	Normalsiedepunkt (bei $p = 1,013 \text{ bar}$)
p	Kettenwachstum
R	Reaktor
rec	Recycle
ref	Referenz
rel	relativ

Index	Bedeutung
roh	Roh-, scheinbare
sat	Sattdampf-
sch	Schütt-
STP	Standardbedingungen
t	Kettenabbruch

Dimensionslose Kenngrößen

Abkürzung	Bedeutung
Ψ	Weisz Modul
<i>Bo</i>	Bodenstein Zahl
<i>Re</i>	Reynolds Zahl

Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
AEL	Alkalische Elektrolyse
ASF	Anderson-Schulz-Flory
BET	Brunauer, Emmett und Teller
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BRD	Bundesrepublik Deutschland
CN	Cetanzahl
CVT	Institut für Chemische Verfahrenstechnik
DAC	Direct Air Capture
DME	Dimethylether
EBI	Engler-Bunte-Institut
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (englisch: energy dispersive X-ray spectroscopy)
EPMA	Elektronenstrahlmikrosonde
EU	Europäische Union
FFF	Fridays for Future
FID	Flammenionisationsdetektor
FTS	Fischer-Tropsch Synthese
FT	Fischer-Tropsch

Abkürzung	Bedeutung
GC	Gaschromatograph
HC	Hydrocracken (in allen Deklinationen)
HT	Hochtemperatur
IAM-ESS	Institut für Angewandte Materialien - Energiespeichersysteme
ICP	Induktiv gekoppeltes Plasma (englisch: inductively coupled plasma)
IKFT	Institut für Katalyseforschung und -technologie
IMVT	Institut für Mikroverfahrenstechnik
IPCC	International Panel on Climate Change
ITCP	Institut für technische Chemie und Polymerchemie
ITC	Institut für technische Chemie
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LCA	Lebenszyklusanalyse (englisch: life cycle assessment)
MFC	Massenstromdurchflussregler (englisch: mass flow controller)
MS	Massenspektrometer
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NIST	National Institute of Standards and Technology
NT	Niedertemperatur
OME	Oxymethylenether
PBU	Primary Building Units
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran Elektrolyse
PFR	Propfstromreaktor
PR	Peng-Robinson
PtL	Power-to-Liquid
QRNG	Quasizufallszahlengenerator (englisch: quasi-random number generator)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RTEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie
RWGS	Rückwärtige Wassergas-Shift
SBU	Secondary Building Units
SI	Système international d'unités
SLS	Statische Lichtstreuung (englisch: static light scattering)
SOEC	Festoxid Elektrolyse (englisch: solid oxide electrolyzer cell)
STP	Standardbedingungen
TEM	Transektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion

Abkürzung	Bedeutung
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
WGS	Wassergas-Shift
WHSV	massenbezogene Raumgeschwindigkeit (englisch: weight hourly space velocity)
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
XRD	Röntgendiffraktion (englisch: X-ray diffraction)
a.u.	beliebige Einheit (englisch: arbitrary unit)

Literaturverzeichnis

- [1] Hannah Kirsch, Natalie Lochmahr, Christiane Staudt, Peter Pfeifer und Roland Dittmeyer. „Production of CO₂-neutral Liquid Fuels by Integrating Fischer-Tropsch Synthesis and Hydrocracking in a Single Micro-structured Reactor: Performance Evaluation of Different Configurations by Factorial Design Experiments“. *Chemical Engineering Journal* 393 (2020), S. 124553. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124553.
- [2] Hannah Kirsch, Ulrich Sommer, Peter Pfeifer und Roland Dittmeyer. „Power to Fuel Conversion Based on Reverse Water-Gas-Shift, Fischer-Tropsch Synthesis and Hydrocracking: Mathematical Modeling and Simulation in Matlab/Simulink“. *Chemical Engineering Science* 227 (2020), S. 115930. DOI: 10.1016/j.ces.2020.115930.
- [3] International Panel on Climate Change (IPCC). „Global warming of 1.5°C“. Online im Internet: <https://www.ipcc.ch/sr15/>. Zuletzt aufgerufen: 04.02.2020.
- [4] National Centers For Environmental Information (NOAA). „Global Climate Report - Annual 2019“. Online im Internet: <https://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/201913>. Zuletzt aufgerufen: 04.02.2020.
- [5] World Meteorological Organization. „2019 set to be 2nd or 3rd warmest year on record“. Online im Internet: <https://public.wmo.int/en/media/news/2019-set-be-2nd-or-3rd-warmest-year-record>. Zuletzt aufgerufen: 04.02.2020.
- [6] International Panel on Climate Change (IPCC). „Climate Change 2014“. Online im Internet: <https://www.ipcc.ch/report/ar5/syr/>. Zuletzt aufgerufen: 04.02.2020.
- [7] Emissions Database for Global Atmospheric Research (EDGAR). „Fossil CO₂ and GHG emissions of all world countries, 2020 report“. Online im Internet: <https://edgar.jrc.ec.europa.eu/overview.php?v=booklet2020>. Zuletzt aufgerufen: 16.09.2020.
- [8] National Centers For Environmental Information (NOAA). „Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide“. Online im Internet: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>. Zuletzt aufgerufen: 16.09.2020.
- [9] Yuval Noah Harari. „21 Lektionen für das 21. Jahrhundert“. 7. Aufl. München: C.H. Beck, 2019. ISBN: 9783406727788.

- [10] Bau und Reaktorsicherheit Bundesministerium für Umwelt Naturschutz. „Klimaschutzplan 2050“. Online im Internet: <https://www.bmu.de/themen/klima-energie/klimaschutz/nationale-klimapolitik/klimaschutzplan-2050/>. Zuletzt aufgerufen: 04.02.2020.
- [11] United Nations. „Paris Agreement“. Online im Internet: <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>. Zuletzt aufgerufen: 04.02.2020.
- [12] European Climate Foundation (ECF). „Roadmap 2050“. Online im Internet: <http://www.roadmap2050.eu/>. Zuletzt aufgerufen: 04.02.2020.
- [13] „Fridays For Future“. Online im Internet: <https://www.fridaysforfuture.org/>. Zuletzt aufgerufen: 04.02.2020.
- [14] Umweltbundesamt. „CO₂-Emissionsfaktoren für fossile Brennstoffe“. Online im Internet: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1968/publikationen/co2-emissionsfaktoren_fur_fossile_brennstoffe_korrektur.pdf. Zuletzt aufgerufen: 04.02.2020.
- [15] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi). „Erneuerbare Energie in Zahlen: Nationale und internationale Entwicklung im Jahr 2018“. Online im Internet: <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/erneuerbare-energien-in-zahlen-2018.html>. Zuletzt aufgerufen: 04.02.2020.
- [16] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi). „Konventionelle Energieträger: Mineralöl und Kraftstoffe“. Online im Internet: <https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Textsammlungen/Energie/mineraloelversorgung.html>. Zuletzt aufgerufen: 04.02.2020.
- [17] ProcessNet-Arbeitsausschuss „Alternative flüssige und gasförmige Kraft- und Brennstoffe“. „Fortschrittliche alternative flüssige Brenn- und Kraftstoffe: Für Klimaschutz im globalen Rohstoffwandel“. Online im Internet: https://dechema.de/dechema_media/Downloads/Positionspapiere/2017_Positionspapier+Alt+Kraftstoffe-p-20002790.pdf. Zuletzt aufgerufen: 04.02.2020.
- [18] „Kopernikus-Projekt P2X“. Online im Internet: <https://www.kopernikus-projekte.de/projekte/power-to-x>. Zuletzt aufgerufen: 04.02.2020.
- [19] DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. „E-Fuels - Mehr als eine Option“. Online im Internet: https://dechema.de/dechema_media/Downloads/Positionspapiere/WhitePaper_E_Fuels-p-20002780.pdf. Zuletzt aufgerufen: 04.02.2020.
- [20] Florian Ausfelder und Kurt Wagemann. „Power-to-Fuels: E-Fuels as an Important Option for a Climate-Friendly Mobility of the Future“. *Chemie Ingenieur Technik* 92.1-2 (2019), S. 21-30. DOI: 10.1002/cite.201900180.
- [21] Kraftfahrtbundesamt. „Jahresbilanz des Fahrzeugbestandes am 1. Januar 2020“. Online im Internet: https://www.kba.de/DE/Statistik/Fahrzeuge/Bestand/b_jahresbilanz.html?nn=644526. Zuletzt aufgerufen: 12.03.2020.

- [22] Kraftfahrtbundesamt. „Steigendes Durchschnittsalter bei den Personenkraftwagen“. Online im Internet: https://www.kba.de/DE/Statistik/Fahrzeuge/Bestand/Fahrzeugalter/fahrzeugalter_node.html. Zuletzt aufgerufen: 04.02.2020.
- [23] DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. „1. Roadmap des Kopernikus-Projektes „Power-to-X“: Flexible Nutzung erneuerbarer Ressourcen (P2X), OPTIONEN FÜR EIN NACHHALTIGES ENERGIESYSTEM MIT POWER-TO-X TECHNOLOGIEN“. Online im Internet: https://www.kopernikus-projekte.de/lw_resource/datapool/systemfiles/elements/files/841FF1E70E00016BE0539A695E867035/live/document/P2X_Roadmap_A4_V2.pdf. Zuletzt aufgerufen: 04.02.2020.
- [24] Patrick Schmidt, Valentin Batteiger, Arne Roth, Werner Weindorf und Tetyana Raksha. „Power-to-Liquids as Renewable Fuel Option for Aviation: A Review“. *Chemie Ingenieur Technik* 90.1-2 (2018), S. 127–140. DOI: 10.1002/cite.201700129.
- [25] Ralph-Uwe Dietrich, Friedemann Albrecht und Thomas Pregger. „Erzeugung alternativer flüssiger Kraftstoffe im zukünftigen Energiesystem“. *Chemie Ingenieur Technik* 90.1-2 (2018), S. 179–192. DOI: 10.1002/cite.201700090.
- [26] Dennis Y.C. Leung, Giorgio Caramanna und M. Mercedes Maroto-Valer. „An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies“. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39 (2014), S. 426–443. ISSN: 13640321. DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.093.
- [27] Meng Yang, Chao Ma, Mimi Xu, Shujuan Wang und Lizhen Xu. „Recent Advances in CO₂ Adsorption from Air: A Review“. *Current Pollution Reports* 10.4 (2019), S. 2141. DOI: 10.1007/s40726-019-00128-1.
- [28] Mahdi Fasihi, Olga Efimova und Christian Breyer. „Techno-economic assessment of CO₂ direct air capture plants“. *Journal of Cleaner Production* 224 (2019), S. 957–980. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.03.086.
- [29] „Climeworks“. Online im Internet: <https://www.climeworks.com>.
- [30] Climeworks AG. „Capturing CO₂ from air“. *Proceedings Internationaler Motorenkongress 2017* (2017). DOI: 10.1007/978-3-658-17109-4_32.
- [31] United State Patent US1023235B2:2015. Direct air capture device.
- [32] United State Patent US9751039B2:2017. Low pressure drop structure of particle adsorbent bed for adsorption gas separation process.
- [33] United State Patent US10427086B2:2017. Low pressure drop structure of particle adsorbent bed for adsorption gas separation process.
- [34] Arno de Klerk. „Fischer-Tropsch refining“. 1. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. ISBN: 978-3-527-32605-1.
- [35] Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW). „Elektrolyse - Basics III: Funktionsprinzip der Elektrolyse“. Online im Internet: https://www.zsw-bw.de/uploads/media/Elektrolyse_Basics_III.pdf. Zuletzt aufgerufen: 12.03.2020.

- [36] Forschungsstelle für Energiewirtschaft e.V. (FfE). „Elektrolyse – Die Schlüsseltechnologie für Power-to-X“. Online im Internet: <https://www.ffe.de/publikationen/pressemeldungen/892-elektrolyse-die-schluesselftechnologie-fuer-power-to-x>. Zuletzt aufgerufen: 12.03.2020.
- [37] Diana María Amaya Dueñas, Marc Riedel, Matthias Riegraf, Rémi Costa und Kaspar Andreas Friedrich. „High Temperature Co-electrolysis for Power-to-X“. *Chemie Ingenieur Technik* 92.1-2 (2019), S. 45–52. DOI: 10.1002/cite.201900119.
- [38] „Sunfire“. Online im Internet: <https://www.sunfire.de/de/>. Zuletzt aufgerufen: 04.02.2020.
- [39] „SUNtoLIQUID“. Online im Internet: <http://www.sun-to-liquid.eu/>. Zuletzt aufgerufen: 12.03.2020.
- [40] Philipp Furler, Jonathan R. Scheffe und Aldo Steinfeld. „Syngas production by simultaneous splitting of H₂O and CO₂ via ceria redox reactions in a high-temperature solar reactor“. *Energy & Environmental Science* 5.3 (2012), S. 6098–6103. DOI: 10.1039/C1EE02620H.
- [41] Philipp Furler, Jonathan Scheffe, Michal Gorbar, Louis Moes, Ulrich Vogt und Aldo Steinfeld. „Solar Thermochemical CO₂ Splitting Utilizing a Reticulated Porous Ceria Redox System“. *Energy & Fuels* 26.11 (2012), S. 7051–7059. DOI: 10.1021/ef3013757.
- [42] Daniel Marxer, Philipp Furler, Jonathan Scheffe, Hans Geerlings, Christoph Falter, Valentin Batteiger, Andreas Sizmann und Aldo Steinfeld. „Demonstration of the Entire Production Chain to Renewable Kerosene via Solar Thermochemical Splitting of H₂O and CO₂“. *Energy & Fuels* 29.5 (2015), S. 3241–3250. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b00351.
- [43] Daniel Marxer, Philipp Furler, Michael Takacs und Aldo Steinfeld. „Solar thermochemical splitting of CO₂ into separate streams of CO and O₂ with high selectivity, stability, conversion, and efficiency“. *Energy & Environmental Science* 10.5 (2017), S. 1142–1149. DOI: 10.1039/C6EE03776C.
- [44] Martin Robinius, Alexander Otto, Philipp Heuser, Lara Welder, Konstantinos Syranidis, David Ryberg, Thomas Grube, Peter Markewitz, Ralf Peters und Detlef Stolten. „Linking the Power and Transport Sectors – Part 1: The Principle of Sector Coupling“. *Energies* 10.7 (2017), S. 956. DOI: 10.3390/en10070956.
- [45] ETIP SNET. „Sector Coupling: Concepts, State-of-the-art and Perspectives“. Online im Internet: <https://orbi.uliege.be/bitstream/2268/244983/1/ETIP-SNEP-Sector-Coupling-Concepts-state-of-the-art-and-perspectives-WG1.pdf>. Zuletzt aufgerufen: 04.02.2020.
- [46] DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. „2. Roadmap des Kopernikus-Projektes „Power-to-X“: Flexible Nutzung erneuerbarer Ressourcen (P2X), OPTIONEN FÜR EIN NACHHALTIGES ENERGIESYSTEM MIT POWER-TO-X TECHNOLOGIEN“. Online im Internet: https://www.kopernikus-projekte.de/lw_resource/datapool/systemfiles/elements/files/9D4E6229161433BAE0539A695E86BD45/live/document/Power-to-X_Roadmap_2.0.pdf. Zuletzt aufgerufen: 04.02.2020.

- [47] Hannah Kirsch, Lucas Brübach, Marcel Loewert, Michael Riedinger, Alexander Gräfenhahn, Tim Böltken, Michael Klumpp, Peter Pfeifer und Roland Dittmeyer. „CO₂-neutrale Fischer-Tropsch-Kraftstoffe aus dezentralen modularen Anlagen: Status und Perspektiven“. *Chemie Ingenieur Technik* 92.1-2 (2019), S. 91–99. DOI: 10.1002/cite.201900120.
- [48] KIT Presseinformation 107/2019. „Kohlendioxidneutrale Kraftstoffe aus Luft und Strom“. Online im Internet: https://www.kit.edu/kit/pi_2019_107_kohlendioxidneutrale-kraftstoffe-aus-luft-und-strom.php. Zuletzt aufgerufen: 04.02.2020.
- [49] Christian Henning Gierlich, Kassem Beydoun, Jürgen Klankermayer und Regina Palkovits. „Challenges and Opportunities in the Production of Oxymethylene Dimethylether“. *Chemie Ingenieur Technik* 92.1-2 (2019), S. 116–124. DOI: 10.1002/cite.201900187.
- [50] DIN EN 590:2013+A1:2017. Kraftstoffe – Dieselkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren.
- [51] DIN EN 15940:2016. Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Paraffinischer Dieselkraftstoff aus Synthese oder Hydrierungsverfahren – Anforderungen und Prüfverfahren.
- [52] Prasenjeet Ghosh und Stephen B. Jaffe. „Detailed Composition-Based Model for Predicting the Cetane Number of Diesel Fuels“. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45.1 (2006), S. 346–351. DOI: 10.1021/ie0508132.
- [53] Ayoub Sadeghzad, Richard L. Christiansen, G. Ali Sobhi und M. Edalat. „The Prediction of Cloud Point Temperature: In Wax Deposition“. *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition* (2000). DOI: 10.2118/64519-MS.
- [54] R. Pereira und V. Pasa. „Effect of mono-olefins and diolefins on the stability of automotive gasoline“. *Fuel* 85.12-13 (2006), S. 1860–1865. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.01.022.
- [55] Peter M. Maitlis und Arno de Klerk, Hrsg. „Greener Fischer-Tropsch processes for fuels and feedstocks“. 1. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2013. ISBN: 9783527329458.
- [56] Lutz König und Johann Gaube. „Fischer-Tropsch-Synthese. Neuere Untersuchungen und Entwicklungen“. *Chemie Ingenieur Technik* 55.1 (1983), S. 14–22. DOI: 10.1002/cite.330550106.
- [57] Gerard P. van der Laan und A. A. C. M. Beenackers. „Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review“. *Catalysis Reviews* 41.3-4 (1999), S. 255–318. DOI: 10.1081/CR-100101170.
- [58] Mark E. Dry. „The Fischer-Tropsch process: 1950-2000“. *Catalysis Today* 71.3-4 (2002), S. 227–241. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00453-9.
- [59] David Glasser, Diane Hildebrandt, Xinying Liu, Xiaojun Lu und Cornelius M. Masuku. „Recent advances in understanding the Fischer-Tropsch synthesis (FTS) reaction“. *Current Opinion in Chemical Engineering* 1.3 (2012), S. 296–302. DOI: 10.1016/j.coche.2012.02.001.
- [60] Hans Schulz. „Principles of Fischer-Tropsch synthesis-Constraints on essential reactions ruling FT-selectivity“. *Catalysis Today* 214 (2013), S. 140–151. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.05.009.

- [61] J. van de Loosdrecht, F. G. Botes, I. M. Ciobica, A. Ferreira, P. Gibson, D. J. Moodley, A. M. Saib, J. L. Visagie, C. J. Weststrate und J. W. Niemantsverdriet. „Fischer-Tropsch Synthesis: Catalysts and Chemistry“ (2013), S. 525–557. DOI: 10.1016/B978-0-08-097774-4.00729-4.
- [62] Wilson Shafer, Muthu Gnanamani, Uschi Graham, Jia Yang, Cornelius Masuku, Gary Jacobs und Burtron Davis. „Fischer-Tropsch: Product Selectivity-The Fingerprint of Synthetic Fuels“. *Catalysts* 9.3 (2019), S. 259. DOI: 10.3390/catal9030259.
- [63] E. Iglesia. „Fischer-Tropsch synthesis on cobalt and ruthenium. Metal dispersion and support effects on reaction rate and selectivity“. *Journal of Catalysis* 137.1 (1992), S. 212–224. DOI: 10.1016/0021-9517(92)90150-G.
- [64] E. W. Kuipers, I. H. Vinkenburg und H. Oosterbeek. „Chain Length Dependence of α -Olefin Readsorption in Fischer-Tropsch Synthesis“. *Journal of Catalysis* 152.1 (1995), S. 137–146. DOI: 10.1006/jcat.1995.1068.
- [65] Hans Schulz und Michael Claeys. „Reactions of α -olefins of different chain length added during Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst in a slurry reactor“. *Applied Catalysis A: General* 186.1-2 (1999), S. 71–90. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00165-9.
- [66] Adolph Anga Muleja, Joshua Gorimbo und Cornelius Mduduzi Masuku. „Effect of Co-Feeding Inorganic and Organic Molecules in the Fe and Co Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis: A Review“. *Catalysts* 9.9 (2019), S. 746. DOI: 10.3390/catal9090746.
- [67] R. Guettel, U. Kunz und T. Turek. „Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis“. *Chemical Engineering & Technology* 31.5 (2008), S. 746–754. DOI: 10.1002/ceat.200800023.
- [68] Gunther Kolb. „Review: Microstructured reactors for distributed and renewable production of fuels and electrical energy“. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 65 (2013), S. 1–44. DOI: 10.1016/j.cep.2012.10.015.
- [69] Hilde J. Venvik und Jia Yang. „Catalysis in microstructured reactors: Short review on small-scale syngas production and further conversion into methanol, DME and Fischer-Tropsch products“. *Catalysis Today* 285 (2017), S. 135–146. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.02.014.
- [70] L. Guillou, D. Balloy, Ph. Supiot und V. Le Courtois. „Preparation of a multilayered composite catalyst for Fischer-Tropsch synthesis in a micro-chamber reactor“. *Applied Catalysis A: General* 324 (2007), S. 42–51. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.03.006.
- [71] L. Guillou, S. Paul und V. Le Courtois. „Investigation of H₂ staging effects on CO conversion and product distribution for Fischer-Tropsch synthesis in a structured microchannel reactor“. *Chemical Engineering Journal* 136.1 (2008), S. 66–76. DOI: 10.1016/j.cej.2007.03.030.
- [72] Rune Myrstad, Sigrid Eri, Peter Pfeifer, Erling Rytter und Anders Holmen. „Fischer-Tropsch synthesis in a microstructured reactor“. *Catalysis Today* 147 (2009), S301–S304. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.07.011.

- [73] Soumitra R. Deshmukh, Anna Lee Y. Tonkovich, Kai T. Jarosch, Luke Schrader, Sean P. Fitzgerald, David R. Kilanowski, Jan J. Lerou und Terry J. Mazanec. „Scale-Up of Microchannel Reactors For Fischer-Tropsch Synthesis“. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49.21 (2010), S. 10883–10888. DOI: 10.1021/ie100518u.
- [74] L. C. Almeida, O. Sanz, D. Merino, G. Arzamendi, L. M. Gandía und M. Montes. „Kinetic analysis and microstructured reactors modeling for the Fischer-Tropsch synthesis over a Co-Re/Al₂O₃ catalyst“. *Catalysis Today* 215 (2013), S. 103–111. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.04.021.
- [75] Steve LeViness, Soumitra R. Deshmukh, Laura A. Richard und Heinz J. Robota. „Velocys Fischer-Tropsch Synthesis Technology: New Advances on State-of-the-Art“. *Topics in Catalysis* 57.6-9 (2014), S. 518–525. DOI: 10.1007/s11244-013-0208-x.
- [76] Paolo Piermartini, Tim Boeltken, Manuel Selinsek und Peter Pfeifer. „Influence of channel geometry on Fischer-Tropsch synthesis in microstructured reactors“. *Chemical Engineering Journal* 313 (2017), S. 328–335. DOI: 10.1016/j.cej.2016.12.076.
- [77] Marcel Loewert, Julian Hoffmann, Paolo Piermartini, Manuel Selinsek, Roland Dittmeyer und Peter Pfeifer. „Microstructured Fischer-Tropsch Reactor Scale-up and Opportunities for Decentralized Application“. *Chemical Engineering & Technology* 42.10 (2019), S. 2202–2214. DOI: 10.1002/ceat.201900136.
- [78] „Ineratec“. Online im Internet: <https://ineratec.de/technologien/>. Zuletzt aufgerufen: 04.02.2020.
- [79] Julius Scherzer und A. J. Gruia. „Hydrocracking Science and Technology“. Bd. v.66. Boca Raton: Chapman and Hall/CRC, 1996. ISBN: 0-8247-9760-4.
- [80] C. Bouchy, G. Hastoy, E. Guillon und J. A. Martens. „Fischer-Tropsch Waxes Upgrading via Hydrocracking and Selective Hydroisomerization“. *Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP* 64.1 (2009), S. 91–112. DOI: 10.2516/ogst/2008047.
- [81] Jens Weitkamp. „Catalytic Hydrocracking-Mechanisms and Versatility of the Process“. *ChemCatChem* 4.3 (2012), S. 292–306. DOI: 10.1002/cctc.201100315.
- [82] John Abbot und Bohdan W. Wojciechowski. „Catalytic Cracking on HY and ZSM-5 fo a Fischer-Tropsch Product“. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24 (1985), S. 501–507.
- [83] V. Calemma, S. Correr, C. Perego, P. Pollesel und L. Pellegrini. „Hydroconversion of Fischer-Tropsch waxes: Assessment of the operating conditions effect by factorial design experiments“. *Catalysis Today* 106.1-4 (2005), S. 282–287. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.07.185.
- [84] Ilenia Rossetti, Chiara Gambaro und Vincenzo Calemma. „Hydrocracking of long chain linear paraffins“. *Chemical Engineering Journal* 154.1-3 (2009), S. 295–301. DOI: 10.1016/j.cej.2009.03.018.
- [85] Simone Gamba, Laura A. Pellegrini, Vincenzo Calemma und Chiara Gambaro. „Liquid fuels from Fischer-Tropsch wax hydrocracking: Isomer distribution“. *Catalysis Today* 156.1-2 (2010), S. 58–64. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.01.009.

- [86] Toshiaki Hanaoka, Tomohisa Miyazawa, Katsuya Shimura und Satoshi Hirata. „Jet fuel synthesis from Fischer-Tropsch product under mild hydrocracking conditions using Pt-loaded catalysts“. *Chemical Engineering Journal* 263 (2015), S. 178–185. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.042.
- [87] Robert Güttel und Thomas Turek. „Improvement of Fischer-Tropsch Synthesis through Structuring on Different Scales“. *Energy Technology* 4.1 (2016), S. 44–54. DOI: 10.1002/ente.201500257.
- [88] Sina Sartipi, Michiel Makkee, Freek Kapteijn und Jorge Gascon. „Catalysis engineering of bifunctional solids for the one-step synthesis of liquid fuels from syngas: A review“. *Catal. Sci. Technol.* 4.4 (2014), S. 893–907. DOI: 10.1039/c3cy01021j.
- [89] Daniela Xulú Martínez-Vargas, Ladislao Sandoval-Rangel, Omar Campuzano-Calderon, Michel Romero-Flores, Francisco J. Lozano, K. D. P. Nigam, Alberto Mendoza und Alejandro Montesinos-Castellanos. „Recent Advances in Bifunctional Catalysts for the Fischer-Tropsch Process: One-Stage Production of Liquid Hydrocarbons from Syngas“. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 58.35 (2019), S. 15872–15901. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b01141.
- [90] Yuping Li, Tiejun Wang, Chuangzhi Wu, Yongxing Lv und Noritatsu Tsubaki. „Gasoline-Range Hydrocarbon Synthesis over Cobalt-Based Fischer-Tropsch Catalysts Supported on SiO₂/HZSM-5“. *Energy & Fuels* 22.3 (2008), S. 1897–1901. DOI: 10.1021/ef700625z.
- [91] Sina Sartipi, Kshitij Parashar, Michiel Makkee, Jorge Gascon und Freek Kapteijn. „Breaking the Fischer-Tropsch synthesis selectivity: Direct conversion of syngas to gasoline over hierarchical Co/H-ZSM-5 catalysts“. *Catal. Sci. Technol.* 3.3 (2013), S. 572–575. DOI: 10.1039/C2CY20744C.
- [92] Jeong-Chul Kim, Seungyeop Lee, Kanghee Cho, Kyungsu Na, Changq Lee und Ryong Ryoo. „Mesoporous MFI Zeolite Nanosponge Supporting Cobalt Nanoparticles as a Fischer-Tropsch Catalyst with High Yield of Branched Hydrocarbons in the Gasoline Range“. *ACS Catalysis* 4.11 (2014), S. 3919–3927. DOI: 10.1021/cs500784v.
- [93] Nadine Kruse, Albert G. Machoke, Wilhelm Schwieger und Robert Güttel. „Nanostructured Encapsulated Catalysts for Combination of Fischer-Tropsch Synthesis and Hydroprocessing“. *ChemCatChem* 7.6 (2015), S. 1018–1022. DOI: 10.1002/cctc.201403004.
- [94] E. V. Kulchakovskaya, E. Yu. Asalieva, K. O. Gryaznov, L. V. Sineva und V. Z. Mordkovich. „Effect of the mode of introduction of cobalt into a composite zeolite catalyst on the product composition of Fischer-Tropsch synthesis“. *Petroleum Chemistry* 55.1 (2015), S. 45–50. DOI: 10.1134/S0965544115010089.
- [95] Jiangyong Liu, Dan Wang, Jian-Feng Chen und Yi Zhang. „Cobalt nanoparticles imbedded into zeolite crystals: A tailor-made catalyst for one-step synthesis of gasoline from syngas“. *International Journal of Hydrogen Energy* 41.47 (2016), S. 21965–21978. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.10.004.

- [96] Vijayanand Subramanian, Vladimir L. Zholobenko, Kang Cheng, Christine Lancelot, Svetlana Heyte, Joelle Thuriot, Sébastien Paul, Vitaly V. Ordonsky und Andrei Y. Khodakov. „The Role of Steric Effects and Acidity in the Direct Synthesis of iso-Paraffins from Syngas on Cobalt Zeolite Catalysts“. *ChemCatChem* 8.2 (2016), S. 380–389. DOI: 10.1002/cctc.201500777.
- [97] Alexandre Carvalho, Maya Marinova, Nuno Batalha, Nilson R. Marcilio, Andrei Y. Khodakov und Vitaly V. Ordonsky. „Design of nanocomposites with cobalt encapsulated in the zeolite micropores for selective synthesis of isoparaffins in Fischer-Tropsch reaction“. *Catal. Sci. Technol.* 7.21 (2017), S. 5019–5027. DOI: 10.1039/c7cy01945a.
- [98] Mudassar Javed, Shilin Cheng, Guihua Zhang, Cederick Cyril Amoo, Jingyan Wang, Peng Lu, Chengxue Lu, Chuang Xing, Jian Sun und Noritatsu Tsubaki. „A facile solvent-free synthesis strategy for Co-embedded zeolite-based Fischer-Tropsch catalysts for direct gasoline production“. *Chinese Journal of Catalysis* 41.4 (2020), S. 604–612. DOI: 10.1016/S1872-2067(19)63436-4.
- [99] Chengchao Liu, Yao Chen, Yanxi Zhao, Shuai Lyu, Liang Wei, Xin Li, Yuhua Zhang und Jinlin Li. „Nano-ZSM-5-supported cobalt for the production of liquid fuel in Fischer-Tropsch synthesis: Effect of preparation method and reaction temperature“. *Fuel* 263 (2020), S. 116619. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116619.
- [100] Jingjiang He, Yoshiharu Yoneyama, Bolian Xu, Norikazu Nishiyama und Noritatsu Tsubaki. „Designing a capsule catalyst and its application for direct synthesis of middle isoparaffins“. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 21.5 (2005), S. 1699–1702. ISSN: 0743-7463. DOI: 10.1021/la047217h.
- [101] Guohui Yang, Yisheng Tan, Yizhuo Han, Jieshan Qiu und Noritatsu Tsubaki. „Increasing the shell thickness by controlling the core size of zeolite capsule catalyst: Application in iso-paraffin direct synthesis“. *Catalysis Communications* 9.15 (2008), S. 2520–2524. DOI: 10.1016/j.catcom.2008.07.006.
- [102] Xing Huang, Bo Hou, Jungang Wang, Debao Li, Litao Jia, Jiangang Chen und Yuhan Sun. „CoZr/H-ZSM-5 hybrid catalysts for synthesis of gasoline-range isoparaffins from syngas“. *Applied Catalysis A: General* 408.1-2 (2011), S. 38–46. DOI: 10.1016/j.apcata.2011.09.004.
- [103] Guohui Yang, Chuang Xing, Wataru Hirohama, Yuzhou Jin, Chunyang Zeng, Yoshifumi Suehiro, Tiejun Wang, Yoshiharu Yoneyama und Noritatsu Tsubaki. „Tandem catalytic synthesis of light isoparaffin from syngas via Fischer-Tropsch synthesis by newly developed core-shell-like zeolite capsule catalysts“. *Catalysis Today* 215 (2013), S. 29–35. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.01.010.
- [104] Yuzhou Jin, Ruiqin Yang, Yasuhiro Mori, Jian Sun, Akira Taguchi, Yoshiharu Yoneyama, Takayuki Abe und Noritatsu Tsubaki. „Preparation and performance of Co based capsule catalyst with the zeolite shell sputtered by Pd for direct isoparaffin synthesis from syngas“. *Applied Catalysis A: General* 456 (2013), S. 75–81. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.02.014.

- [105] Xingang Li, Jingjiang He, Ming Meng, Yoshiharu Yoneyama und Noritatsu Tsubaki. „One-step synthesis of H- β zeolite-enwrapped Co/Al₂O₃ Fischer-Tropsch catalyst with high spatial selectivity“. *Journal of Catalysis* 265.1 (2009), S. 26–34. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.04.009.
- [106] Wenze Li, Yingluo He, Hangjie Li, Dongming Shen, Chuang Xing und Ruiqin Yang. „Spatial confinement effects of zeolite-based micro-capsule catalyst on tuned Fischer-Tropsch synthesis product distribution“. *Catalysis Communications* 98 (2017), S. 98–101. DOI: 10.1016/j.catcom.2017.05.008.
- [107] Jan Přeč, Debora R. Strossi Pedrolo, Nilson R. Marcilio, Bang Gu, Aleksandra S. Peregu-dova, Michal Mazur, Vitaly V. Ordonsky, Valentin Valtchev und Andrei Y. Khodakov. „Core-Shell Metal Zeolite Composite Catalysts for In Situ Processing of Fischer-Tropsch Hydrocarbons to Gasoline Type Fuels“. *ACS Catalysis* 10.4 (2020), S. 2544–2555. DOI: 10.1021/acscatal.9b04421.
- [108] Zhong-Wen Liu, Xiaohong Li, Kenji Asami und Kaoru Fujimoto. „Selective production of iso-paraffins from syngas over Co/SiO₂ and Pd/beta hybrid catalysts“. *Catalysis Communi-cations* 6.8 (2005), S. 503–506. DOI: 10.1016/j.catcom.2005.04.013.
- [109] Zhong-Wen Liu, Xiaohong Li, Kenji Asami und Kaoru Fujimoto. „Formation of Isoparaffins through Pd/ β Zeolite Application in Fischer-Tropsch Synthesis“. *Energy & Fuels* 19.5 (2005), S. 1790–1794. DOI: 10.1021/ef050065t.
- [110] Alba Mena Subiranas und Georg Schaub. „Combining Fischer-Tropsch (FT) and Hydrocar-bon Reactions under FT Reaction Conditions: Catalyst and Reactor Studies with Co or Fe and Pt/ZSM-5“. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 5.1 (2007). ISSN: 1542-6580. DOI: 10.2202/1542-6580.1522.
- [111] Alba Mena Subiranas und Georg Schaub. „Combining Fischer-Tropsch (FT) and Hy-drocarbon Reactions under FT Reaction Conditions: Model Compound and Combined-Catalyst Studies“. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 7.1 (2009). DOI: 10.2202/1542-6580.2022.
- [112] Anier Freitez, Kyra Pabst, Bettina Kraushaar-Czarnetzki und Georg Schaub. „Single-Stage Fischer-Tropsch Synthesis and Hydroprocessing: The Hydroprocessing Performance of Ni/ZSM-5/ γ -Al₂O₃ under Fischer-Tropsch Conditions“. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50.24 (2011), S. 13732–13741. DOI: 10.1021/ie201913s.
- [113] Kyra Pabst, Bettina Kraushaar-Czarnetzki und Georg Schaub. „Combination of Fischer-Tropsch Synthesis and Hydroprocessing in a Single-Stage Reactor. Part II. Effect of Catalyst Combinations“. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52.26 (2013), S. 8988–8995. DOI: 10.1021/ie3030483.
- [114] Noritatsu Tsubaki, Yoshiharu Yoneyama, Keisuke Michiki und Kaoru Fujimoto. „Three-component hybrid catalyst for direct synthesis of isoparaffin via modified Fischer-Tropsch synthesis“. *Catalysis Communications* 4.3 (2003), S. 108–111. DOI: 10.1016/S1566-7367(03)00003-7.

- [115] A. Corsaro, T. Wiltowski und D. Juchelová. „The Conversion of Syngas to Liquid Fuels in a Dual-Bed Single Reactor Process“. *Petroleum Science and Technology* 32.22 (2014), S. 2722–2729. DOI: 10.1080/10916466.2014.901350.
- [116] Chenghao Sun, Peter Pfeifer und Roland Dittmeyer. „One-stage syngas-to-fuel in a micro-structured reactor: Investigation of integration pattern and operating conditions on the selectivity and productivity of liquid fuels“. *Chemical Engineering Journal* 326 (2017), S. 37–46. DOI: 10.1016/j.cej.2017.05.133.
- [117] Chenghao Sun, Michael Klumpp, Joachim R. Binder, Peter Pfeifer und Roland Dittmeyer. „Einstufige Treibstoffsynthese mittels gedruckter Katalysatorschichten in mikrostrukturieren Reaktoren“. *Chemie Ingenieur Technik* 89.7 (2017), S. 894–902. DOI: 10.1002/cite.201600180.
- [118] Xiaohong Li, Kenji Asami, Mengfei Luo, Keisuke Michiki, Noritatsu Tsubaki und Kaoru Fujimoto. „Direct synthesis of middle iso-paraffins from synthesis gas“. *Catalysis Today* 84.1-2 (2003), S. 59–65. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00301-8.
- [119] Xiaohong Li, Mengfei Luo und Kenji Asami. „Direct synthesis of middle iso-paraffins from synthesis gas on hybrid catalysts“. *Catalysis Today* 89.4 (2004), S. 439–446. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.03.054.
- [120] Zhong-Wen Liu, Xiaohong Li, Kenji Asami und Kaoru Fujimoto. „Iso-paraffins synthesis from modified Fischer-Tropsch reaction: Insights into Pd/beta and Pt/beta catalysts“. *Catalysis Today* 104.1 (2005), S. 41–47. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.03.030.
- [121] Kyung Min Cho, Sunyoung Park, Jeong Gil Seo, Min Hye Youn, Sung-Hyeon Baeck, Ki-Won Jun, Jin Suk Chung und In Kyu Song. „Production of middle distillate in a dual-bed reactor from synthesis gas through wax cracking: Effect of acid property of Pd-loaded solid acid catalysts on the wax conversion and middle distillate selectivity“. *Applied Catalysis B: Environmental* 83.3-4 (2008), S. 195–201. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.02.022.
- [122] Chenghao Sun, Tiantian Zhan, Peter Pfeifer und Roland Dittmeyer. „Influence of Fischer-Tropsch synthesis (FTS) and hydrocracking (HC) conditions on the product distribution of an integrated FTS-HC process“. *Chemical Engineering Journal* 310 (2017), S. 272–281. DOI: 10.1016/j.cej.2016.10.118.
- [123] Roald Brosius und Jack C.Q. Fletcher. „Hydrocracking under Fischer-Tropsch conditions; the effect of CO on the mass transfer resistance by metal clusters“. *Journal of Catalysis* 317 (2014), S. 318–325. DOI: 10.1016/j.jcat.2014.07.004.
- [124] Nicolas Duyckaerts, Ioan-Teodor Trotuş, Ann-Christin Swertz, Ferdi Schüth und Gonzalo Prieto. „In Situ Hydrocracking of Fischer-Tropsch Hydrocarbons: CO-Prompted Diverging Reaction Pathways for Paraffin and α -Olefin Primary Products“. *ACS Catalysis* 6.7 (2016), S. 4229–4238. DOI: 10.1021/acscatal.6b00904.
- [125] Ana G. Gayubo, Andrés T. Aguayo, Alaitz Atutxa, Rubén Prieto und Javier Bilbao. „Role of Reaction-Medium Water on the Acidity Deterioration of a HZSM-5 Zeolite“. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43.17 (2004), S. 5042–5048. DOI: 10.1021/ie0306630.

- [126] Christiane Staudt. „Herstellung flüssiger Kraftstoffe mittels Fischer-Tropsch Synthese und Hydrocracken – Untersuchung verschiedener Prozesskonfigurationen“. Bachelorarbeit. Karlsruhe: Karlsruhe Institut für Technologie, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2018.
- [127] Paolo Piermartini. „Wassergas-Konvertierungsreaktion in mikrostrukturierten Reaktoren unter hohen Drücken für CO-reiches Synthesegas“. Dissertation. Karlsruhe: Karlsruhe Institut für Technologie, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2015.
- [128] Chenghao Sun. „Direct syngas-to-fuel: integration of Fischer-Tropsch synthesis and hydrocracking in micro-structured reactors“. Dissertation. Karlsruhe: Karlsruhe Institut für Technologie, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2017.
- [129] Thomas P. Ryan. „Modern experimental design“. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2007. ISBN: 0471210773.
- [130] Wilhelm Kleppmann. „Versuchsplanung: Produkte und Prozesse optimieren“. 8., überarb. Aufl. München: Hanser, 2013. ISBN: 978-3-446-43791-3.
- [131] Karl Siebertz, David van Bebber und Thomas Hochkirchen. „Statistische Versuchsplanung: Design of Experiments (DoE)“. 2nd ed. Berlin, Heidelberg: Vieweg, 2017. ISBN: 978-3-662-55743-3.
- [132] Robert Lee. „Statistical Design of Experiments for Screening and Optimization“. *Chemie Ingenieur Technik* 91.3 (2019), S. 191–200. DOI: 10.1002/cite.201800100.
- [133] Andrei Y. Khodakov, Wei Chu und Pascal Fongarland. „Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels“. *Chemical reviews* 107.5 (2007), S. 1692–1744. DOI: 10.1021/cr050972v.
- [134] O. Borg, P. Dietzel, A. Spekelkavik, E. Tveten, J. Walmsley, S. Diplas, S. Eri, A. Holmen und E. Rytter. „Fischer-Tropsch synthesis: Cobalt particle size and support effects on intrinsic activity and product distribution“. *Journal of Catalysis* 259.2 (2008), S. 161–164. DOI: 10.1016/j.jcat.2008.08.017.
- [135] J. P. den Breejen, P. B. Radstake, G. L. Bezemer, J. H. Bitter, V. Frøseth, A. Holmen und K. P. de Jong. „On the origin of the cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch catalysis“. *Journal of the American Chemical Society* 131.20 (2009), S. 7197–7203. DOI: 10.1021/ja901006x.
- [136] Jia Yang, Erik Z. Tveten, Chen und Anders Holmen. „Understanding the effect of cobalt particle size on Fischer-Tropsch synthesis: surface species and mechanistic studies by SSITKA and kinetic isotope effect“. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 26.21 (2010), S. 16558–16567. DOI: 10.1021/la101555u.
- [137] Shreyas Rane, Øyvind Borg, Erling Rytter und Anders Holmen. „Relation between hydrocarbon selectivity and cobalt particle size for alumina supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts“. *Applied Catalysis A: General* 437-438 (2012), S. 10–17. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.06.005.

- [138] Jia Yang, Vidar Frøseth, Chen und Anders Holmen. „Particle size effect for cobalt Fischer-Tropsch catalysts based on in situ CO chemisorption“. *Surface Science* 648 (2016), S. 67–73. DOI: 10.1016/j.susc.2015.10.029.
- [139] Qingpeng Cheng, Ye Tian, Shuaishuai Lyu, Na Zhao, Kui Ma, Tong Ding, Zheng Jiang, Lihua Wang, Jing Zhang, Lirong Zheng, Fei Gao, Lin Dong, Noritatsu Tsubaki und Xingang Li. „Confined small-sized cobalt catalysts stimulate carbon-chain growth reversely by modifying ASF law of Fischer-Tropsch synthesis“. *Nature communications* 9.1 (2018), S. 3250. DOI: 10.1038/s41467-018-05755-8.
- [140] Gary Jacobs, Tapan K. Das, Yongqing Zhang, Jinlin Li, Guillaume Racoillet und Burtron H. Davis. „Fischer-Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts“. *Applied Catalysis A: General* 233.1-2 (2002), S. 263–281. DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00195-3.
- [141] A. R. de La Osa, A. de Lucas, A. Romero, J. L. Valverde und P. Sánchez. „Influence of the catalytic support on the industrial Fischer-Tropsch synthetic diesel production“. *Catalysis Today* 176.1 (2011), S. 298–302. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.12.010.
- [142] F. Diehl und A. Y. Khodakov. „Promotion of Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts with Noble Metals: a Review“. *Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP* 64.1 (2009), S. 11–24. DOI: 10.2516/ogst:2008040.
- [143] Wenping Ma, Gary Jacobs, Robert A. Keogh, Dragomir B. Bukur und Burtron H. Davis. „Fischer-Tropsch synthesis: Effect of Pd, Pt, Re, and Ru noble metal promoters on the activity and selectivity of a 25%Co/Al₂O₃ catalyst“. *Applied Catalysis A: General* 437-438 (2012), S. 1–9. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.05.037.
- [144] Zhen Dong, Haiping Zhang, Tom Whidden, Ying Zheng und Jianshe Zhao. „Highly selective Fischer-Tropsch synthesis for C₁₀-C₂₀ diesel fuel under low pressure“. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 95.8 (2017), S. 1537–1543. ISSN: 00084034. DOI: 10.1002/cjce.22812.
- [145] Robert W. Broach, Deng-Yang Jan, David A. Lesch, Santi Kulprathipanja, Eckehart Roland und Peter Kleinschmit. „Zeolites“. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* 51 (2010), S. 1091. DOI: 10.1002/14356007.a28{ \textunderscore }475.pub2.
- [146] Jens Hagen. „Industrial catalysis: A practical approach“. Third completely revised and enlarged edition. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2015. ISBN: 978-3-527-33165-9.
- [147] Francesco Regali, Magali Boutonnet und Sven Järås. „Hydrocracking of n-hexadecane on noble metal/silica-alumina catalysts“. *Catalysis Today* 214 (2013), S. 12–18. DOI: 10.1016/j.cattod.2012.10.019.
- [148] Rodrigo Suárez París, Mario Enrico L'Abbate, Leonarda Francesca Liotta, Vicente Montes, Javier Barrientos, Francesco Regali, Atte Aho, Magali Boutonnet und Sven Järås. „Hydroconversion of paraffinic wax over platinum and palladium catalysts supported on silica-alumina“. *Catalysis Today* 275 (2016), S. 141–148. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.11.026.

- [149] Ruud J. Wijngaarden, A. Kronberg und K. R. Westerterp. „Industrial catalysis: Optimizing catalysts and processes“. Weinheim und Chichester Eng.: Wiley-VCH, 1998. ISBN: 3-527-28581-4.
- [150] Stefan Stolz. „Siebdruck von elektrisch leitfähigen Keramiken zur Entwicklung heizbarer kermaischer Mikrokomponenten“. Dissertation. Freiburg im Breisgau: Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, Fakultät für Angewandte Wissenschaften, 2003.
- [151] Hung-Wen Lin, Chang-Pin Chang, Wen-Hwa Hwu und Ming-Der Ger. „The rheological behaviors of screen-printing pastes“. *Journal of Materials Processing Technology* 197.1-3 (2008), S. 284–291. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.06.067.
- [152] Frederik C. Krebs. „Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques“. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93.4 (2009), S. 394–412. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.10.004.
- [153] H. Pennemann, M. Dobra, M. Wichert und G. Kolb. „Optimization of Wash-Coating Slurries as Catalyst Carrier for Screen Printing into Microstructured Reactors“. *Chemical Engineering & Technology* 36.6 (2013), S. 1033–1041. DOI: 10.1002/ceat.201200637.
- [154] Saleem Khan, Leandro Lorenzelli und Ravinder S. Dahiya. „Technologies for Printing Sensors and Electronics Over Large Flexible Substrates: A Review“. *IEEE Sensors Journal* 15.6 (2015), S. 3164–3185. DOI: 10.1109/JSEN.2014.2375203.
- [155] Mahendra R. Somalu, Andanastuti Muchtar, Wan Ramli Wan Daud und Nigel P. Brandon. „Screen-printing inks for the fabrication of solid oxide fuel cell films: A review“. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 75 (2017), S. 426–439. DOI: 10.1016/j.rser.2016.11.008.
- [156] Gerhard Ertl. „Handbook of heterogeneous catalysis“. 2nd, completely rev. and enl. ed. Weinheim und Chichester: Wiley-VCH, 2008. ISBN: 9783527312412.
- [157] Michel Che und Jacques C. Vedrine. „Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity“. Weinheim: Wiley, 2012. ISBN: 978-3-527-32687-7.
- [158] Dmitry Murzin. „Engineering catalysis“. [Elektronische Ressource]. Berlin: de Gruyter, 2014. ISBN: 978-3-11-028337-2.
- [159] Martin Schmal. „Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications“. Cham und s.l.: Springer International Publishing, 2016. ISBN: 978-3-319-09250-8. DOI: 10.1007/978-3-319-09250-8.
- [160] Paul A. Webb und Clyde Orr. „Analytical methods in fine particle technology“. 1. ed., 2. print. Norcross: Micromeritics, 1997. ISBN: 0-9656783-0-X.
- [161] Jun Bao, Guohui Yang, Chie Okada, Yoshiharu Yoneyama und Noritatsu Tsubaki. „H-type zeolite coated iron-based multiple-functional catalyst for direct synthesis of middle isoparaffins from syngas“. *Applied Catalysis A: General* 394.1-2 (2011), S. 195–200. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.12.041.

- [162] Sajid Ali Ansari, Mohammad Mansoob Khan, Mohd Omaish Ansari und Moo Hwan Cho. „Improved electrode performance in microbial fuel cells and the enhanced visible light-induced photoelectrochemical behaviour of PtO @M-TiO₂ nanocomposites“. *Ceramics International* 41.7 (2015), S. 9131–9139. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.03.321.
- [163] S. Storsater, O. Borg, E. Blekkan und A. Holmen. „Study of the effect of water on Fischer-Tropsch synthesis over supported cobalt catalysts“. *Journal of Catalysis* 231.2 (2005), S. 405–419. DOI: 10.1016/j.jcat.2005.01.036.
- [164] Tapan K. Das, Gary Jacobs, Patricia M. Patterson, Whitney A. Conner, Jinlin Li und Burtron H. Davis. „Fischer-Tropsch synthesis: characterization and catalytic properties of rhenium promoted cobalt alumina catalysts“. *Fuel* 82.7 (2003), S. 805–815. DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00361-7.
- [165] Andrzej Borodzinski und Magdalena Bonarowska. „Relation between Crystallite Size and Dispersion on Supported Metal Catalysts“. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* 13.21 (1997), S. 5613–5620. DOI: 10.1021/la962103u.
- [166] „Periodensystem.info“. Online im Internet: <http://www.periodensystem.info/>. Zuletzt aufgerufen: 31.03.2020.
- [167] Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol und Kenneth S.W. Sing. „Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)“. *Pure and Applied Chemistry* 87.9-10 (2015), S. 1051–1069. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
- [168] M. Thommes. „Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials“. *Chemie Ingenieur Technik* 82.7 (2010), S. 1059–1073. DOI: 10.1002/cite.201000064.
- [169] Natalie Lochmahr. „Herstellung CO₂-neutraler flüssiger Kraftstoffe mittels Fischer-Tropsch Synthese und Hydrocracken - Untersuchung verschiedener Prozesskonfigurationen“. Masterarbeit. Karlsruhe: Karlsruhe Institut für Technologie, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2019.
- [170] George A. Huff und Charles N. Satterfield. „Liquid accumulation in catalyst pores in a Fischer-Tropsch fixed-bed reactor“. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 24.4 (1985), S. 986–995. ISSN: 0196-4305. DOI: 10.1021/i200031a015.
- [171] F. Pöhlmann, C. Kern, S. Rößler und A. Jess. „Accumulation of liquid hydrocarbons in catalyst pores during cobalt-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis“. *Catal. Sci. Technol.* 6.17 (2016), S. 6593–6604. ISSN: 2044-4753. DOI: 10.1039/c6cy00941g.
- [172] Stefan Rößler, Christoph Kern und Andreas Jess. „Accumulation of liquid hydrocarbons during cobalt-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis - influence of activity and chain growth probability“. *Catal. Sci. Technol.* 9.15 (2019), S. 4047–4054. ISSN: 2044-4753. DOI: 10.1039/C9CY00671K.

- [173] Wenping Ma, Gary Jacobs, Yaying Ji, Tejas Bhatelia, Dragomir B. Bukur, Syed Khalid und Burtron H. Davis. „Fischer-Tropsch Synthesis: Influence of CO Conversion on Selectivities, H₂/CO Usage Ratios, and Catalyst Stability for a Ru Promoted Co/Al₂O₃ Catalyst Using a Slurry Phase Reactor“. *Topics in Catalysis* 54.13-15 (2011), S. 757–767. DOI: 10.1007/s11244-011-9699-5.
- [174] Jia Yang, Wenping Ma, Chen, Anders Holmen und Burtron H. Davis. „Fischer-Tropsch synthesis: A review of the effect of CO conversion on methane selectivity“. *Applied Catalysis A: General* 470 (2014), S. 250–260. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.10.061.
- [175] Alexander Duerksen, Johannes Thiessen, Christoph Kern und Andreas Jess. „Fischer-Tropsch synthesis with periodical draining of a liquid-filled catalyst by hydrogenolysis“. *Sustainable Energy & Fuels* 4.4 (2020), S. 2055–2064. DOI: 10.1039/C9SE01269A.
- [176] Chenghao Sun, Zhuohui Luo, Akash Choudhary, Peter Pfeifer und Roland Dittmeyer. „Influence of the Condensable Hydrocarbons on an Integrated Fischer-Tropsch Synthesis and Hydrocracking Process: Simulation and Experimental Validation“. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56.45 (2017), S. 13075–13085. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b01326.
- [177] Kristina Chakarova, Mihail Mihaylov und Konstantin Hadjiivanov. „FTIR spectroscopic study of CO adsorption on Pt-H-ZSM-5“. *Microporous and Mesoporous Materials* 81.1-3 (2005), S. 305–312. ISSN: 13871811. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.01.033.
- [178] Yannik Neudeck. „Herstellung CO₂-neutraler flüssiger Kraftstoffe mittels Fischer-Tropsch Synthese und Hydrocracken in einem mikrostrukturierten Reaktor mit katalytisch aktiver Beschichtung“. Bachelorarbeit. Karlsruhe: Karlsruhe Institut für Technologie, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2020.
- [179] National Institute of Standards und Technology (NIST). „NIST Chemistry WebBook: Thermophysical Properties of Fluid Systems“. Online im Internet: <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>. Zuletzt aufgerufen: 24.04.2020.
- [180] „VDI-Wärmeatlas: Mit 320 Tabellen“. 11., bearb. und erw. Aufl. VDI-Buch. Berlin: Springer Vieweg, 2013. ISBN: 9783642199806.
- [181] Yash Nannoolal, Jürgen Rarey und Deresh Ramjugernath. „Estimation of pure component properties. Part 4: Estimation of the saturated liquid viscosity of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions“. *Fluid Phase Equilibria* 281.2 (2009), S. 97–119. DOI: 10.1016/j.fluid.2009.02.016.
- [182] Mariana Ramos-Estrada, Gustavo A. Iglesias-Silva und Kenneth R. Hall. „Experimental measurements and prediction of liquid densities for n-alkane mixtures“. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 38.3 (2006), S. 337–347. DOI: 10.1016/j.jct.2005.05.020.
- [183] Yash Nannoolal, Jürgen Rarey und Deresh Ramjugernath. „Estimation of pure component properties. Part 2: Estimation of critical property data by group contribution“. *Fluid Phase Equilibria* 252.1-2 (2007), S. 1–27. DOI: 10.1016/j.fluid.2006.11.014.

- [184] Yash Nannoolal, Jürgen Rarey, Deresh Ramjugernath und Wilfried Cordes. „Estimation of pure component properties. Part 1: Estimation of the normal boiling point of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions“. *Fluid Phase Equilibria* 226 (2004), S. 45–63. DOI: 10.1016/j.fluid.2004.09.001.
- [185] Bruce E. Poling, John Michael Prausnitz und John Paul O’Connell. „The properties of gases and liquids“. 5. ed., internat. ed. New York, NY: McGraw-Hill, 2001. ISBN: 0-07-011682-2.
- [186] Andreas Jess und Peter Wasserscheid. „Chemical technology: An integral textbook“. Weinheim: Wiley-VCH, 2013. ISBN: 9783527304462.
- [187] Yash Nannoolal, Jürgen Rarey und Deresh Ramjugernath. „Estimation of pure component properties. Part 3: Estimation of the vapor pressure of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions“. *Fluid Phase Equilibria* 269.1-2 (2008), S. 117–133. DOI: 10.1016/j.fluid.2008.04.020.
- [188] John J. Marano und Gerald D. Holder. „Characterization of Fischer-Tropsch liquids for vapor-liquid equilibria calculations“. *Fluid Phase Equilibria* 138.1-2 (1997), S. 1–21. ISSN: 03783812. DOI: 10.1016/S0378-3812(97)00166-0.
- [189] David S. Newsome. „The Water-Gas Shift Reaction“. *Catalysis Reviews* 21.2 (1980), S. 275–318. DOI: 10.1080/03602458008067535.
- [190] B. J. McBride, M. J. Zehe und S. Gordon. „NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species“. *Glenn Research Center NASA TP-2002-211556* (2002).
- [191] G. Arzamendi, P. M. Diéguez, M. Montes, J. A. Odriozola, E. Falabella Sousa-Aguiar und L. M. Gandía. „Computational fluid dynamics study of heat transfer in a microchannel reactor for low-temperature Fischer-Tropsch synthesis“. *Chemical Engineering Journal* 160.3 (2010), S. 915–922. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2009.12.028.
- [192] Henning Becker, Robert Güttel und Thomas Turek. „Performance of diffusion-optimised Fischer-Tropsch catalyst layers in microchannel reactors at integral operation“. *Catal. Sci. Technol.* 9.9 (2019), S. 2180–2195. DOI: 10.1039/C9CY00457B.
- [193] Anders Holmen, Hilde J. Venvik, Rune Myrstad, Jun Zhu und Chen. „Monolithic, microchannel and carbon nanofibers/carbon felt reactors for syngas conversion by Fischer-Tropsch synthesis“. *Catalysis Today* 216 (2013), S. 150–157. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.06.006.
- [194] Carlo Giorgio Visconti, Enrico Tronconi, Gianpiero Groppi, Luca Lietti, Massimo Iovane, Stefano Rossini und Roberto Zennaro. „Monolithic catalysts with high thermal conductivity for the Fischer-Tropsch synthesis in tubular reactors“. *Chemical Engineering Journal* 171.3 (2011), S. 1294–1307. DOI: 10.1016/j.cej.2011.05.014.
- [195] Carsten Knobloch, Robert Güttel und Thomas Turek. „Holdup and Pressure Drop in Micro Packed-Bed Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis“. *Chemie Ingenieur Technik* 85.4 (2013), S. 455–460. DOI: 10.1002/cite.201200202.

- [196] Seung-Ho Kwack, Myung-June Park, Jong Wook Bae, Kyoung-Su Ha und Ki-Won Jun. „Development of a kinetic model of the Fischer-Tropsch synthesis reaction with a cobalt-based catalyst“. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 104.2 (2011), S. 483–502. DOI: 10.1007/s11144-011-0369-1.
- [197] Chiara Gambaro, Vincenzo Calemma, Daniele Molinari und Joeri Denayer. „Hydrocracking of Fischer-Tropsch waxes: Kinetic modeling via LHHW approach“. *AIChE Journal* 57.3 (2011), S. 711–723. DOI: 10.1002/aic.12291.
- [198] J. W. Gosselink und W. H. J. Stork. „Coping with Catalyst Deactivation in Hydrocracking: Catalyst and Process Development“. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36.8 (1997), S. 3354–3359. DOI: 10.1021/ie9605995.
- [199] I.M Sobol. „Global sensitivity indices for nonlinear mathematical models and their Monte Carlo estimates“. *Mathematics and Computers in Simulation* 55.1-3 (2001), S. 271–280. DOI: 10.1016/S0378-4754(00)00270-6.
- [200] Santiago Salas Ventura. „Herstellung CO₂-neutraler flüssiger Kraftstoffe mittels Fischer-Tropsch Synthese und Hydrocracken – Reaktorsimulation mittels Matlab ®“. Masterarbeit. Karlsruhe: Karlsruhe Institut für Technologie, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2020.
- [201] H. H. Rachford und J. D. Rice. „Procedure for Use of Electronic Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium“. *Journal of Petroleum Technology* 4.10 (1952), S. 19–3. ISSN: 0149-2136. DOI: 10.2118/952327-g.
- [202] Jürgen Gmehling, Michael Kleiber, Bärbel Kolbe und Jürgen Rarey, Hrsg. „Chemical thermodynamics for process simulation“. Second, completely revised and enlarged edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2019. ISBN: 3527809473.
- [203] Ding-Yu Peng und Donald B. Robinson. „Two and three phase equilibrium calculations for systems containing water“. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 54.6 (1976), S. 595–599. ISSN: 00084034. DOI: 10.1002/cjce.5450540620.
- [204] Joseph M. Smith, Hendrick C. van Ness, Michael M. Abbott und Mark Thomas Swihart. „Introduction to chemical engineering thermodynamics“. Eighth edition. New York, NY: McGraw-Hill Education, 2018. ISBN: 978-1259696527.
- [205] Chorng H. Twu, John E. Coon und John R. Cunningham. „A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 1. Peng-Robinson equation“. *Fluid Phase Equilibria* 105.1 (1995), S. 49–59. ISSN: 03783812. DOI: 10.1016/0378-3812(94)02601-V.
- [206] P. M. Mathias, J. F. Boston und S. Watanasiri. „Effective utilization of equations of state for thermodynamic properties in process simulation“. *AIChE Journal* 30.2 (1984), S. 182–186. ISSN: 00011541. DOI: 10.1002/aic.690300203.
- [207] Harry A. J. Watson und Paul I. Barton. „Reliable Flash Calculations: Part 3. A Nonsmooth Approach to Density Extrapolation and Pseudoproperty Evaluation“. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56.50 (2017), S. 14832–14847. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b03233.

- [208] Harry A. J. Watson, Matias Vikse, Truls Gundersen und Paul I. Barton. „Reliable Flash Calculations: Part 1. Nonsmooth Inside-Out Algorithms“. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56.4 (2017), S. 960–973. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b03956.
- [209] Braden D. Kelly und Arno de Klerk. „Modeling Vapor-Liquid-Liquid Phase Equilibria in Fischer-Tropsch Syncrude“. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54.40 (2015), S. 9857–9869. ISSN: 0888-5885. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b02616.
- [210] Ulrich Sommer. „Herstellung CO₂-neutraler flüssiger Kraftstoffe mittels Fischer-Tropsch Synthese und Hydrocracken – Simulation verschiedener Prozesskonfigurationen mittels Matlab ®“. Masterarbeit. Karlsruhe: Karlsruhe Institut für Technologie, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2019.
- [211] Thomas Riedel, Michael Claeys, Hans Schulz, Georg Schaub, Sang-Sung Nam, Ki-Won Jun, Myoung-Jae Choi, Gurram Kishan und Kyu-Wan Lee. „Comparative study of Fischer-Tropsch synthesis with H₂/CO and H₂/CO₂ syngas using Fe- and Co-based catalysts“. *Applied Catalysis A: General* 186.1-2 (1999), S. 201–213. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00173-8.
- [212] Yongqing Zhang, Gary Jacobs, Dennis E. Sparks, Mark E. Dry und Burtron H. Davis. „CO and CO₂ hydrogenation study on supported cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts“. *Catalysis Today* 71.3-4 (2002), S. 411–418. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00468-0.
- [213] Robert W. Dorner, Dennis R. Hardy, Frederick W. Williams, Burtron H. Davis und Heather D. Willauer. „Influence of Gas Feed Composition and Pressure on the Catalytic Conversion of CO₂ to Hydrocarbons Using a Traditional Cobalt-Based Fischer-Tropsch Catalyst“. *Energy & Fuels* 23.8 (2009), S. 4190–4195. DOI: 10.1021/ef900275m.
- [214] Carlo Giorgio Visconti, Luca Lietti, Enrico Tronconi, Pio Forzatti, Roberto Zennaro und Elisabetta Finocchio. „Fischer-Tropsch synthesis on a Co/Al₂O₃ catalyst with CO₂ containing syngas“. *Applied Catalysis A: General* 355.1-2 (2009), S. 61–68. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.11.027.
- [215] Yali Yao, Diane Hildebrandt, David Glasser und Xinying Liu. „Fischer-Tropsch Synthesis Using H₂/CO/CO₂ Syngas Mixtures over a Cobalt Catalyst“. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49.21 (2010), S. 11061–11066. DOI: 10.1021/ie100414y.
- [216] Tim Holtkamp. „Direktsynthese flüssiger Kraftstoffe auf der Basis von CO₂ und H₂ durch Prozessintegration von Wassergas-Shift-Reaktion und Fischer-Tropsch-Synthese“. Masterarbeit. Karlsruhe: Karlsruhe Institut für Technologie, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2018.
- [217] Julian Schnitzius. „Herstellung von Kohlenwasserstoffen durch Direktaktivierung von CO₂ mittels eines Kobalt-Eisen-Spinell-Katalysators“. Bachelorarbeit. Karlsruhe: Karlsruhe Institut für Technologie, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2019.
- [218] Wei Wang, Shengping Wang, Xinbin Ma und Jinlong Gong. „Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide“. *Chemical Society reviews* 40.7 (2011), S. 3703–3727. DOI: 10.1039/c1cs15008a.

- [219] Gonzalo Prieto. „Carbon Dioxide Hydrogenation into Higher Hydrocarbons and Oxygenates: Thermodynamic and Kinetic Bounds and Progress with Heterogeneous and Homogeneous Catalysis“. *ChemSusChem* 10.6 (2017), S. 1056–1070. DOI: 10.1002/cssc.201601591.
- [220] Samrand Saeidi, Sara Najari, Farhad Fazlollahi, Maryam Khoshtinat Nikoo, Fatemeh Sefidkon, Jiří Jaromír Klemeš und Larry L. Baxter. „Mechanisms and kinetics of CO₂ hydrogenation to value-added products: A detailed review on current status and future trends“. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 80 (2017), S. 1292–1311. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.204.
- [221] Wenhui Li, Haozhi Wang, Xiao Jiang, Jie Zhu, Zhongmin Liu, Xinwen Guo und Chunshan Song. „A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts“. *RSC Advances* 8.14 (2018), S. 7651–7669. DOI: 10.1039/C7RA13546G.
- [222] D. Schanke, A. M. Hilmen, E. Bergene, K. Kinnari, E. Rytter, E. Dnanes und A. Holmen. „Study of the deactivation mechanism of Al₂O₃-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts“. *Catalysis Letters* 34.3-4 (1995), S. 269–284. DOI: 10.1007/BF00806876.
- [223] A. M. Hilmen, D. Schanke, K. F. Hanssen und A. Holmen. „Study of the effect of water on alumina supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts“. *Applied Catalysis A: General* 186.1-2 (1999), S. 169–188. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00171-4.
- [224] P.J van Berge, J. van de Loosdrecht, S. Barradas und A.M van der Kraan. „Oxidation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts as a deactivation mechanism“. *Catalysis Today* 58.4 (2000), S. 321–334. DOI: 10.1016/S0920-5861(00)00265-0.
- [225] Jinlin Li, Xiaodong Zhan, Yongqing Zhang, Gary Jacobs, Tapan Das und Burtron H. Davis. „Fischer-Tropsch synthesis: effect of water on the deactivation of Pt promoted Co/Al₂O₃ catalysts“. *Applied Catalysis A: General* 228.1-2 (2002), S. 203–212. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00977-2.
- [226] Gary Jacobs, Patricia M. Patterson, Yongqing Zhang, Tapan Das, Jinlin Li und Burtron H. Davis. „Fischer-Tropsch synthesis: deactivation of noble metal-promoted Co/Al₂O₃ catalysts“. *Applied Catalysis A: General* 233.1-2 (2002), S. 215–226. DOI: 10.1016/S0926-860X(02)00147-3.
- [227] Gary Jacobs, Tapan K. Das, Patricia M. Patterson, Jinlin Li, Luc Sanchez und Burtron H. Davis. „Fischer-Tropsch synthesis XAFS“. *Applied Catalysis A: General* 247.2 (2003), S. 335–343. DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00107-8.
- [228] A. M. Saib, D. J. Moodley, I. M. Ciobîcă, M. M. Hauman, B. H. Sigwebela, C. J. Weststrate, J. W. Niemantsverdriet und J. van de Loosdrecht. „Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts“. *Catalysis Today* 154.3-4 (2010), S. 271–282. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.02.008.
- [229] Nikolaos E. Tsakoumis, Magnus Rønning, Øyvind Borg, Erling Rytter und Anders Holmen. „Deactivation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts: A review“. *Catalysis Today* 154.3-4 (2010), S. 162–182. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.02.077.

- [230] M. Sadeqzadeh, S. Chambrey, S. Piché, P. Fongarland, F. Luck, D. Curulla-Ferré, D. Schweich, J. Bousquet und A. Y. Khodakov. „Deactivation of a Co/Al₂O₃ Fischer-Tropsch catalyst by water-induced sintering in slurry reactor: Modeling and experimental investigations“. *Catalysis Today* 215 (2013), S. 52–59. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.03.022.
- [231] Majid Sadeqzadeh, Stéphane Chambrey, Jingping Hong, Pascal Fongarland, Francis Luck, Daniel Curulla-Ferré, Daniel Schweich, Jacques Bousquet und Andrei Y. Khodakov. „Effect of Different Reaction Conditions on the Deactivation of Alumina-Supported Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts in a Milli-Fixed-Bed Reactor: Experiments and Modeling“. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53.17 (2014), S. 6913–6922. DOI: 10.1021/ie4040303.
- [232] Moritz Wolf, Emma K. Gibson, Ezra J. Olivier, Jan H. Neethling, C. Richard A. Catlow, Nico Fischer und Michael Claeys. „Water-Induced Formation of Cobalt-Support Compounds under Simulated High Conversion Fischer-Tropsch Environment“. *ACS Catalysis* 9.6 (2019), S. 4902–4918. DOI: 10.1021/acscatal.9b00160.
- [233] D. Mendes, A. Mendes, L. M. Madeira, A. Iulianelli, J. M. Sousa und A. Basile. „The water-gas shift reaction: from conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors-a review“. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 5.1 (2010), S. 111–137. DOI: 10.1002/apj.364.
- [234] R. Guil-López, N. Mota, J. Llorente, E. Millán, B. Pawelec, J. L. G. Fierro und R. M. Navarro. „Methanol Synthesis from CO₂: A Review of the Latest Developments in Heterogeneous Catalysis“. *Materials (Basel, Switzerland)* 12.23 (2019). ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma12233902.
- [235] Ratchprapa Satthawong, Naoto Koizumi, Chunshan Song und Pattarapan Prasassarakich. „Bimetallic Fe-Co catalysts for CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons“. *Journal of CO₂ Utilization* 3-4 (2013), S. 102–106. DOI: 10.1016/j.jcou.2013.10.002.
- [236] Davide Mattia, Matthew D. Jones, Justin P. O’Byrne, Owen G. Griffiths, Rhodri E. Owen, Emma Sackville, Marcelle McManus und Pawel Plucinski. „Towards Carbon-Neutral CO₂ Conversion to Hydrocarbons“. *ChemSusChem* 8.23 (2015), S. 4064–4072. DOI: 10.1002/cssc.201500739.
- [237] Jian Wei, Qingjie Ge, Ruwei Yao, Zhiyong Wen, Chuanyan Fang, Lisheng Guo, Hengyong Xu und Jian Sun. „Directly converting CO₂ into a gasoline fuel“. *Nature communications* 8 (2017), S. 15174. DOI: 10.1038/ncomms15174.
- [238] Junhui Liu, Anfeng Zhang, Xiao Jiang, Min Liu, Yanwei Sun, Chunshan Song und Xinwen Guo. „Selective CO₂ Hydrogenation to Hydrocarbons on Cu-Promoted Fe-Based Catalysts: Dependence on Cu-Fe Interaction“. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6.8 (2018), S. 10182–10190. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b01491.
- [239] Wenjia Wang, Xiao Jiang, Xiaoxing Wang und Chunshan Song. „Fe-Cu Bimetallic Catalysts for Selective CO₂ Hydrogenation to Olefin-Rich C₂₊ Hydrocarbons“. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57.13 (2018), S. 4535–4542. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b00016.

- [240] Xu Cui, Peng Gao, Shenggang Li, Chengguang Yang, Ziyu Liu, Hui Wang, Liangshu Zhong und Yuhan Sun. „Selective Production of Aromatics Directly from Carbon Dioxide Hydrogenation“. *ACS Catalysis* 9.5 (2019), S. 3866–3876. DOI: 10.1021/acscatal.9b00640.
- [241] Wensheng Ning, Bei Li, Biao Wang, Xiazhen Yang und Yangfu Jin. „Enhanced Production of C₅₊ Hydrocarbons from CO₂ Hydrogenation by the Synergistic Effects of Pd and K on γ -Fe₂O₃ Catalyst“. *Catalysis Letters* 149.2 (2019), S. 431–440. DOI: 10.1007/s10562-018-2622-y.
- [242] Adrian Ramirez, Samy Ould-Chikh, Lieven Gevers, Abhishek Dutta Chowdhury, Edy Abou-Hamad, Antonio Aguilar-Tapia, Jean-Louis Hazemann, Nimer Wehbe, Abdullah J. Al Abdulghani, Sergey M. Kozlov, Luigi Cavallo und Jorge Gascon. „Tandem Conversion of CO₂ to Valuable Hydrocarbons in Highly Concentrated Potassium Iron Catalysts“. *ChemCatChem* 11.12 (2019), S. 2879–2886. ISSN: 18673880. DOI: 10.1002/cctc.201900762.
- [243] David L. Williamson, Carmelo Herdes, Laura Torrente-Murciano, Matthew D. Jones und Davide Mattia. „N-Doped FeCNT for Combined RWGS/FT CO₂ Hydrogenation“. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7.7 (2019), S. 7395–7402. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00672.
- [244] Friedemann G. Albrecht, Daniel H. König, Nadine Baucks und Ralph-Uwe Dietrich. „A standardized methodology for the techno-economic evaluation of alternative fuels – A case study“. *Fuel* 194 (2017), S. 511–526. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.12.003.
- [245] Gregor Herz, Erik Reichelt und Matthias Jahn. „Techno-economic analysis of a co-electrolysis-based synthesis process for the production of hydrocarbons“. *Applied Energy* 215 (2018), S. 309–320. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.02.007.
- [246] Maximilian Decker, Felix Schorn, Remzi Can Samsun, Ralf Peters und Detlef Stolten. „Off-grid power-to-fuel systems for a market launch scenario – A techno-economic assessment“. *Applied Energy* 250 (2019), S. 1099–1109. DOI: 10.1016/j.apenergy.2019.05.085.
- [247] Laura E. Hombach, Larissa Doré, Katrin Heidgen, Heiko Maas, Timothy J. Wallington und Grit Walther. „Economic and environmental assessment of current (2015) and future (2030) use of E-fuels in light-duty vehicles in Germany“. *Journal of Cleaner Production* 207 (2019), S. 153–162. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.09.261.
- [248] Peter Viebahn, Alexander Scholz und Ole Zelt. „The Potential Role of Direct Air Capture in the German Energy Research Program – Results of a Multi-Dimensional Analysis“. *Energies* 12.18 (2019), S. 3443. DOI: 10.3390/en12183443.
- [249] Carlotta Panzone, Régis Philippe, Alban Chappaz, Pascal Fongarland und Alain Bengaouer. „Power-to-Liquid catalytic CO₂ valorization into fuels and chemicals: focus on the Fischer-Tropsch route“. *Journal of CO₂ Utilization* 38 (2020), S. 314–347. DOI: 10.1016/j.jcou.2020.02.009.
- [250] Youssef Sellami. „Process Simulation of different process configurations of Fischer-Tropsch-Synthesis and Hydrocracking using Aspen ®“. Masterarbeit. Karlsruhe: Karlsruhe Institut für Technologie, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik (CIW), 2019.

- [251] Serdar Irahimli. „Production of CO₂-neutral liquid fuels by Fischer-Tropsch synthesis and hydrocracking - techno-economic evaluation of decentralised PtL processes“. Masterarbeit. Karlsruhe: Karlsruhe Institut für Technologie, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2020.
- [252] Hans Schulz. „Katalysatoren und Selektivitätslenkung bei der Fischer-Tropsch-Synthese“. Forschungsbericht. Karlsruhe: Eggenstein/Leopoldshafen : Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik Karlsruhe, 1980.
- [253] Hans Schulz. „Untersuchungen über Katalysatoren, Selektivitäten und Reaktoren bei der Fischer-Tropsch-Synthese“. Forschungsbericht. Karlsruhe: Eggenstein/Leopoldshafen : Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik Karlsruhe, 1984.
- [254] Michael Claeys. „Selektivität, Elementarschritte und kinetische Modellierung bei der Fischer-Tropsch-Synthese“. Dissertation. Karlsruhe: Karlsruhe Institut für Technologie, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 1998.
- [255] Thomas Riedel. „Reaktionen von CO₂ bei der Fischer-Tropsch-Synthese: Kinetik und Selektivität“. Dissertation. Karlsruhe: Karlsruhe Institut für Technologie, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2002.
- [256] Alba Mena Subiranas. „Combining Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) and Hydrocarbon Reactions in one Reactor“. Dissertation. Karlsruhe: Karlsruhe Institut für Technologie, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2009.
- [257] Kyra Pabst. „Katalysatorkonfigurationen für die Kombination von Fischer-Tropsch-Synthese und Hydroprocessing in einem Reaktor“. Dissertation. Karlsruhe: Karlsruhe Institut für Technologie, Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2013.
- [258] Rudolf E. Kaiser. „Gas-Chromatographie“. 2. Aufl. Bd. 22. B I Hochschultaschenbücher. Mannheim: Bibliogr. Inst, 1973. ISBN: 3-411-00022-8.
- [259] A. M. Hilmen, D. Schanke und A. Holmen. „TPR study of the mechanism of rhenium promotion of alumina-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts“. *Catalysis Letters* 38.3-4 (1996), S. 143–147. DOI: 10.1007/BF00806560.
- [260] EUROKIN. „Spreadsheet for Assessment of Transport Limitations in Gas-Solid Fixed Beds“. Online im Internet: https://www.eurokin.org/wp-content/uploads/webtool/EUROKIN_fixed-bed_html.htm. Zuletzt aufgerufen: 24.04.2020.
- [261] Octave Levenspiel. „Chemical reaction engineering“. 3.ed. Hoboken: Wiley, 1999. ISBN: 9780471254249.
- [262] Robert H. Perry und Don W. Green, Hrsg. „Perry’s chemical engineers’ handbook“. 7. ed., [3. Nachdr.] Perry’s chemical engineers’ platinum edition. New York, NY: McGraw-Hill, 1999. ISBN: 0-07-049841-5.
- [263] R. Krishna, G. C. Joshi, R. C. Purohit, K. M. Agrawal, P. S. Verma und S. Bhattacharjee. „Correlation of pour point of gas oil and vacuum gas oil fractions with compositional parameters“. *Energy & Fuels* 3.1 (1989), S. 15–20. DOI: 10.1021/ef00013a003.
- [264] Andrea Saltelli. „Global sensitivity analysis: The primer“. Chichester, England und Hoboken, NJ: John Wiley, 2008. ISBN: 9780470725184.

[265] National Institute of Standards und Technology (NIST). „NIST Chemistry WebBook“. Online im Internet: <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/>. Zuletzt aufgerufen: 27.05.2020.