

Direkte katalytische Hydrierung von CO₂ zu langkettigen Kohlenwasserstoffen – Kinetik, Selektivität und Skalierung

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

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

genehmigte

DISSERTATION

von

Lucas Tim Brübach, M. Sc.

aus Helmstedt

Tag der mündlichen Prüfung: 05.07.2024

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Peter Pfeifer

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek



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 von Januar 2019 bis November 2022 während meiner Tätigkeit als Doktorand am Institut für Mikroverfahrenstechnik des Karlsruher Instituts für Technologie im Rahmen des Verbundprojekts *PowerFuel* (Förderkennzeichen: 03EIV071B), das vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz im Rahmen der Fördermaßnahme *Energiewende im Verkehr: Sektorkopplung durch die Nutzung strombasierter Kraftstoffe* gefördert wurde.

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Pfeifer, danke ich für die Möglichkeit, dass ich meine Dissertation bei ihm schreiben durfte. Ich danke ihm von ganzem Herzen für die vielen, lehrreichen Jahre in seiner Arbeitsgruppe. Für das große Vertrauen, das er mir und meiner Arbeit stets entgegengebracht hat, bin ich sehr dankbar. Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek bedanke ich mich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Heike Balmer, Daniel Hodonj und Dennis Trützler haben mit ihren Masterarbeiten entscheidend zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen. Ihnen, sowie Tom Grom, Cornelia Schorle, Matthias Schöffler, Georg Rabsch und allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Mikroverfahrenstechnik danke ich für die unverzichtbare Unterstützung. Ebenso bedanke ich mich bei Malina Burcea (CVT), Dr. Peter Weidler (IFG) und Dr. Thomas Bergfeldt (IAM-AWP) für die Unterstützung bei Katalysatorcharakterisierungen.

Michael Riedinger, Linus Biffar, Ellen Gapp, Alexander Wunsch, Marcel Löwert, Tabea Stadler und Robin Dürrschnabel danke ich für die gemeinsame Zeit am Institut. Die vielen gemeinsamen Stunden, mit all ihren Höhen und Tiefen, werden mir immer in guter Erinnerung bleiben.

Am Wichtigsten war und ist jedoch zu jeder Zeit die Unterstützung meiner Familie, meiner Freundin und meinen Freunden gewesen. Sie haben mich mein gesamtes Studium sowie meine Promotion begleitet und unterstützt. Ohne Sie wäre das alles niemals möglich gewesen.

Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden, vom Verfasser federführend, bereits in den nachfolgenden Publikationen veröffentlicht. Persönliche Kopien der Artikel, die von der American Chemical Society veröffentlicht wurden, sind per *ACS Articles on Request* über die angegebenen Links kostenfrei verfügbar.

- [1] Lucas Brübach, Daniel Hodonj und Peter Pfeifer. “Kinetic Analysis of CO₂ Hydrogenation to Long-Chain Hydrocarbons on a Supported Iron Catalyst”. In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 61.4 (2022), S. 1644–1654, DOI: 10.1021/acs.iecr.1c04018, *ACS Articles on Request*: <https://pubs.acs.org/articlesonrequest/AOR-PXFCJCATI9HNPST6SE7C>.
- [2] Lucas Brübach, Daniel Hodonj, Linus Biffar und Peter Pfeifer. “Detailed Kinetic Modeling of CO₂-Based Fischer–Tropsch Synthesis”. In: *Catalysts* 12.6 (2022), S. 630, DOI: 10.3390/catal12060630.
- [3] Lucas Brübach, Dennis Trützler, Daniel Hodonj und Peter Pfeifer. “Influence of Recycle Operation on the Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Long-Chain Hydrocarbons”. In: *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 62.1 (2023), S. 199–210, DOI: 10.1021/acs.iecr.2c03452, *ACS Articles on Request*: <https://pubs.acs.org/articlesonrequest/AOR-PCH8EIIWX29JDMHH4SR9>.

Zahlreiche Abbildungen und Tabellen dieser Arbeit wurden aus den bereits veröffentlichten Publikationen adaptiert. Die betroffenen Abbildungen und Tabellen werden im Folgenden aufgeführt. Auf eine weitere Referenzierung im Fließtext wird verzichtet.

- Abbildungen 4.1, 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 & 5.5 und die Tabellen 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, A.14, A.15 & A.16 wurden von Brübach et al. [2] mit Erlaubnis der American Chemical Society adaptiert, Copyright ©2022 die Autoren, veröffentlicht von der American Chemical Society.
- Abbildungen 5.8, 5.9, 5.10, 5.12, 5.13, 5.14, 5.15, 5.16, 5.17 & A.1 und die Tabellen 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 & A.2 wurden mit Erlaubnis von Brübach et al. [1] adaptiert, Copyright ©2022 die Autoren.
- Abbildungen 4.2, 6.1, 6.2, 6.3, 7.1, 7.3, 7.4, 7.5, 7.8, 7.9, 7.10, A.8 & A.9 und die Tabellen 6.1 6.3, 6.4, 7.1, 7.2, 7.3, 7.4 & A.3 wurden von Brübach et al. [3] mit Erlaubnis der American Chemical Society adaptiert, Copyright ©2022 die Autoren, veröffentlicht von der American Chemical Society.

Kurzzusammenfassung

Der internationale Flugverkehr ist langfristig auf kohlenwasserstoffbasierte Kraftstoffe angewiesen. Für eine erfolgreiche Energiewende in diesem Verkehrssektor ist die CO₂-neutrale Bereitstellung dieser Kraftstoffe somit zwingend erforderlich. Aktuell wird hierfür die strombasierte Synthese (Power-to-Liquid: PtL) von Kerosin (PtL-Kerosin) favorisiert. Eine mögliche Produktionsroute, die in einigen Projekten für PtL-Kerosin favorisiert wird, basiert auf der Fischer-Tropsch-Synthese (FTS). Hierbei wird Synthesegas (H₂ und CO) in einer polymerisationsähnlichen Reaktion zu einem Kohlenwasserstoffgemisch konvertiert. Für eine PtL-Anwendung ist die strombasierte Synthesegasbereitstellung jedoch aktuell bzgl. des technologischen Reifegrads ein kritischer Punkt. Eine enorme technische Vereinfachung wäre möglich, wenn CO₂ in einer modifizierten FTS direkt zu langkettigen Kohlenwasserstoffen hydriert werden könnte (sog. CO₂-FTS). In dieser Arbeit wurde deshalb die technische Umsetzbarkeit der CO₂-FTS im Kontext eines PtL-Verfahrens für Flugturbinenkraftstoff experimentell und simulativ untersucht.

Für die experimentellen Arbeiten wurden zwei Versuchsanlagen konzipiert, aufgebaut und erfolgreich betrieben. Die erste Anlage (Laboranlage) wurde auf Katalysatortests unter kontrollierten Bedingungen in einem großen Parameterbereich ausgelegt. Die zweite, größere Anlage (Kreislaufanlage) wurde für anwendungsnahe Untersuchungen unter Kreislaufbedingungen konzipiert. Als Modellkatalysator kam dabei ein auf γ -Al₂O₃ geträgerter, mit Kalium promotierter, eisenbasierter Katalysator (Fe-K/ γ -Al₂O₃) zum Einsatz. Bei den Modellierungsarbeiten wurde zunächst ein einfaches, globales Kinetikmodell auf Basis von Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Ansätzen (LHHW) entwickelt, das die Modellierung des Eduktverbrauchs erlaubt. Zur gleichzeitigen Modellierung der Produktverteilung wurde anschließend ein detailliertes Kinetikmodell entwickelt. Das detaillierte Modell ermöglicht, in Kombination mit einer Zustandsgleichung zur Beschreibung des Phasengleichgewichts in den Produktabscheidern, die komponentenaufgelöste Simulation des hier favorisierten Kreislaufprozesses. Auf Basis von Literaturstudien, der experimentellen Ergebnisse und der entwickelten Modelle wurde schließlich eine konzeptionelle Skalierung in den industriellen Maßstab auf Basis eines Rohrbündelreaktors erarbeitet.

Die Untersuchungen haben klar gezeigt, dass die CO₂-FTS mit einem eisenbasierten Katalysator als Kreislaufreaktor technisch umsetzbar ist. Der Prozess weist sehr viele Ähnlichkeiten mit der etablierten Hochtemperatur-FTS auf, wodurch zahlreiche existierende Konzepte übertragbar sind. Insbesondere für die Raffinierung des kurz-kettigen, 1-Alken-reichen Rohprodukts zu Kerosin existieren bereits technisch ausgereifte Verfahren. Der hohe Anteil an 1-Alkenen im Rohprodukt macht die CO₂-FTS ebenfalls attraktiv für eine Chemieanwendung. 1-Alkene sind wichtige Ausgangsstoffe für Kunststoffe und Spezialchemikalien, die für eine Klimawende langfristig ebenfalls über einen CO₂-neutralen Weg bereitgestellt werden müssen. Eine kombinierte Chemie-/Kraftstoffanwendung ist deshalb ein vielversprechendes Konzept.

Abstract

International aviation will continue to rely on hydrocarbon-based fuels in the long term. For a successful energy transition in this sector, the CO₂-neutral provision of these fuels is thus absolutely essential. Currently, the electricity-based synthesis (Power-to-Liquid: PtL) of kerosene (PtL-kerosene) is preferred for a successful energy transition. One possible production route, which is being favored in several current PtL-kerosene projects, is based on the Fischer-Tropsch synthesis (FTS). In this process, synthesis gas (H₂ and CO) is converted into a hydrocarbon mixture through a polymerization-like reaction. However, for a PtL application, the electricity-based synthesis gas generation is currently a critical point in terms of technological maturity. A significant technological simplification could be achieved if CO₂ could be directly hydrogenated into long-chain hydrocarbons in a modified FTS process (so-called CO₂-FTS). This work therefore experimentally and simulationally examined the technical feasibility of CO₂-FTS within the context of a PtL process for jet fuel.

For the experimental work, two test setups were designed, built, and successfully operated. The first setup (lab-scale setup) was designed for catalyst testing under controlled conditions over a wide parameter range. The second, larger one (recycle setup) was designed for application-oriented investigations under recycle conditions. A γ -Al₂O₃-supported iron-based catalyst promoted with potassium (Fe-K/ γ -Al₂O₃) was used as the model catalyst. In the modeling work, a simple global kinetic model based on Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) approaches was initially developed, allowing for the modeling of reactant consumption. Subsequently, a detailed kinetic model was developed for simultaneous modeling of the product distribution. The detailed model, in combination with an equation of state describing the phase equilibrium in the product traps, enables the component-resolved simulation of the preferred recycle process. Based on literature studies, experimental results, and the developed models, a conceptual scale-up to industrial scale was finally elaborated.

The investigations clearly demonstrated that CO₂-FTS with an iron-based catalyst is technically feasible as a recycle reactor. The process shares many similarities with the established high-temperature FTS, making numerous existing concepts transferable. Especially for the refining of the short-chain, 1-alkene-rich raw product into kerosene, mature processes already exist. The high proportion of 1-alkenes in the raw product also makes CO₂-FTS attractive for a chemical application. 1-alkenes are an important feedstock for plastics and specialty chemicals, which must also be provided via a CO₂-neutral pathway for a climate transition in the long term. Therefore, a combined chemical/fuel application is a promising concept.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Energiewende im Verkehrssektor	2
1.2	Strombasierte Synthese von Kerosin	4
1.3	Fischer-Tropsch-Route	6
2	Herangehensweise und Aufbau dieser Arbeit	9
3	Grundlagen der CO₂-basierten Fischer-Tropsch-Synthese	11
3.1	Fischer-Tropsch-Synthese	11
3.2	Reaktionsnetzwerk	14
3.3	Thermodynamik	16
3.4	Katalysatoren	19
3.5	Reaktionsmechanismus und Produktverteilung	22
3.6	Kinetische Modellierung	28
3.7	Prozesskonzepte	31
3.8	Reaktordesign	32
4	Experimenteller Teil und Methoden	37
4.1	Katalysatoren	37
4.2	Versuchsanlagen	38
4.2.1	Laboranlage	38
4.2.2	Kreislaufanlage	39
4.3	Versuchsauswertung	43
4.3.1	Produktanalyse und -quantifizierung	43
4.3.2	Datenauswertung und Definitionen	45
4.4	Versuchsdurchführung	47
5	Katalysatorperformance und kinetische Modellierung	49
5.1	Experimente	49
5.2	Katalysatoraktivität, -stabilität und typische Produktzusammensetzung	50
5.3	Einfluss der Prozessbedingungen auf katalytische Aktivität und global-kinetische Modellierung	53
5.3.1	Modellierung	53
5.3.2	Ergebnisse und Diskussion	55

5.4	Einfluss der Prozessbedingungen auf Produktzusammensetzung und detaillierte kinetische Modellierung	63
5.4.1	Modellierung	63
5.4.2	Ergebnisse und Diskussion	69
5.5	Schlussfolgerungen	81
6	Skalierungseffekte auf Katalysatorebene	83
6.1	Experimente	83
6.2	Modellierung	84
6.3	Ergebnisse und Diskussion	87
6.3.1	Einfluss der Katalysatorpräparation und Langzeittests	87
6.3.2	Partikelgrößenvariation	88
6.4	Schlussfolgerungen	91
7	Einfluss von Kreislaufbetrieb	93
7.1	Experimente	93
7.2	Modellierung	95
7.2.1	Reaktor	95
7.2.2	Phasengleichgewicht	96
7.3	Ergebnisse und Diskussion	97
7.3.1	Eduktverbrauch und Katalysatordeaktivierung	97
7.3.2	Produktzusammensetzung	100
7.3.3	Kettenlängenverteilung	102
7.3.4	Sekundärreaktionen	103
7.3.5	Modellierung der Produktverteilung	106
7.4	Schlussfolgerungen	109
8	Konzeptionelle Skalierung in den industriellen Maßstab	111
8.1	Syntheschleife	111
8.2	2D-Simulation eines gekühlten Einzelrohres	114
8.2.1	Modellierung	114
8.2.2	Ergebnisse und Diskussion	117
8.3	Produktraffinierung zu Kerosin	120
8.3.1	Kraftstoffspezifikationen und Raffinierziel	120
8.3.2	Raffineriedesign	124
8.4	Schlussfolgerungen	127
9	Zusammenfassung und Ausblick	129
10	Literatur	133

11	Abkürzungs- und Symbolverzeichnisse	155
A	Anhang	163
A.1	Minimierung der Gibbs-Energie	163
A.2	Katalysatorherstellung und -charakterisierung	164
A.3	Details der gaschromatographischen Analysen	167
A.4	Berechnung von thermophysikalischen Stoffdaten	175
A.5	Berechnung von Transportgrößen in durchströmten Schüttungen	179
A.6	Beurteilung von Transporteffekten bei Kinetikmessungen	183
A.7	Herleitung des global-kinetischen Modells und Modelldiskriminierung	187
A.8	Nichtlineare Regression und Statistische Analyse	194
A.9	Phasengleichgewichtsberechnungen	199

1 Einleitung

Im Pariser Klimaschutzabkommen hat die internationale Staatengemeinschaft 2015 beschlossen, den durch menschliche Aktivitäten verursachten Anstieg der globalen Durchschnittstemperatur auf deutlich unter 2 °C gegenüber dem vorindustriellen Niveau zu begrenzen [4]. Die Einhaltung dieses sog. Zwei-Grad-Ziels erfordert einen deutlichen Rückgang der globalen, anthropogenen Treibhausgasemissionen. 2019 hat CO₂ 73% der weltweiten Treibhausgasemissionen[†] ausgemacht und leistet damit den größten Beitrag an der anthropogenen Klimaerwärmung [5]. Die Entwicklung der weltweiten CO₂-Emissionen[‡] in den letzten Jahrzehnten ist in Grafik 1.1 dargestellt. Bis auf einen leichten Rückgang der Emissionen in 2020, der durch die globale Covid-19-Pandemie verursacht wurde, ist weiterhin ein Anstieg der fossilen CO₂-Emissionen zu beobachten [6]. Der Anteil des Verkehrssektors lag dabei seit 1990 relativ konstant bei ca. 20%, was einen großen Teil der globalen Treibhausgasemissionen darstellt. Für den Verkehrssektor sind also Maßnahmen zur Reduktion von Emissionen dringend erforderlich, um das Zwei-Grad-Ziel einzuhalten.

Im Vergleich zur globalen Entwicklung ist die Lage in Deutschland (s. Abbildung 1.2) positiver zu bewerten. Die fossilen Gesamt-CO₂-Emissionen konnten von 1990–2021 bereits um ca. 35% reduziert werden. Die Emissionen im Verkehrssektor fielen im gleichen Zeitraum aber nur um 10%. Entsprechend des Bundes-Klimaschutzgesetzes müssen die Treibhausgasemissionen des Verkehrssektors[§] bis 2030 um fast 50% sinken und bis 2045 soll sogar eine Netto-Treibhausgasneutralität für ganz Deutschland

[†] ohne Treibhausgasemissionen durch Landnutzung

[‡] Hier nur fossile CO₂-Emissionen: Nutzung fossiler Brennstoffe, Industrieprozesse und Produktnutzung (Verbrennung, Fackeln, Zement, Stahl, Chemikalien und Harnstoff)

[§] Der internationale Flugverkehr wird hierbei nicht berücksichtigt

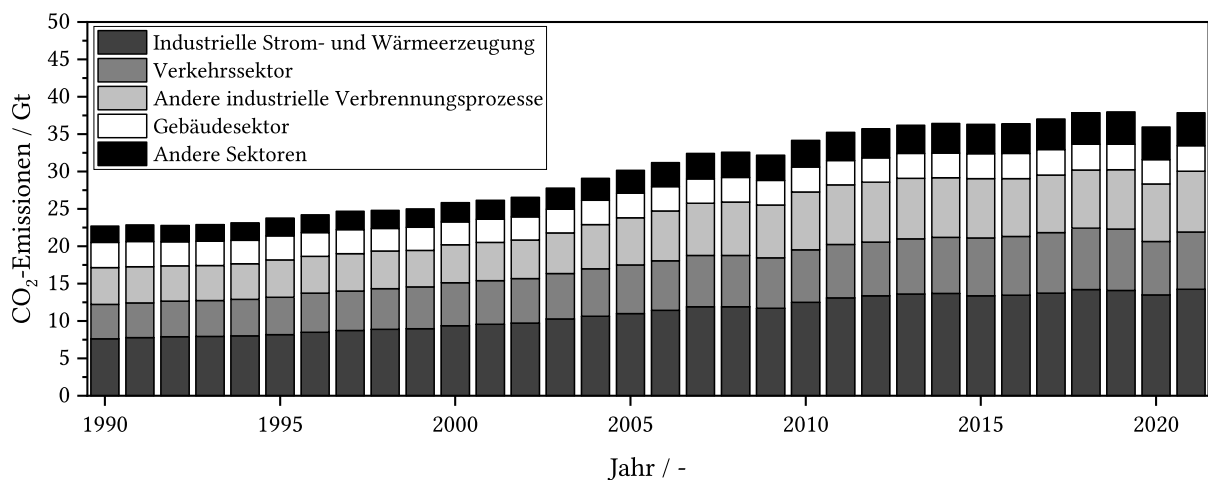


Abbildung 1.1: Entwicklung der weltweiten fossilen CO₂-Emissionen von 1990–2021 nach Sektoren, Quelle: Joint Research Centre [6].

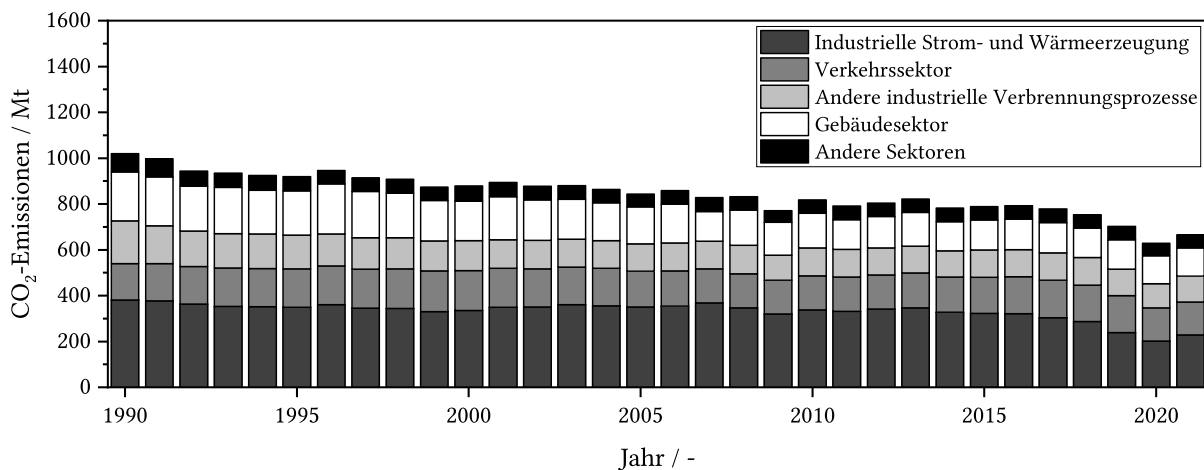


Abbildung 1.2: Entwicklung der fossilen CO₂-Emissionen von 1990–2021 nach Sektoren in Deutschland, Quelle: Joint Research Centre [6].

erreicht werden [7]. Deutschland droht die selbstgesteckten Klimaschutzziele im Verkehrssektor mit den bisherigen Maßnahmen deutlich zu verfehlen [8]. Es sind somit in Deutschland, aber auch auf globaler Ebene, zusätzliche Maßnahmen für die Reduktion von Treibhausgasemissionen und die Energiewende im Verkehrssektor dringend notwendig.

1.1 Energiewende im Verkehrssektor

Die Entwicklung des Endenergieverbrauchs aus erneuerbaren Energien im Verkehrssektor in Deutschland von 1990–2021 ist in Abbildung 1.3 gezeigt. In den frühen 2000er Jahren konnte ein deutlicher Zuwachs an erneuerbaren Energien (v.a. Biodiesel und Bioethanol) im Verkehr erreicht werden. Seit 2006 stagniert jedoch sowohl der absolute Beitrag von ca. 35 GWh, als auch der relative Beitrag von ca. 6%. Es wird somit deutlich, dass die bisherigen Einsparungen von Treibhausgasemissionen im Verkehrssektor hauptsächlich durch den Einsatz von Biokraftstoffen der ersten Generation[†] erreicht wurden.

Das Umweltbundesamt hat acht Bausteine für einen erfolgreichen Klimaschutz im Verkehrssektor definiert: Elektrifizierung und Effizienzsteigerung von Pkw & Lkw, Abbau klimaschädlicher Subventionen, verursachergerechte Bepreisung, Geschwindigkeitsbegrenzung, Ausbau der Schiene, Stärkung des Umweltverbands und der Einsatz postfossiler Kraftstoffe [8]. Für Pkw ist die Elektrifizierung mit regenerativ erzeugtem Strom eindeutig die energieeffizienteste Lösung für eine nachhaltige Mobilität [9]. Schwere Nutzfahrzeuge sowie der internationale Luft- und Seeverkehr werden jedoch auch weiterhin auf Kraftstoffe (Kohlenwasserstoffe, H₂, NH₃, etc.) angewiesen sein, da diese teilweise nicht wirtschaftlich elektrifiziert werden können [8–14]. Kraftstoffe werden deshalb auch langfristig ein notwendiger Baustein des Verkehrssektors sein.

[†]Kraftstoffe aus Anbaubiomasse und Reststoffen, v.a. Biodiesel und Bioethanol

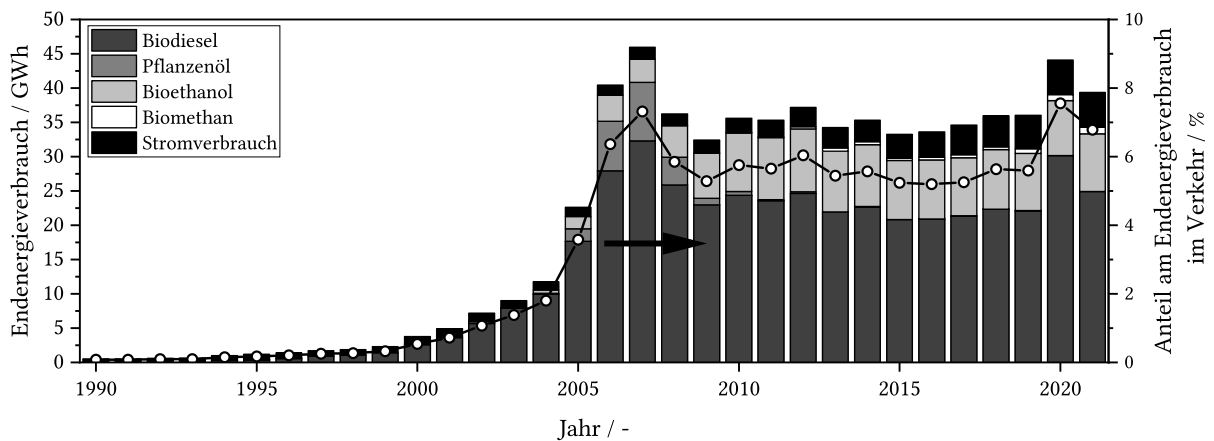


Abbildung 1.3: Entwicklung des Endenergieverbrauchs aus erneuerbaren Energien im Verkehrssektor in Deutschland von 1990–2021, Quelle: Arbeitsgruppe Erneuerbare Energien-Statistik [16].

Der Einsatz von Biokraftstoffen der ersten Generation wird aufgrund der ökologischen Folgewirkungen (Wasserverbrauch, Flächenbedarf und geringes Treibhausgasreduzierungspotenzial) langfristig in größerem Maßstab nicht befürwortet [9, 13, 15]. Biokraftstoffe der zweiten Generation[†] werden wahrscheinlich zukünftig einen Beitrag zur Treibhausgasreduzierung beitragen. Das Potenzial ist aber begrenzt und könnte nach Modellrechnungen von Schmied et al. [9] im Jahr 2050 nur ca. 10% des weltweiten Endenergieverbrauchs des Verkehrssektors decken. Ein treibhausgasneutraler Verkehr der Zukunft erfordert somit auch den Einsatz von Kraftstoffen, die mit erneuerbarem Strom synthetisch erzeugt werden. Technische Möglichkeiten sind dabei Power-to-Gas (z.B. PtG-CH₄ oder PtG-H₂), sowie Power-to-Liquid (PtL) [12].

In dieser Arbeit wird der Fokus auf strombasierten, synthetischen Kohlenwasserstoffen für den Luftverkehr (PtL-Kerosin[‡]) liegen. Der globale Luftverkehr trug laut Lee et al. [17] im Jahr 2011 3,5% zur anthropogenen Klimaerwärmung bei (bei weiterhin steigenden Emissionen), wobei dabei nur ein Drittel der Klimawirkung auf CO₂-Emissionen entfällt. Der Einsatz von PtL-Kerosin ermöglicht im Luftverkehr deshalb nicht nur eine Reduktion der CO₂-Emissionen, sondern durch eine modifizierte chemische Zusammensetzung (insb. frei von Aromaten) auch eine deutliche Reduktion der klimawirksamen nicht-CO₂-Effekte (u.a. Folgewirkungen von Rußbildung bei der Verbrennung) [18, 19]. Dies trifft ebenso auf biomassebasierte Herstellungsrouten zu [20].

[†]Kraftstoffe aus Reststoffen, die nicht in Konkurrenz zum Nahrungsmittelanbau stehen und nicht stofflich genutzt werden können, z.B. Zellulose-Ethanol oder Biomass-to-Liquid-Prozesse

[‡]Die Begriffe *Flugturbinenkraftstoff* und *Kerosin* werden in dieser Arbeit nicht synonym verwendet. Flugturbinenkraftstoff bezeichnet einen spezifikationsgerechten Kraftstoff, der für die Nutzung in der zivilen Luftfahrt zugelassen ist. Kerosin bezeichnet ein Kohlenwasserstoffgemisch, das ein Bestandteil von Flugturbinenkraftstoff ist bzw. zu diesem verarbeitet werden könnte.

1.2 Strombasierte Synthese von Kerosin

In Deutschland wurde die Notwendigkeit von PtL-Kerosin aus erneuerbaren Stromquellen zum Erreichen der Klimaschutzziele erkannt. Anknüpfend an die Nationale Wasserstoffstrategie [21] hat die Bundesregierung mit der PtL-Roadmap [11] ein Konzept zum Markthochlauf dieser Technologie entwickelt. Das Konzept sieht für Flugturbinenkraftstoff eine Mindestquote von im Jahr 2026 anfänglich 0,5% PtL-Kerosin vor, die 2028 auf 1% und 2030 auf 2% steigt. Diese Quote wurde im Bundesimmissionsschutzgesetz [22] bereits gesetzlich verankert. Auf EU-Ebene wurde als Teil des *fit-for-55* Paket für den Luftverkehr die *ReFuelEU-Aviation-Initiative* vorgeschlagen. Diese sieht für Flugturbinenkraftstoff ebenfalls eine sukzessiv steigende, verbindliche Mindestquote für nachhaltiges Kerosin vor [23]. Dabei ist zusätzlich eine Sub-Quote für PtL-Kerosin vorgesehen. Die vom Europäischen Parlament vorgeschlagenen Quoten sind in Abbildung 1.4 dargestellt. Langfristig wird dementsprechend PtL-Kerosin auch auf EU-Ebene für den Luftverkehr zur Reduktion von Treibhausgasemissionen favorisiert.

Eine vereinfachte schematische Darstellung der Produktion von PtL-Kerosin ist in Abbildung 1.5 gezeigt. H₂ wird dabei über eine H₂O-Elektrolyse erzeugt, die mit erneuerbarem Strom betrieben wird. Als Kohlenstoffquelle dient CO₂, das aus der Atmosphäre, einem industriellen Abgasstrom oder einer biogenen Quelle gewonnen wird. Aus H₂ und CO₂ wird anschließend in der Synthese ein Rohkraftstoff erzeugt, der abschließend zu Kerosin raffiniert wird. Die Synthese kann entweder über eine Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) oder eine Methanol-basierte Route erfolgen. Die aktuellen Normen für Flugturbinenkraftstoff schränken die zulässigen Syntheserouten jedoch stark ein.

Flugturbinenkraftstoff für die zivile Luftfahrt (Jet A & Jet A-1) ist international nach ASTM D1655 [24] und DefStan 91-91 [25] genormt. ASTM D1655 erlaubt die co-Raffinierung von Kohlenwasserstoffen, die mittels FTS aus Synthesegas erzeugt wurden, mit konventionellem Erdöl bis zu einem Volumenanteil von

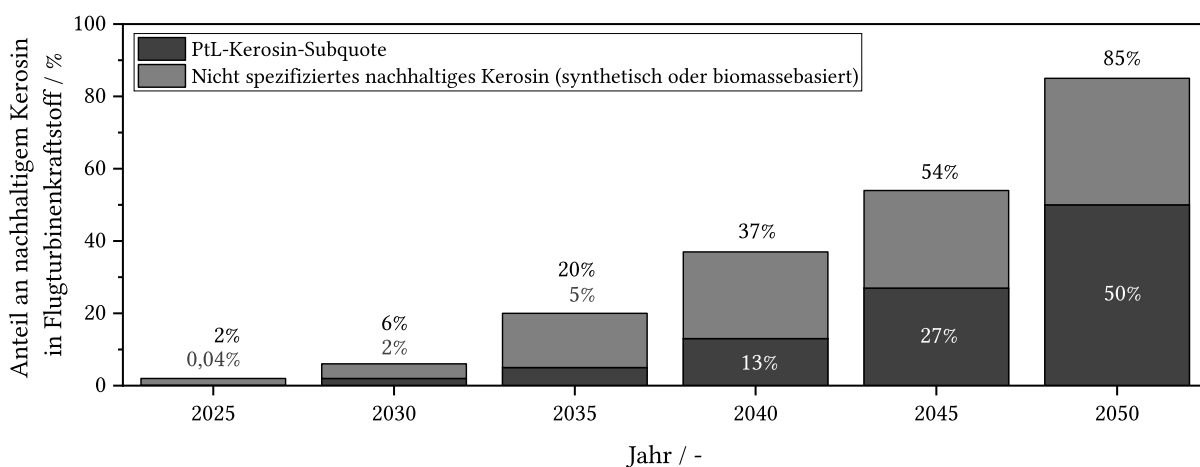


Abbildung 1.4: Vom Europäischen Parlament vorgeschlagene Mindestquoten an nachhaltigem Kerosin für Flugturbinenkraftstoff in der EU, Quelle: Europäisches Parlament [23].

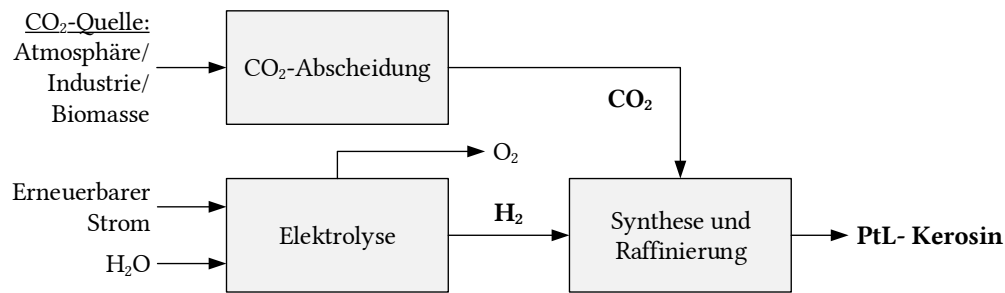


Abbildung 1.5: Vereinfachte schematische Darstellung der Produktion von PtL-Kerosin.

5%. Diese Route könnte insbesondere für den Markthochlauf von PtL-Kerosin relevant sein, da existierende Raffinerien genutzt werden könnten. Die Beimischung von synthetischen Kohlenwasserstoffen ist nach ASTM D7566 [26] reguliert, wobei der maximale Beimischungsanteil aktuell auf 50 Vol.-% begrenzt ist. Nach ASTM D7566 muss zudem jede Syntheseroute ein eigenes Zulassungsverfahren durchlaufen. Aus diesem Grund ist aktuell ausschließlich die FTS[†] unter Nutzung von Synthesegas (H₂ & CO) zur Erzeugung und Beimischung von PtL-Kerosin zugelassen.

Prinzipiell ist es über eine Einzelzulassung bereits möglich vollsynthetischen Flugturbinenkraftstoff für den internationalen Luftverkehr zu nutzen (s. *Sasol Fully Synthetic Jet Fuel* [27] entsprechend DefStan 91-91 [25]). Der Ansatz ist dabei die gezielte Aromatenerzeugung, um die Zusammensetzung eines Erdöl-basierten Kraftstoffes zu reproduzieren. In Anbetracht der Motivation auch klimawirksame nicht-CO₂-Effekte (s.o.) mit PtL-Kerosin zu reduzieren, erscheint dieser Ansatz aber nicht sinnvoll. Es ist wahrscheinlicher, dass durch technische Modifikationen an Flugzeugen langfristig höhere Anteile an synthetischem, paraffinischem Kerosin (SPK) zugelassen werden [10].

Die Konversion von Methanol zu Mitteldestillaten (Kerosin und Diesel) wurde bereits in den 80er Jahren von Mobil (*Mobil Olefin to Gasoline and Distillate*) entwickelt [28, 29]. Die Technologie wurde zwar nicht in den industriellen Maßstab skaliert, besitzt aber dennoch einen hohen technologischen Reifegrad [10]. Die Absicht zur Skalierung und Zulassung der Methanol-Route wurde bereits von mehreren Seiten erklärt [30–33]. Der große Vorteil der Methanol-Route ist, dass CO₂ mit H₂ direkt zu Methanol umgesetzt werden kann und kein separater CO₂-Aktivierungsschritt wie bei der FTS notwendig ist (s. Kapitel 1.3). Diese Arbeit behandelt jedoch ausschließlich eine FTS-basierte Syntheseroute. Die Methanol-Route wird deshalb hier nicht im Detail betrachtet.

Die bisher einzige kommerzielle Anlage zur Erzeugung von PtL-Kerosin befindet sich in Werlte, Deutschland, und wird seit 2021 von der Solarbelt gGmbH betrieben [34]. Die Anlage mit einer Kapazität von 350 t a^{-1‡} erzeugt auf Basis der FTS synthetisches Rohöl (Syncrude), das in der Raffinerie Heide mit

[†] *Fischer-Tropsch hydroprocessed synthesized paraffinic kerosine* (FT-SPK) nach ASTM D7566 Annex A1 oder *Fischer-Tropsch hydroprocessed synthesized paraffinic kerosine plus aromatics* (FT-SPK/A) nach ASTM D7566 Annex A4

[‡]Die Kapazität entspricht eher einer Pilotanlage und nicht einer kommerziell üblichen, großtechnischen Anlage

konventionellem Rohöl zu Jet A-1 co-raffiniert wird. Weitere kommerzielle Anlagen zur Erzeugung von PtL-Kerosin auf Basis der FTS sind aktuell in Deutschland (Frankfurt-Höchst [35], Green Fuels Hamburg [36]), den Niederlanden (Synkero [37]) und Norwegen (Norsk E-Fuel [38]) geplant.

1.3 Fischer-Tropsch-Route

Eine vereinfachte, allgemeine Verfahrenskonfiguration für die Produktion von PtL-Kerosin über die Fischer-Tropsch-Route ist in Abbildung 1.6 gegeben. Aus H_2O , CO_2 und regenerativ erzeugtem Strom wird zunächst Synthesegas (H_2 & CO) erzeugt, das anschließend in der FTS[†] zu einem Kohlenwasserstoffgemisch (Syncrude) umgesetzt wird. Das Syncrude wird final mittels Hydrocracking[‡] und destillativer Fraktionierung zu verschiedenen Kohlenwasserstoffprodukten (LPG, Naphtha, Kerosin und Diesel) verarbeitet.

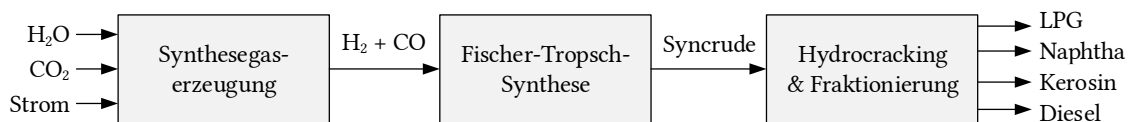


Abbildung 1.6: Vereinfachte, allgemeine Verfahrenskonfiguration zur Produktion von PtL-Kerosin mittels Fischer-Tropsch-Synthese (ohne Kreislaufströme).

Die FTS und anschließende Aufarbeitung mittels Hydrocracking sind dabei technologisch voll ausgereifte Verfahren, die bereits in großtechnischem Maßstab eingesetzt werden [10, 39]. Die Ausbeute der verschiedenen Produkte wird vor allem über die Betriebsweise des Hydrocracking-Reaktors bestimmt und kann dabei auf entweder Diesel oder Kerosin maximiert werden [39]. Die technologische Herausforderung der FTS-Route besteht aktuell vor allem in der Bereitstellung des Synthesegases, insbesondere bei der CO_2 -Aktivierung [10].

In Abbildung 1.7 sind drei mögliche Verfahrenskonfigurationen zur Erzeugung eines strombasierten Synthesegases für eine nachgeschaltete FTS gezeigt. Die gleichzeitige Elektrolyse von H_2O und CO_2 (co-Elektrolyse) in einer Hochtemperatur-Festoxid-Elektrolysezelle stellt die aktuell effizienteste Produktionsroute für Synthesegas dar [40]. Die Technologie ist für einen großtechnischen Einsatz jedoch nicht ausreichend ausgereift [10]. Die zweite Möglichkeit ist die Reduktion von CO_2 mit Elektrolyse- H_2 über die reverse Wassergaskonvertierungsreaktion (RWGS) in einem elektrisch beheizten Hochtemperaturreaktor [41]. Diese Technologie kommt in der PtL-Kerosin-Anlage in Werlte zum Einsatz [34]. Sie wurde aber noch nicht im großtechnischen Maßstab demonstriert und wird als kritischer Punkt bei der Technologiereife der RWGS-FTS-Kombination angesehen [10]. Eine technisch ausgereifte Alternativlösung, die aber mit einem deutlichen Effizienzverlust einhergeht, ist eine zweistufige Abbildung

[†] ausgeführt als Niedertemperatur-FTS mit einem Kobalt-basierten Katalysator

[‡] Hydrocracking schließt Hydrierung, Hydroisomerisierung und Hydrodeoxygenierung mit ein

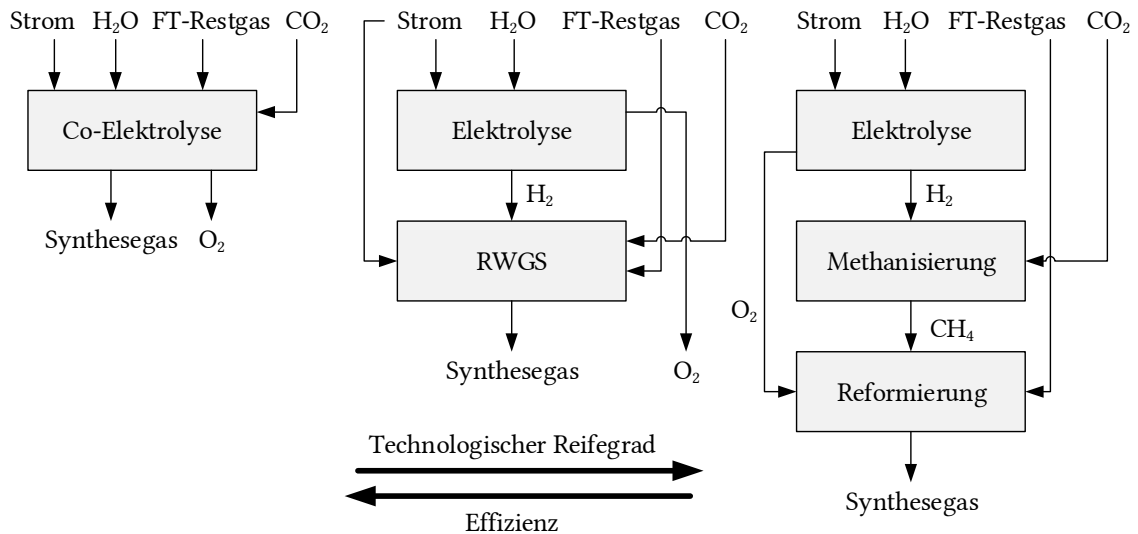


Abbildung 1.7: Vereinfachte Verfahrenskonfigurationen zur strombasierten Bereitstellung von Synthesegas für eine nachgeschaltete Fischer-Tropsch-Synthese.

des RWGS-Prozesses. Dabei wird CO₂ zunächst mit Elektrolyse-H₂ methanisiert. Das gebildete CH₄ kann anschließend mit O₂ aus der Elektrolyse zu einem Synthesegas reformiert werden (z.B. mittels autothermer Reformierung) [42].

Eine enorme technische Vereinfachung der FTS-Route könnte, analog zur Methanol-Route, durch die direkte Hydrierung von CO₂ zu langkettigen Kohlenwasserstoffen in einem Syntheseschritt erreicht werden. Bereits seit den 30er Jahren ist bekannt, dass auch CO₂ über eine modifizierte FTS (CO₂-FTS) zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden kann [43, 44]. Diese Route könnte deshalb auch für die Produktion von PtL-Kerosin entsprechend Abbildung 1.8 geeignet sein. Das Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, die technische Machbarkeit der CO₂-FTS im Kontext eines Verfahrens zur Produktion von PtL-Kerosin zu untersuchen. An dieser Stelle wird jedoch bereits darauf hingewiesen, dass es sich bei der CO₂-FTS um eine für die ASTM D7566 neue Syntheseroute handelt, die eine eigene Zulassung nach ASTM D4054 [45] benötigt.

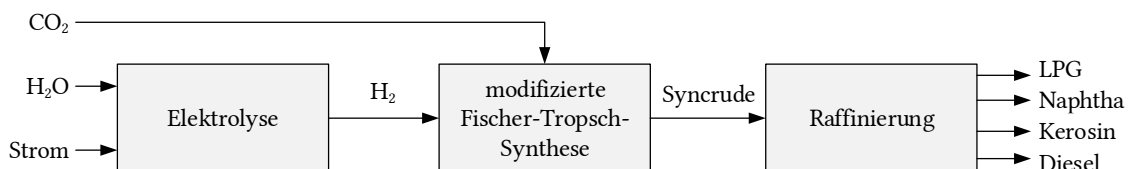


Abbildung 1.8: Vereinfachte, allgemeine Verfahrenskonfiguration zur Produktion von PtL-Kerosin mittels modifizierter (CO₂-basierter) Fischer-Tropsch-Synthese (ohne Kreislaufströme).

2 Herangehensweise und Aufbau dieser Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der technischen Umsetzbarkeit der direkten katalytischen Hydrierung von CO_2 zu langkettigen Kohlenwasserstoffen (CO_2 -FTS) zur Produktion von strombasiertem Kerosin. Die dabei angewandte Herangehensweise, die auch den Aufbau dieser Arbeit widerspiegelt, ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.

Zunächst wurde anhand einer Literaturstudie der Stand der Technik der CO_2 -FTS untersucht und ein Katalysatorsystem für die experimentellen Studien ausgewählt. Die CO_2 -FTS wurde dabei nicht als komplett neuer Prozess, sondern eher als Spezialfall der konventionellen FTS aufgefasst, wodurch viele bekannte Konzepte übertragen werden konnten. Der konventionellen FTS wurde deshalb ebenfalls ein erheblicher Teil der Literaturübersicht eingeräumt. Darauf aufbauend wurden experimentelle Studien durchgeführt, die als Datengrundlage für Modellierungen in MATLAB genutzt wurden. Hierfür wurden zwei Versuchsanlagen konzipiert und neu aufgebaut. Die erste Anlage (Laboranlage) wurde auf Katalysatortests unter streng kontrollierten Bedingungen in einem großen Parameterbereich ausgelegt. Die zweite, größere Anlage (Kreislaufanlage) wurde für anwendungsnahe Untersuchungen unter Kreislaufbedingungen konzipiert. Bei den Modellierungsarbeiten wurde zunächst ein einfaches, globales Kinetikmodell auf Basis von Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Ansätzen (LHHW) entwickelt, das die Modellierung des Eduktverbrauchs erlaubt. Zur gleichzeitigen Modellierung der Produktverteilung wurde anschließend ein detailliertes Kinetikmodell entwickelt. Das detaillierte Modell ermöglicht, in Kombination mit einer Zustandsgleichung (hier: Prädiktive Soave-Redlich-Kwong - PSRK) zur Beschreibung des Phasengleichgewichts in den Produktabscheidern, die komponentenaufgelöste Simulation des hier favorisierten Kreislaufprozesses. Auf Basis der Literaturstudien, experimentellen Ergebnisse und entwickelten Modelle wurde schließlich eine konzeptionelle Skalierung in den industriellen Maßstab erarbeitet. Das Konzept sieht den Einsatz eines Rohrbündelreaktors und eine Maximierung der Kerosinfraktion bei der Raffinierung vor.

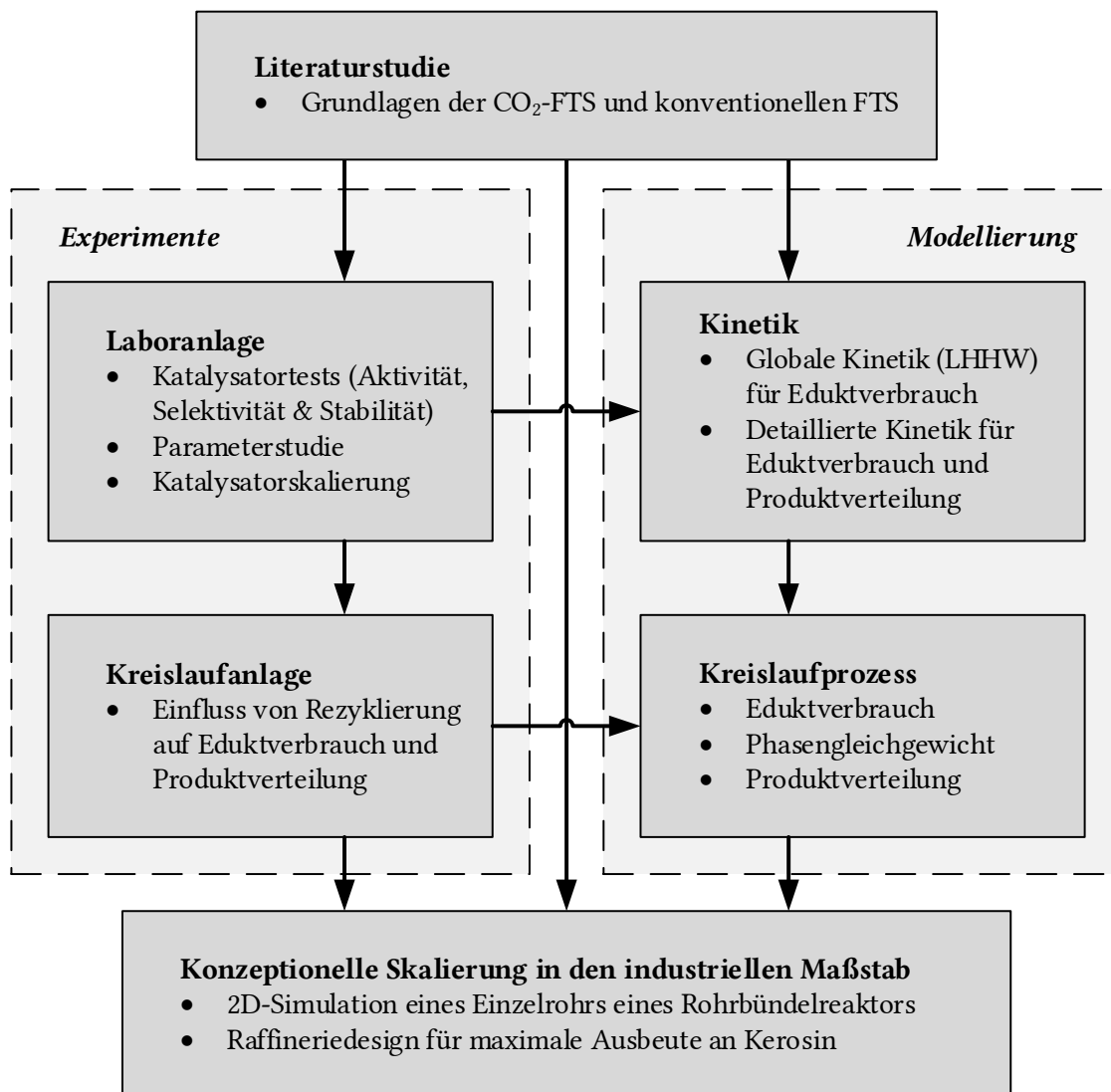


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Herangehensweise und des Aufbaus dieser Arbeit.

3 Grundlagen der CO₂-basierten Fischer-Tropsch-Synthese

3.1 Fischer-Tropsch-Synthese

Die Fischer-Tropsch-Synthese bezeichnet den heterogen katalysierten, exothermen Prozess zur Umsetzung von Synthesegas zu einem Kohlenwasserstoffgemisch. Der Prozess weist einige Charakteristika einer Polymerisationsreaktion auf und führt i.d.R. zu einem breit verteilten Kohlenwasserstoffgemisch, das, je nach eingesetztem Katalysator und Prozessbedingungen, von Methan bis zu Kohlenwasserstoffen mit mehr als 100 Kohlenstoffatomen reichen kann. Die erzeugten Kohlenwasserstoffe können dabei eine Reihe von Stoffklassen einschließen, wobei lineare Alkene (insb. 1-Alkene) und Alkane im Normalfall das Produktspektrum dominieren. Es kommt teilweise jedoch auch zur Bildung von verzweigten Alkanen/Alkenen, cyclischen Verbindungen (Aromaten und Alicyclen) und sauerstoffhaltigen Verbindungen (Oxygenate: Alkohole, Carbonyle und Carbonsäuren) [39, 46].

Die Annahme eines idealen Polymerisationsmechanismus ist ein geeigneter Ansatz für ein qualitatives Verständnis der Produktverteilung. Bereits Fischer und Tropsch beschrieben die Reaktion als Polymerisation von Methylengruppen [47–50]. Ein entsprechendes Polymerisationsmodell ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Dabei kommt es zunächst zur Bildung einer auf dem Katalysator adsorbierten Methylgruppe (CH₃^{*}, Kettenstart), die anschließend mit der Wahrscheinlichkeit α um eine Methylengruppe (CH₂) ergänzt wird (Kettenwachstum) oder zum Alkan hydriert wird (Kettenabbruch). Die Wahrscheinlichkeit α wird hierbei als Kettenwachstumswahrscheinlichkeit bezeichnet.

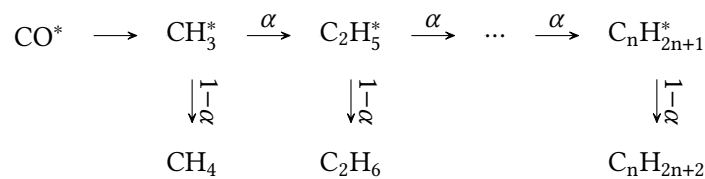


Abbildung 3.1: Ideales Polymerisationsmodell für die Fischer-Tropsch-Synthese, Darstellung nach Sie et al. [51].

Entsprechend des idealen Polymerisationsmodells kann der Molanteil \tilde{z} eines Kohlenwasserstoffes mit n Kohlenstoffatomen nach Gleichung 3.1 berechnet werden. Diese wird auch als Schulz-Flory-Gleichung bezeichnet [52, 53]. Die daraus resultierende Verteilung ist die Anderson-Schulz-Flory-Verteilung (ASF) [54], die bei der Auftragung des logarithmierten Molanteils gegen die Kohlenstoffzahl eine gerade Linie ergibt. Eine solche Auftragung wird als ASF-Plot bezeichnet. Trotz ihrer Einfachheit eignet sich die ASF-Verteilung als erster Modellierungsansatz für die FTS und wird in vielen Studien zur Beschreibung

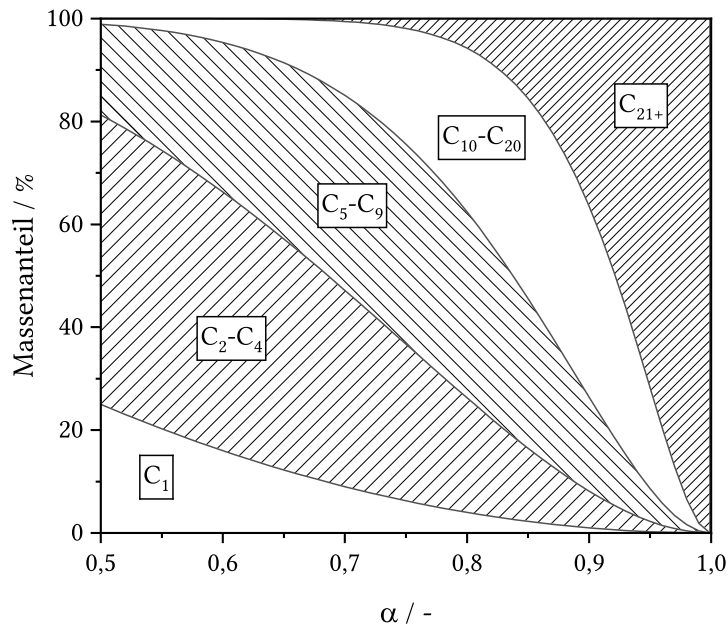
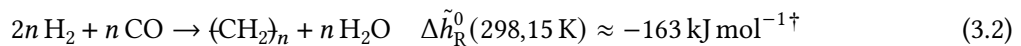


Abbildung 3.2: Massenanteil verschiedener Kohlenwasserstofffraktionen in Abhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α nach der ASF-Verteilung, Darstellung nach Sie et al. [51].

der Produktverteilung herangezogen. In Abhängigkeit von α verändert sich die Produktzusammensetzung des Prozesses signifikant. Abbildung 3.2 verdeutlicht dies anhand des Massenanteils verschiedener Produktfraktionen in Abhängigkeit von α . Das Produktspektrum (bzw. α) hängt stark vom verwendeten Katalysatorsystem sowie den Reaktionsbedingungen ab. Es kann dadurch von einem unter Reaktionsbedingungen komplett gasförmigen Produkt bis zu einem von Wachs (C₂₁₊) dominierten Spektrum reichen. In der Realität werden verschiedene Abweichungen von der idealen ASF-Verteilung beobachtet, die in Kapitel 3.5 näher diskutiert werden.

$$\tilde{z}_n = (1 - \alpha) \alpha^{n-1} \quad (3.1)$$

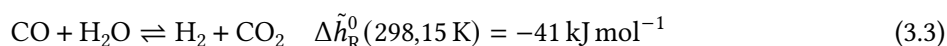
Die Bruttogleichung für die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas kann vereinfacht mit Gleichung 3.2 angegeben werden. Prinzipiell eignet sich zur Erzeugung des Synthesegases jede Kohlenstoffquelle, weshalb verschiedene X-to-Liquid-Prozess (XtL) in Abhängigkeit des Rohstoffs unterschieden werden können (C: Kohle, G: Erdgas, B: Biomasse, W: organische Abfälle, P: CO₂) [46, 55].



Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni) und Ruthenium (Ru) sind die einzigen Metalle, die eine ausreichend hohe CO-Hydrieraktivität aufweisen, um für den Einsatz bei der FTS in Frage zu kommen. Aufgrund der hohen Selektivität zu CH₄ (sowie problematische Carbonyl-Bildung) im Fall von Ni und dem sehr hohen Preis von Ru werden industriell jedoch ausschließlich Fe- und Co-basierte Katalysatoren ein-

[†]Berechnet unter der Annahme von n-Butan als Pseudoprodukt (das in dieser Arbeit beobachtete Produktspektrum wies eine molar gemittelte Kettenlänge von 4 auf)

gesetzt [56]. Die zwei wichtigsten Unterschiede der beiden Aktivmetalle Fe und Co sind die mögliche Einsatztemperatur und die Aktivität für die Wassergaskonvertierungsreaktion (WGS, Gleichung 3.3). Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung werden Co-basierte Katalysatoren ausschließlich bei niedrigen Temperaturen (ca. 200–250 °C) zur Erzeugung von langkettigen, gesättigten Kohlenwasserstoffen eingesetzt. Fe-basierte Katalysatoren können hingegen, bei vertretbaren Methanselektivitäten (<10%), über einen sehr großen Temperaturbereich eingesetzt werden (ca. 200–350 °C). Fe-basierte Katalysatoren katalysieren die WGS-Reaktion, wohingegen Co für diese Reaktion keine Aktivität aufweist [39].



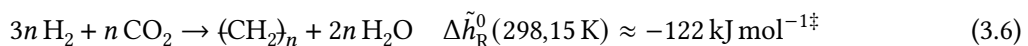
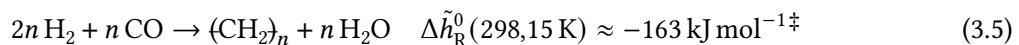
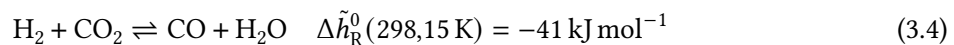
Bei der technischen Umsetzung spielt die starke Wärmefreisetzung der Reaktion (vgl. Gleichung 3.2) eine große Rolle, die hohe Anforderungen an das Reaktordesign stellt. Industriell werden deshalb Rohrbündelreaktoren, Blasensäulen und Wirbelschichten eingesetzt, die eine ausreichende Wärmeabfuhr ermöglichen [57]. Entsprechend des Temperaturniveaus wird dabei zwischen der Niedertemperatur-FTS (LTFTS, ≈ 220 – 250 °C), Mitteltemperatur-FTS (MTFTS, ≈ 270 °C) und Hochtemperatur-FTS (HTFTS, ≈ 320 – 350 °C) unterschieden [58].

Bereits in den 30er Jahren wurde erkannt, dass CO_2 - analog zu CO - an Alkali-promotierten Fe-, Co- oder Ru-basierten Katalysatoren ebenfalls zu höheren Kohlenwasserstoffen umgesetzt werden kann [43, 44]. Aufgrund der vermutlich geringen Relevanz wurden wenige weitere Studien oder Patente bis Mitte der 1990er Jahre veröffentlicht [59–64]. Im Zuge des wachsenden Bewusstseins für die Auswirkungen von Treibhausgasemissionen (s. auch Kapitel 1) gab es in den letzten Dekaden jedoch ein weltweit gestiegenes Interesse zur Nutzung von CO_2 als Kohlenstoffquelle [65, 66]. Die CO_2 -basierte FTS (CO_2 -FTS) stellt dabei eine vielversprechende Lösung zur direkten Synthese von höheren Kohlenwasserstoffen aus CO_2 dar. Die aktuelle Forschung konzentriert sich hauptsächlich auf die Entwicklung von Katalysatoren, die in zahlreichen Übersichtsartikeln zusammengefasst ist [65–80], wobei auch erste Konzepte zur Skalierung des Verfahrens existieren (s. Kapitel 3.7). Da sich die aktuellen Entwicklungen auf Fe-basierte Katalysatoren fokussieren, sind die folgenden Diskussionen vor allem auf diese Katalysatorklasse ausgerichtet.

3.2 Reaktionsnetzwerk

In der Literatur ist es inzwischen Konsens, dass die CO₂-FTS an Fe-basierten Katalysatoren in zwei konsekutiven Reaktionen abläuft: CO₂ wird zuerst über die RWGS (Gleichung 3.4) zu CO reduziert, das anschließend in der FTS (Gleichung 3.5) mit H₂ zu einem Kohlenwasserstoffgemisch konvertiert wird [81–85]. Fe-basierte Katalysatoren sind für den Prozess besonders geeignet, da sie aufgrund ihrer Phasenzusammensetzung[†] beide Reaktionen katalysieren. Dabei wird die RWGS-Aktivität hauptsächlich Magnetit (Fe₃O₄) und die FTS-Aktivität Hägg-Carbid (χ-Fe₅C₂) zugeschrieben [83, 84].

Die Bruttogleichung der CO₂-FTS ist durch Gleichung 3.6 als Summe von RWGS und FTS gegeben. Ein stöchiometrisches Eduktverhältnis entspricht demnach einem H₂/CO₂-Verhältnis von ca. 3. Ein direkter Bildungspfad von Kohlenwasserstoffen aus CO₂ entsprechend Gleichung 3.6 scheint zu einem gewissen Grad experimentell nachweisbar zu sein (Direkte Hydrierung - DH), ist aber im Vergleich zum indirekten Pfad vernachlässigbar klein [81]. Typische Reaktionsbedingungen der CO₂-FTS liegen im Bereich von 260–340 °C, 10–30 bar und H₂/CO₂-Verhältnissen von 2–4 [78].



Eine anschauliche Visualisierung des Reaktionsnetzwerks als Dreiecksschema nach Riedel et al. [81] ist in Abbildung 3.3 gegeben. Das Schema verdeutlicht, dass die CO₂-FTS keine eigenständige Reaktion ist, sondern der Spezialfall einer FTS mit vorgelagertem RWGS/WGS-Gleichgewicht. Die Gleichgewichtslage der RWGS liegt unter den Bedingungen der CO₂-FTS eher auf der Eduktseite wodurch die FTS zwangsläufig bei einem hohen Synthesegasverhältnis (H₂/CO > 12, bei 300 °C und H₂/CO₂ = 3) abläuft. Promotierte, Fe-basierte Katalysatoren können jedoch eine hohe Flexibilität gegenüber des Synthesegasverhältnisses aufweisen. Dadurch kann bei der CO₂-FTS ein Produktspektrum erzeugt werden, das dem der konventionellen FTS entspricht [87]. In den meisten Studien ähnelt das Produktspektrum der HTFTS mit kurz-kettigen Alkenen als Hauptfraktion [81, 88, 89]. Kim et al. [90] konnten aber auch bereits Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten > 0,9 in einem Rührkesselreaktor demonstrieren, die im Bereich der LTFTS liegen.

[†] unter Reaktionsbedingungen koexistieren verschiedene Eisenoxid- und Eisencarbidphasen [86]

[‡] Berechnet unter der Annahme von n-Butan als Pseudoprodukt (das in dieser Arbeit beobachtete Produktspektrum wies eine molar gemittelte Kettenlänge von 4 auf)

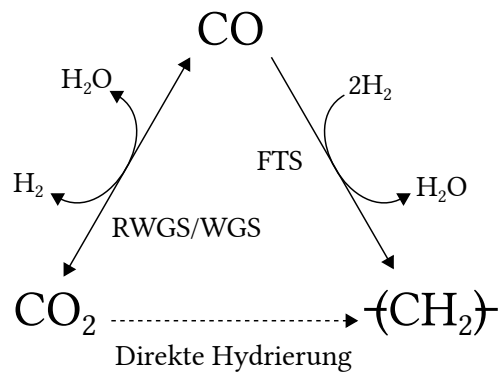


Abbildung 3.3: Reaktionsschema der CO₂-basierten Fischer-Tropsch-Synthese nach Riedel et al. [81]

Die große Menge an Wasser, die bei der Reaktion gebildet wird, ist eine Herausforderung für die technische Realisierung der CO₂-FTS. Wasser hemmt nicht nur die Reaktion stark, sondern kann bei hohen Partialdrücken auch zu einer Katalysatorschädigung durch Oxidation führen [88, 91, 92]. Mögliche Konzepte zur technischen Realisierung des Prozesses erfordern deshalb eine effektive Wasserabscheidung und werden in Kapitel 3.7 vorgestellt.

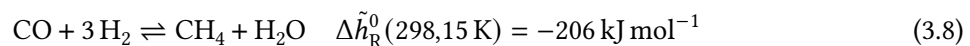
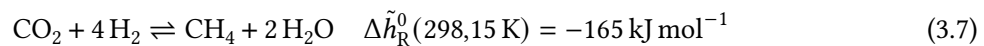
3.3 Thermodynamik

Die CO₂-FTS weist, insbesondere durch das der FTS vorgelagerte RWGS/WGS-Gleichgewicht, einige thermodynamische Besonderheiten auf, die im Folgenden anhand von Gleichgewichtsberechnungen erläutert werden. Die Berechnungen erfolgten mithilfe der Methode der Minimierung der Gibbs-Energie (s. Anhang auf Seite 163).

Bei der klassischen FTS ist seit langem bekannt, dass aus thermodynamischer Sicht für Kohlenwasserstoffe nahezu ausschließlich Methanbildung erwartet werden würde, das reale Produktspektrum jedoch kinetisch bestimmt ist [93]. Dies trifft auch auf die CO₂-FTS zu [94, 95]. Eine detaillierte thermodynamische Betrachtung höherer Kohlenwasserstoffe ist deshalb an dieser Stelle nicht zielführend, da sie keinen signifikanten Einfluss auf die Gleichgewichtszusammensetzung haben. Für Kohlenwasserstoffe wurde hier nur CH₄ betrachtet.

Gleichgewichtsumsätze

Die CO₂-Umsätze am chemischen Gleichgewicht unter der Annahme von verschiedenen Reaktanden sind in Abbildung 3.4 gezeigt (für den hier relevanten Temperaturbereich von $T = 200\text{--}400\text{ °C}$, einem molaren Eduktverhältnis von $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ und dem Absolutdruck $p = 10\text{ bar}$). Bei der Betrachtung der RWGS-Reaktion - Fall (a) - wird deutlich, dass die Reaktion einer thermodynamischen Limitierung unterliegt. Bei 300 °C entspricht der CO₂-Umsatz am Gleichgewicht 23%. Wenn zusätzlich Methanbildung (Gleichungen 3.7 und 3.8) berücksichtigt wird - Fall (b) - sind deutlich höhere Umsätze möglich, da das bei der RWGS gebildete CO abreagieren kann. In diesem Fall entspricht bei 300 °C der CO₂-Umsatz am Gleichgewicht 74% (H₂-Umsatz: 99%). Es sollte beachtet werden, dass das H₂/CO₂-Verhältnis von 3 für die CO₂-Methanisierung unterstöchiometrisch ist und der maximal mögliche CO₂-Umsatz dann 75% beträgt. Eine thermodynamische Limitierung liegt daher nicht vor, wie es beispielsweise von Riedel et al. angeführt wird [81].



Es sei zudem darauf hingewiesen, dass unter experimentellen Bedingungen zwar die RWGS thermodynamisch limitiert ist, die FTS aber stark kinetisch limitiert ist und dadurch CO₂-Umsätze im Bereich von 70% bei einem einfachen Reaktordurchgang praktisch nicht erreicht werden können [78].

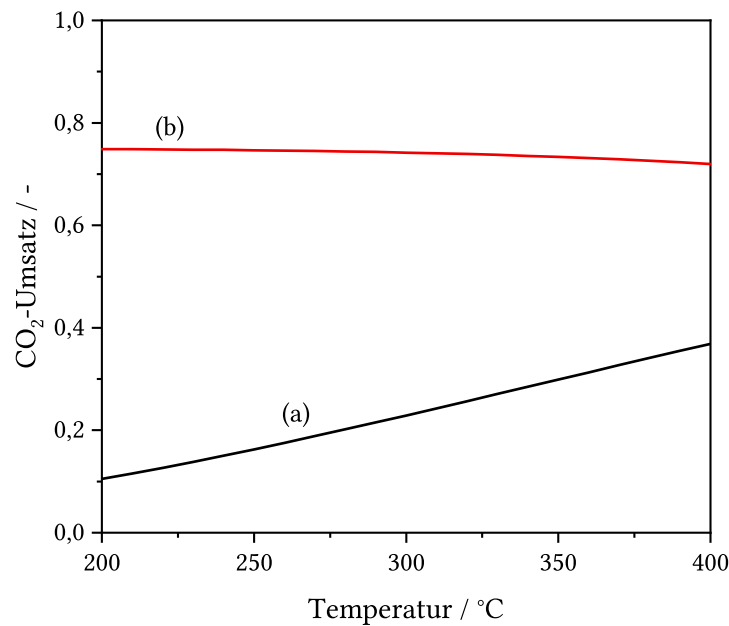
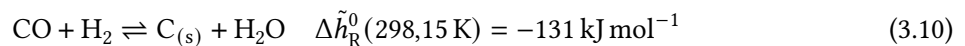
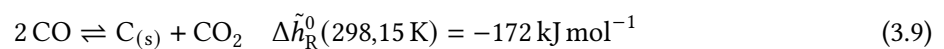


Abbildung 3.4: CO₂-Umsätze am thermodynamischen Gleichgewicht in Abhängigkeit der Temperatur bei der Berücksichtigung verschiedener Reaktanden: (a) H₂, CO₂, CO, H₂O, (b) H₂, CO₂, CO, H₂O, CH₄; Konstante Bedingungen: H₂/CO₂ = 3 & p = 10 bar. Abbildung angelehnt an Riedel et al. [81].

Kohlenstoffbildung

Aus thermodynamischer Sicht ist auch die mögliche Bildung von Kohlenstoff von großem Interesse. Elementarer Kohlenstoff kann bei der FTS durch die direkte Dissoziation von CO gebildet werden. Der dabei gebildete Sauerstoff kann entweder mit CO (Boudouard-Reaktion: Gleichung 3.9) oder mit H₂ (CO-Reduktion: Gleichung 3.10) weiterreagieren, was zur Bildung von entweder CO₂ oder H₂O führt [93].



In Abbildung 3.5 sind Gleichgewichtsberechnungen für typische Bedingungen der CO₂-FTS unter der Berücksichtigung von Kohlenstoffbildung abgebildet. Es wird deutlich, dass mit einer deutlichen Kohlenstoffbildung zu rechnen wäre. Dies ist auch bei der klassischen FTS der Fall. Kohlenstoffbildung wird allerdings nur bei der HTFTS als signifikante Nebenreaktion beobachtet, da diese kinetisch kontrolliert ist und nur bei hohen Temperaturen (ca. >280 °C) auftritt [93]. Nach Dry korreliert die Bildungsrate dabei mit dem Verhältnis $p_{\text{CO}}/p_{\text{H}_2}^2$ und wird durch Alkali-Promotierung verstärkt [93, 96].

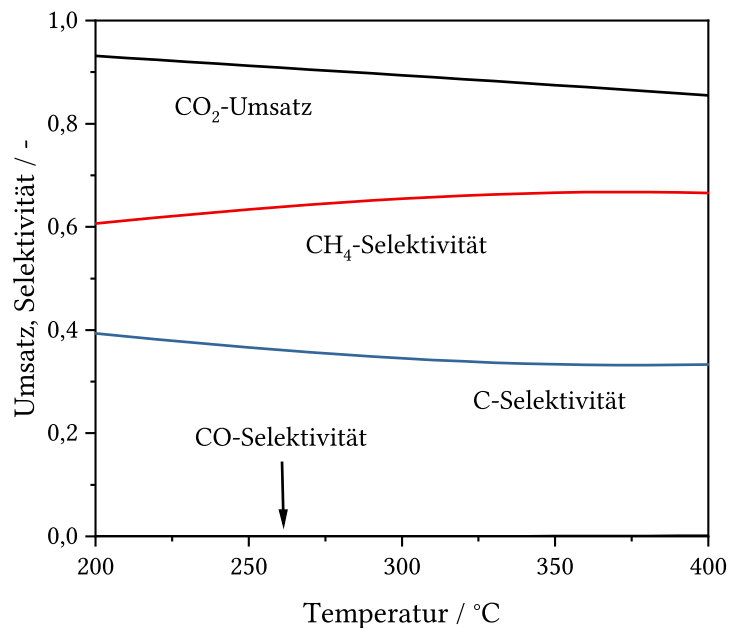


Abbildung 3.5: CO₂-Umsatz, CH₄-, CO- und C-Selektivität am thermodynamischen Gleichgewicht in Abhängigkeit der Temperatur; Angenommene Reaktanden: H₂, CO₂, CO, H₂O, CH₄, C; Konstante Bedingungen: H₂/CO₂ = 3 & p = 10 bar.

Kohlenstoffbildung ist insbesondere für Festbettreaktoren problematisch, da es zu einem Anstieg des Druckverlusts oder sogar einer Verblockung kommen kann. Aus diesem Grund können Fe-basierte Katalysatoren bei der konventionellen FTS bei > 280 °C nicht in Festbettreaktoren eingesetzt werden [93]. Die mögliche Relevanz wurde bei der CO₂-FTS von nur wenigen Autoren erkannt, da der Druckverlust über die Katalysatorschüttung in nur wenigen Studien erfasst wurde. Iglesias [97] hat jedoch beispielsweise bei einem Fe-Fällungskatalysator einen deutlichen Anstieg des Druckverlusts von anfänglich ca. 0,3 bar auf ca. 2,5 bar nach 700 h TOS bei 286 °C beobachtet, was auf die Bildung eines Feststoffs hindeutet. Riedel et al. [81] haben bei einem Fe-Fällungskatalysator bei 400 °C einen „Verlust“ von bis zu 25% des umgesetzten CO₂ beobachtet, den sie Kohlenstoffbildung zugeschrieben haben. Kohlenstoffbildung kann also auch bei der CO₂-FTS in Hinblick auf die Anwendung in einem Festbettreaktor ein relevantes Problem sein.

3.4 Katalysatoren

Eisenbasierte Katalysatoren

Fe-basierte Katalysatoren sind die bevorzugte Wahl bei der CO₂-FTS, da sie sowohl die RWGS, als auch die FTS katalysieren [65–67, 69, 70, 72, 78]. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über die Performance von ausgewählten Katalysatoren unter typischen Bedingungen der CO₂-FTS. Fe-basierte Katalysatoren können dabei in zwei Kategorien eingeteilt werden: Bulk-Katalysatoren und geträgerte Katalysatoren. Bulk-Katalysatoren können anhand der Präparationsmethoden, die dabei zum Einsatz kommen, weiter klassiert werden: vor allem Fällung [81, 88, 98–107], aber auch Hydrothermalsynthese [108–110], Kalzinierung/Pyrolyse/Oxidation von Precursoren [84, 111, 112] oder schmelzbasierte Synthese [94, 113]. In Anbetracht des etablierten, großtechnischen Einsatzes von Fe-Schmelzkatalysatoren bei der HTFTS ist es überraschend, dass dieser Klasse bisher wenig Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Geträgerte, Fe-basierte Katalysatoren sind bei der klassischen FTS eher untypisch und werden industriell bisher nicht eingesetzt. Grundsätzliche Probleme waren in der Vergangenheit die verringerte Reduzierbarkeit und Promoter-Effektivität im Vergleich zu Fällungskatalysatoren [93]. Dies führte zu einer geringeren Aktivität und ungünstigeren Selektivität. Neuere Studien zeigen aber, dass hochaktive und stabile Katalysatoren prinzipiell möglich sind [114–118]. Bei der CO₂-FTS kamen geträgerte Katalysatoren bereits in zahlreichen Studien zum Einsatz [119–131]. Das Problem der Reduzierbarkeit besteht weiterhin, wodurch eine hohe Temperatur bei der Reduktion erforderlich ist [90]. Mit Kalium (K) promotierte, auf γ -Al₂O₃ geträgerte Katalysatoren zeigen jedoch herausragende Aktivitäten und Selektivitäten bei der CO₂-FTS und wurden deshalb als Modellkatalysatoren für diese Arbeit ausgewählt.

Alkali-Promotierung ist bei einem Fe-basierten FTS-Katalysator zwingend erforderlich, um ein nutzbares Produktspektrum zu erhalten [39, 56]. Bei der CO₂-FTS kamen bisher vor allem K [81, 84–86, 103, 104, 119, 124–126, 130, 131, 136–139], aber auch Natrium (Na) [98, 101, 105–107, 140] zum Einsatz. K führt zu einer Reduktion der Adsorptionsenergie von CO und reduziert die C-O-Bindungsenergie wodurch die Dissoziation gegenüber der Desorption begünstigt wird. Dadurch wird die Verfügbarkeit von Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche erhöht, was zu einer Erhöhung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit führt und die Bildung von Eisencarbiden beschleunigt. Zudem soll es auch die Dissoziation von CO₂ im RWGS-Schritt begünstigen [63, 78, 136–138]. In einigen Studien wird weiterhin berichtet, dass Kalium zu einer Verminderung der H₂-Adsorption führt. Dadurch wird der Kettenabbruch durch Hydrierung bzw. sekundäre Hydrierung gehemmt, was den beobachtbaren Anstieg der Alken-Selektivität durch K-Promotierung erklären kann [69, 84, 119, 137].

Bei Fe-basierten FTS-Katalysatoren ist weiterhin eine Promotierung mit Kupfer (Cu) zur Verbesserung der Reduzierbarkeit üblich [56]. Ein positiver Effekt auf die katalytische Aktivität und Selektivität zu langkettigen Kohlenwasserstoffen konnte bei der CO₂-FTS ebenfalls in einigen Studien gezeigt werden [109, 123, 130, 131]. Cu-Promotierung kann aber auch die sekundäre Hydrierung von Alkenen

Tabelle 3.1: Performance ausgewählter Katalysatorsysteme bei der CO₂-FTS in Festbettreaktoren

Katalysator	T °C	p bar	GHSV ml h ⁻¹ g _{Kat} ⁻¹	H ₂ /CO ₂	X _{CO₂} %	S _{CO} %	KW-Verteilung / C-% CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅ +	Anteil an Alkenen [†] %	Referenz
Bulk-Katalysatoren											
Fe-Cu-K-Al	300	10	1800	3	41	6	15	38	47	79	Hong et al.[99]
Fe-Cu-Al-K	300	10	2000	3	36	10	11	35	54	76	Kim et al.[90]
FeNa(1.18)	320	30	2000	3	41	14	16	54	30	86	Wei et al.[107]
1Na/Fe	320	30	2040	3	37	10	8	29	63	92	Liang et al.[105]
Na/Fe	320	10	4800	3	30	25	13	27	60	84	Xu et al.[132]
CuFeO ₂ -6	300	10	1800	3	17	32	3	31	66	88	Choi et al.[109]
ZnFe ₂ O ₄	340	10	1800	3	34	12	10	31	59	92	Choi et al.[110]
ICI 35-4 [‡]	350	22	60	2	40	12	10	51	39	83	Kuei und Lee[94]
Geträgerte Katalysatoren											
Fe-K/Al ₂ O ₃	300	10	1800	3	31	22	11	36	53	86	Hwang et al.[133]
Fe-La-Cu-K/TiO ₂	300	10	1320	3	27	32	10	31	59	n.a.	Rodemerck et al.[130]
FeCu(0.17)/K(1.0)/Al ₂ O ₃	300	11	3600	3	29	17	8	n.a.	n.a.	84	Wang et al.[131]
Mehrfunktionale Katalysatoren											
FeAlO _x -5	330	35	4000	3	37	7	12	30	58	n.a.	Khan et al.[100]
Na-Fe ₃ O ₄ /HZSM-5(160)	320	30	4000	3	34	n.a.	8	18	74	n.a.	Wei et al.[82]
Kobalt-basierte Katalysatoren											
2.5 K-CoCu/TiO ₂	250	50	3000	3	13	35	34	31	35	25	Shi et al. [134]
Na-CoCu/TiO ₂	250	50	3000	3	18	30	26	32	42	n.a.	Shi et al. [135]

[†]Molarer Anteil in der Fraktion C₂-C₄
[‡]Kommerzieller Fe-basierter Schmelzkatalysator für die NH₃-Synthese

begünstigen, was i.d.R. nicht gewünscht ist [123]. Für den Einfluss weiterer möglicher Promotoren (Zink, Lanthan, Mangan, etc.) sei auf die Literatur verwiesen [65–80].

Ein Ansatz, der in den letzten Jahren eine erhöhte Aufmerksamkeit erzielt hat, ist die Kombination eines Fe-basierten Katalysators mit einem Zeolithen (i.d.R. H-ZSM5 [82–85, 132, 137, 141–145]). Dadurch können die primär gebildeten, kurzketten Alkene am sauren Zeolithen direkt umgesetzt werden. Dies ist beispielsweise für die direkte Synthese von Aromaten aus CO_2 von Interesse. In Tabelle 3.1 ist die Performance von zwei beispielhaften multifunktionalen Systemen gegeben.

Kobalt- und rutheniumbasierte Katalysatoren

Typische Co-basierte FTS-Katalysatoren sind auf einem porösen Substrat (Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titanoxid, etc.) geträgerte Kontakte [56]. Diese Katalysatoren sind nicht für die CO_2 -FTS geeignet, da sie einen hohen CO-Partialdruck zur Ausbildung eines Kettenwachstumsregimes benötigen und somit unter den Bedingungen der CO_2 -FTS hauptsächlich die Methanisierung katalysieren [83, 87]. Alkali-Promotierung kann die Methanbildung unterdrücken und die Selektivität zu langkettigen Kohlenwasserstoffen erhöhen [134, 135, 146, 147]. Die Weiterentwicklung dieser Katalysatoren könnte also zukünftig auch den Einsatz von Co-basierten Katalysatoren bei der CO_2 -FTS ermöglichen. Die Performance von zwei beispielhaften Katalysatoren ist in Tabelle 3.1 gegeben und zeigt, dass die Synthese höherer Kohlenwasserstoffe aus CO_2 an Co prinzipiell möglich ist. Die Selektivität von Fe-basierten Katalysatoren kann jedoch bisher nicht erreicht werden.

Ru-basierte Katalysatoren sind für ihre hohe Aktivität und Selektivität zu langkettigen Kohlenwasserstoffen bei der FTS bekannt. Sie werden aufgrund der hohen Kosten und geringen Verfügbarkeit des Metalls industriell aber nicht eingesetzt [56]. Unpromotierte Ru-Katalysatoren katalysieren unter den Bedingungen der CO_2 -FTS hauptsächlich die Methanisierung [43, 61]. Wie bei Kobalt kann Alkali-Promotierung die Selektivität zu höheren Kohlenwasserstoffen verbessern [43]. Aufgrund des hohen Materialpreises ist es jedoch weiterhin unwahrscheinlich, dass Ru ein relevantes Katalysatormaterial für jegliche FTS-Prozesse wird.

3.5 Reaktionsmechanismus und Produktverteilung

Beim Verständnis des Reaktionsmechanismus der CO₂-FTS konnten in den letzten Jahren durch mechanistische Studien auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) deutliche Fortschritte erzielt werden [148–151]. Zur Vereinfachung wird im Folgenden bei der Diskussion der Mechanismen davon ausgegangen, dass die RWGS und FTS als zwei getrennte Reaktionen aufgefasst werden können. Dabei wird für die RWGS auf die Ergebnisse der genannten Studien unter den dedizierten Bedingungen der CO₂-FTS eingegangen. Die Erläuterungen zum Mechanismus der FTS erfolgen hingegen anhand der umfangreichen Literatur für die klassische FTS. Die Ergebnisse von Nie et al. [149] und Hwang et al. [150] deuten darauf hin, dass es, in Abwesenheit von Cu-Promotierung, keine grundsätzlichen Unterschiede zum Reaktionsmechanismus der klassischen FTS an Fe-basierten Katalysatoren gibt. Die mechanistischen Erkenntnisse wurden als Grundlage für die Entwicklung von neuen Kinetikmodellen genutzt, die in Kapitel 5 vorgestellt und hergeleitet werden.

Reverse Wassergaskonvertierungsreaktion

Die DFT-Studien stimmen darin überein, dass die RWGS unter typischen Bedingungen der CO₂-FTS an Fe-basierten Katalysatoren entweder über eine direkte oder H-unterstützte CO₂-Dissoziation abläuft [148, 150, 151]. Eine vereinfachte, schematische Darstellung ist in Abbildung 3.6 gegeben. Bei der direkten CO₂-Dissoziation kommt es zur direkten Bildung von adsorbiertem CO unter Abgabe von Sauerstoff. Beim H-unterstützten Pfad wird zunächst durch Hydrierung eine Form- (in Abbildung 3.6 nicht abgebildet) oder Carboxyl-Spezies gebildet. Entsprechend Abbildung 3.6 kann eine Carboxyl-Spezies dann unter Abgabe einer Hydroxyl-Spezies zu adsorbiertem CO dissoziieren. Nach Han et al. [151] soll der direkte Dissoziationspfad dominant sein, wobei für alle möglichen Pfade die Entfernung von sauerstoffhaltigen Spezies von der Katalysatoroberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sei.

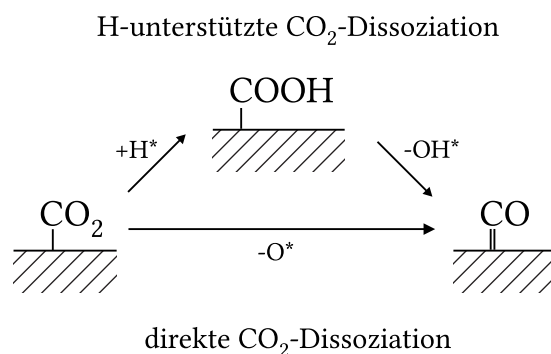


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung von vereinfachten Reaktionsrouten der CO₂-Dissoziation bei der CO₂-FTS.

Fischer-Tropsch-Synthese

Trotz fast 100 Jahren intensiver Forschung ist der Mechanismus der FTS nicht vollständig geklärt und wird in der Literatur weiterhin intensiv diskutiert [55, 152–154]. Über die Jahrzehnte wurden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen, die prinzipiell auf einem Polymerisationschema mit den drei Hauptschritten Ketteninitiierung, Kettenwachstum und Kettenabbruch basieren. Die Mechanismen können dabei in drei Kategorien eingeteilt werden: Carbid/Alkyl/Alkenyl, Enol/Oxygenat und CO-Insertion [154]. Es wird davon ausgegangen, dass verschiedene parallele Pfade existieren, die gleichzeitig ablaufen [152]. Im Folgenden wird ein modifizierter Alkyl-Mechanismus detailliert dargestellt, der in Kapitel 5 als Modellierungsgrundlage genutzt wird. Für eine Darstellung der alternativen Mechanismen wird auf die Literatur [55, 152–154] verwiesen.

Primäre Produktbildung

Der hier betrachtete, modifizierte Alkyl-Mechanismus ist in Abbildung 3.7 schematisch dargestellt. Die CO-Dissoziation ist dabei ein Schlüsselschritt und kann sowohl H-unterstützt, als auch direkt ablaufen [155, 156]. Entsprechend DFT-Studien scheint der H-unterstützte Pfad an Co-basierten Katalysatoren dominant zu sein, während an Fe-basierten Katalysatoren beide Pfade je nach Oberflächenkonfiguration zu unterschiedlichen Anteilen parallel ablaufen können [155–159].

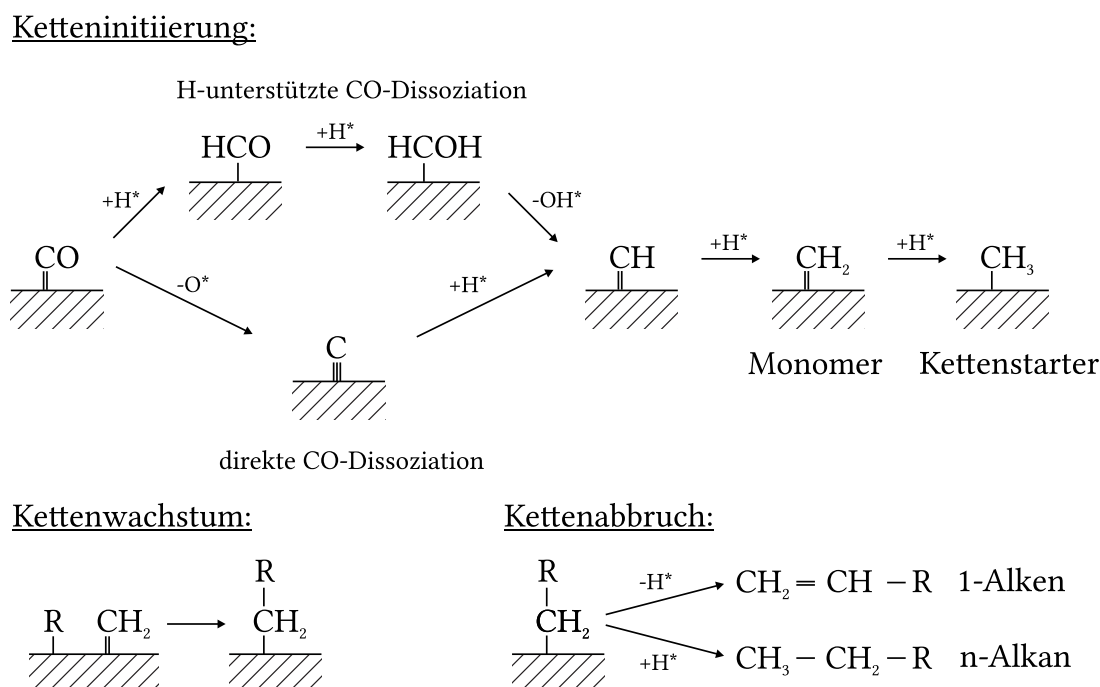


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Reaktionsschritte bei der FTS entsprechend eines modifizierten Alkyl-Mechanismus mit direkter und H-unterstützter CO-Dissoziation, nach Claeys & van Steen [152] und Ojeda et al. [155] ($\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$).

Die bei der CO-Dissoziation gebildete CH-Oberflächenspezies wird zu adsorbierten CH₂- und CH₃-Spezies hydriert. Hierbei wird die CH₃-Oberflächenspezies als Kettenstarter angesehen und adsorbiertes CH₂ als Monomer der Polymerisation. Kettenwachstum findet dann über den sukzessiven Einbau des Monomers in adsorbierte Alkyl-Ketten statt. Die Hauptprodukte stellen lineare 1-Alkene und n-Alkane dar. 1-Alkene werden durch die Abspaltung von β-Wasserstoff gebildet (dissoziative Desorption), während n-Alkane durch Addition von Wasserstoff gebildet werden (assoziative Desorption) [152, 154].

Neben linearen Kohlenwasserstoffen werden bei der FTS aber auch, insbesondere bei höheren Temperaturen, verzweigte Kohlenwasserstoffe gebildet, die im klassischen Alkyl-Mechanismus nicht berücksichtigt werden. Schulz et al. [160–162] schlugen deshalb eine Erweiterung des Alkyl-Mechanismus vor. Eine schematische Zeichnung des vorgeschlagenen primären Verzweigungsmechanismus ist in Abbildung 3.8 zu sehen. Dabei wird zunächst durch eine reversible Reaktion aus einer adsorbierten Alkyl-Gruppe eine Alkylen-Gruppe gebildet. Diese kann dann durch Addition einer Methylgruppe zu einer in der β-Position adsorbierten Alkyl-Spezies weiterreagieren. Durch die Anlagerung einer Methylengruppe entsteht dann eine iso-Alkyl-Spezies, die anschließend weiterwachsen oder den bereits beschriebenen Abbruchreaktionen folgen kann.

Das Produktspektrum kann weiterhin sauerstoffhaltige Komponenten (Oxygenate) enthalten. Bei der HTFTS können die im Wasser gelösten Oxygenate bis zu 10% des gesamten Produktspektrums ausmachen [163]. Es existieren zudem zahlreiche Studien zur gezielten Herstellung von langkettigen Oxygenaten über eine modifizierte FTS-Route [164]. Der Alkyl-Mechanismus kann die Bildung dieser Spezies nicht zufriedenstellend erklären [152, 154]. Eine aktuelle Studie deutet darauf hin, dass ein CO-Insertionsmechanismus bei der Oxygenat-Bildung dominant ist [102]. Es kann zudem (vor allem bei der HTFTS) zur Bildung von alicyclischen und aromatischen Verbindungen kommen [39, 165–168]. Nach Cady et al. [165] kommt es zum Ringschluss, wenn ein Kohlenstoffatom, das bereits in der Kette enthalten ist, mit dem wachsenden Ende der Kette reagiert. Genauere mechanistische Untersuchungen zur Bildung von cyclischen Verbindungen bei der FTS scheinen in der Literatur bisher jedoch nicht zu existieren.

Kettenverzweigung:

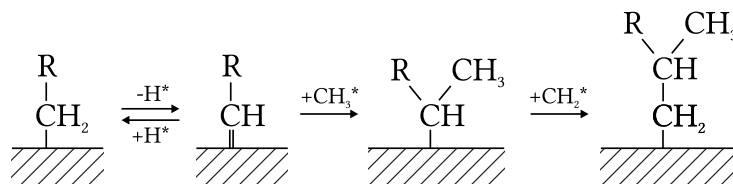


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Reaktionsschritte zur Bildung von primär gebildeten, verzweigten Kohlenwasserstoffen in der FTS nach Schulz [162] (R = C_nH_{2n+1}).

Sekundärreaktionen

Neben der primären Produktbildung kann es auch zu sekundären Reaktionen der gebildeten Kohlenwasserstoffe kommen, die die Produktzusammensetzung beeinflussen. In der FTS-Forschung wurde früh erkannt, dass insbesondere lineare 1-Alkene sekundäre Reaktionen eingehen können (s. z.B. Weitkamp et al. [167]). Anhand von co-feeding-Experimenten und Verweilzeitvariationen konnten dabei die folgenden Reaktionen beobachtet werden:

- Hydrierung zum n-Paraffin [168, 170–173]
- Bildung von linearen Alkenen mit innenständiger Doppelbindung [170, 172]
- Einbau in wachsende Ketten / Sekundäres Wachstum [168, 170, 172, 173]
- Zu einem geringeren Anteil: Hydroformylierung [173] und Hydrogenolyse [168, 170]

Eine schematische Darstellung der dominanten sekundären Reaktionen nach Schulz [162, 169] sind in Abbildung 3.9 als Erweiterung des Alkyl-Mechanismus dargestellt. 1-Alkene können dabei in der α - und β -Position reversibel adsorbieren. In der α -Position adsorbierte Alkylgruppen können anschließend als n-Paraffin desorbieren (Hydrierung) oder um weitere Methylgruppen wachsen (sekundäres Wachstum). In der β -Position adsorbierte Alkylgruppen können ebenfalls durch Hydrierung als n-Paraffin desorbieren, es kann bei einer dissoziativen Desorption aber auch zur Bildung eines Alkens mit innenständiger Doppelbindung kommen (Doppelbindungsverschiebung). Ein verzweigtes Wachstum ist zwar möglich, jedoch nach Schulz [162, 169] sterisch behindert.

Sekundäre Reaktionen von 1-Alkenen:

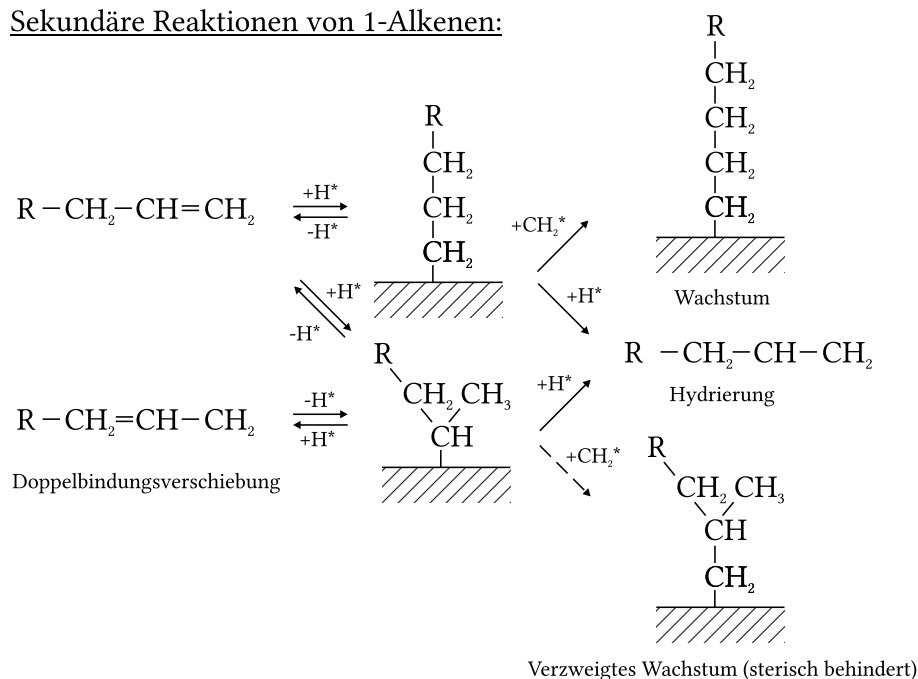


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der dominanten sekundären Reaktionen von 1-Alkenen bei der FTS nach Schulz [162, 169] ($R = C_nH_{2n+1}$).

Produktverteilung

Die idealisierte Modellvorstellung der FTS zur Beschreibung der Produktverteilung (die zur ASF-Verteilung führt) wurde bereits auf Seite 11 vorgestellt. In der Realität kommt es jedoch zu Abweichungen, die in Abbildung 3.10 anhand einer typischen Produktverteilung eines eisenbasierten FTS-Katalysators im Vergleich mit einer ASF-Verteilung gezeigt werden. In der Regel können die drei folgenden Abweichungen beobachtet werden [39, 154, 174]:

- **CH₄-Selektivität:** Die experimentell beobachtete CH₄-Selektivität ist in der Regel höher als nach der ASF-Verteilung prädictiert. Zur Erklärung wurden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen, u.a. Stofftransportlimitierungen, vorteilhafte Thermodynamik (s. Abschnitt 3.3), dedizierte Oberflächenplätze auf dem Katalysator und Hydrogenolyse [39]. Der genaue Mechanismus ist jedoch nicht geklärt und es wurden auch bereits niedrigere CH₄-Selektivitäten beobachtet, als nach einer ASF-Verteilung erwartet werden [175].
- **C₂-Selektivität:** Die Selektivität zu C₂-Kohlenwasserstoffen ist in der Regel niedriger als nach der ASF-Verteilung prädictiert. Dies wird in der Literatur überwiegend mit der hohen Affinität von Ethen zu sekundären Reaktionen erklärt, insbesondere für Co-basierte Katalysatoren. Für Fe-basierte Katalysatoren kann die Abweichung bei der korrekten Berücksichtigung der Oxygenate aber auch verschwinden [167, 176].
- **2- α -Verteilung:** Das Produktspektrum der FTS weist oft nicht eine einzelne Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α auf, sondern zwei. Der erste Wert beschreibt dabei die Produktverteilung bis ca. C₈ und der zweite die Verteilung ab ca. C₁₂ mit einem dazwischenliegenden Übergangsbereich. Die Verteilungen weisen dabei aber auch eine gewisse Krümmung auf. Der 2- α -Ansatz sollte deshalb eher als empirischer Modellierungsansatz verstanden werden [39]. Die Ursache für dieses Verhalten wird in der Literatur kontrovers diskutiert und in Abschnitt 3.6 bei der Modellierung der Produktverteilung näher beleuchtet.

Das Produktspektrum der FTS kann zu einem gewissen Grad durch die Prozessbedingungen beeinflusst werden. Inwieweit diese Abhängigkeiten in der Realität aber tatsächlich ausgeprägt sind, hängt sehr stark von der Katalysatorzusammensetzung ab. Beispielsweise weisen Co-basierte Katalysatoren eine deutlich stärkere Sensitivität gegenüber den Reaktionsbedingungen auf als Fe-basierte [177]. Die wichtigsten Parametereinflüsse werden im Folgenden kurz erläutert:

- **Temperatur:** Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer Beschleunigung der Produktdesorption und Hydrieraktivität auf der Katalysatoroberfläche. Insgesamt kommt es dadurch zu einer Verschiebung der Produktverteilung zu kurzkettigeren Produkten. Ein Einfluss auf das Alken/Alkan-Verhältnis ist möglich, hängt jedoch von der relativen Beschleunigung der Teilschritte ab, die wiederum von der Katalysatorzusammensetzung abhängig ist [39, 93, 174].
- **Druck:** Der Einfluss des Absolutdrucks ist hauptsächlich auf die Veränderung der Partialdrücke der Reaktanden zurückzuführen. Da CO auf der Katalysatoroberfläche stärker adsorbiert als H₂, führt eine Druckerhöhung zu einer höheren Konzentration von CO (bzw. kohlenstoffhaltigen

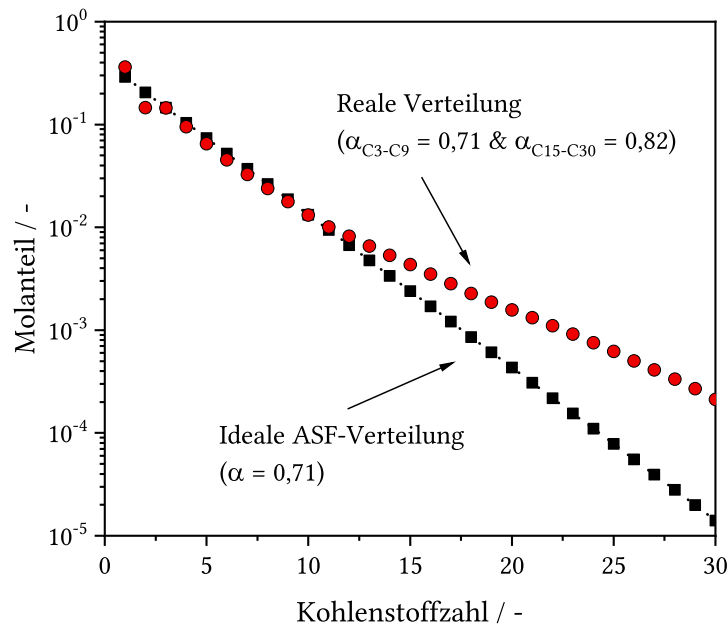


Abbildung 3.10: Vergleich einer idealen ASF-Produktverteilung mit einer realen, experimentell bestimmten Produktverteilung (eigene Messung, s. Seite 51) eines Fe-basierten FTS-Katalysators (ohne kurzkettenige Oxygenate).

Spezies im Allgemeinen) auf der Katalysatoroberfläche und dadurch zu einer Begünstigung des Kettenwachstums. Gleichzeitig kommt es jedoch auch zu einer Erhöhung der Oxygenatselektivität, da der direkte Einbau von CO begünstigt wird [39, 93, 174].

- **Raumzeit:** Eine Erhöhung der Raumzeit (Verringerung der Verweilzeit) führt zu einer reduzierten Kontaktzeit der primär gebildeten Produkte wodurch sekundäre Reaktionen (Hydrierung, sekundäres Wachstum, etc.) verringert werden. Es kann deshalb i.d.R. eine Erhöhung der Selektivität zu Alkenen und Oxygenaten beobachtet werden [39, 174].
- **H₂/CO-Verhältnis:** Bei konstantem Absolutdruck führt eine Erhöhung des H₂/CO-Verhältnisses zu einer Verstärkung der Hydrieraktivität. Dementsprechend kommt es durch einen verstärkten Kettenabbruch per Hydrierung zu einer geringen Kettenwachstumswahrscheinlichkeit und einem geringeren Anteil an ungesättigten Verbindungen (Alkene, Oxygenate und Aromaten) im Produkt [39, 93, 174].

3.6 Kinetische Modellierung

Für die sichere Auslegung eines industriellen FTS-Reaktors ist die exakte kinetische Modellierung der Reaktion zwingend erforderlich. Bei der CO₂-FTS wurde diese bisher aber nur in wenigen Studien adressiert [81, 89, 91, 92, 121, 122, 178–182]. Dementsprechend nimmt die kinetische Modellierung einen großen Teil dieser Arbeit ein. Die bisherigen Arbeiten haben gezeigt, dass Modellierungsansätze der klassischen FTS auf die CO₂-FTS grundsätzlich übertragbar sind. Es ist deshalb naheliegend an dieser Stelle zunächst Modellierungsansätze der klassischen Fe-basierten FTS vorzustellen, die für die CO₂-FTS adaptiert werden können.

Modellierungsansätze der klassischen Fe-basierten FTS

Nach Olewski et al. [183] kann bei der klassischen FTS prinzipiell zwischen drei Modellierungsansätzen unterschieden werden:

- (1) Modelle zur Beschreibung des Eduktverbrauchs (i.d.R. einfache global-kinetische Modelle)
- (2) Modelle zur Beschreibung der Produktverteilung (Selektivitätsmodelle)
- (3) Gesamtmodelle, die Eduktverbrauch und Produktverteilung simultan beschreiben

Über die Jahrzehnte wurden für verschiedene Katalysatoren und Prozessbedingungen zahlreiche global-kinetische Modelle (1) publiziert, die in Übersichtsartikeln zusammengestellt wurden [174, 184]. Hierbei wird meistens für die FTS und parallel ablaufende WGS jeweils ein expliziter Kinetikausdruck angewandt. Einfache global-kinetische Modelle eignen sich insbesondere für die thermische Auslegung von Reaktoren, da dafür keine genaue Kenntnis der Produktzusammensetzung notwendig ist. Die Produktverteilung kann dann mit einem separaten Modell berücksichtigt werden. Der Detailgrad der Produktverteilungsmodelle (2) variiert beträchtlich. Dieser reicht von empirischen Fits (i.d.R. an die ASF-Verteilung angelehnt, z.B. 2- α -Modelle [185]) bis zu detaillierten, Mechanismus-basierten Modellen [176, 183, 186, 187]. Gesamtmodelle (3) beschreiben den kompletten mechanistischen Reaktionsablauf: von der Adsorption der Edukte, über die Bildung der Monomere, bis hin zum Kettenwachstum und der Desorption der Produkte [188–192].

Detaillierte Kinetikmodelle (sowohl Produktverteilungsmodelle, als auch Gesamtmodelle) legen i.d.R. einen besonderen Fokus auf die Modellierung der experimentell beobachteten Abweichungen von der idealen ASF-Verteilung (s. Abschnitt 3.5). Neben dem angenommenen Reaktionsmechanismus unterscheiden sich die Modelle deshalb insbesondere in den Ansätzen zur Beschreibung dieser Abweichungen. Die Abweichung für Methan und C₂-Spezies wird oft mit separaten Kinetikparametern berücksichtigt [174, 183, 187, 190, 191]. Die Ansätze zur Beschreibung der Abweichungen für langkettige Produkte unterscheiden sich jedoch deutlich. Hierbei können vier verschiedene Ansätze unterschieden werden:

- (1) Sekundäres Wachstum von readsorbierten 1-Alkenen [183, 186, 190, 193]
- (2) Zwei parallel vorhandene FTS-Oberflächenplätze bzw. Wachstumsmechanismen [183, 187] (analog zum $2-\alpha$ -Ansatz [194–196])
- (3) Kettenlängenabhängige Kinetikparameter [171]
- (4) Fundamentale/mikrokinetische Modellierung [191, 192]

Sekundäres Wachstum von 1-Alkenen ist mit hoher Wahrscheinlichkeit ein wichtiger Reaktionspfad für Co-basierte Katalysatoren [152, 154]. Bei Alkali-promotierten, Fe-basierten Katalysatoren sind die dominanten sekundären Reaktionen aber hauptsächlich Hydrierung und Doppelbindungsverschiebung [172, 173, 197]. Die Annahme von zwei verschiedenen FTS-Oberflächenplätzen bzw. Wachstumsmechanismen mag ein gut funktionierender Modellierungsansatz sein. Aufgrund der fehlenden chemisch-physikalischen Grundlage erscheint dieser Ansatz jedoch nur empirisch. Ein komplett fundamentaler Ansatz wie von Zhou et al. [192] ist aus wissenschaftlicher Perspektive am korrektesten, geht aber weit über die semiempirische Herangehensweise dieser Arbeit hinaus. Ein ebenfalls eher empirischer Ansatz wurde von Botes [171] vorgeschlagen, der kettenlängenabhängige Kinetikparameter in seinem Modell implementierte. Dieser Ansatz spiegelt laut Zhou et al. [192] die intrinsische Kettenlängenabhängigkeit der Kinetikparameter zumindest teilweise wieder.

Kinetikmodelle für die CO₂-FTS

Analog zur klassischen FTS kann die Kinetik der CO₂-FTS im einfachsten Fall mit einem global-kinetischen Ansatz mit jeweils einem Ausdruck für die RWGS und FTS zur Beschreibung des Eduktverbrauchs modelliert werden. Riedel et al. [81] waren die ersten, die die Reaktionskinetik der CO₂-FTS an einem Fe-basierten Fällungskatalysator mit einem solchen Ansatz erfolgreich beschrieben haben. Ihr Modell wurde in mehreren nachfolgenden Untersuchungen adaptiert [89, 92, 121, 179]. Das Modell hat dadurch aktuell weiterhin eine hohe Relevanz und wird auf der nächsten Seite exemplarisch vorgestellt. Die weiterhin entwickelten global-kinetischen Modelle basieren auf Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Ausdrücken (LHHW), die empirisch [81, 91, 180] oder anhand von Elementarschritten [181, 182] hergeleitet wurden.

Neben der Modellierung des Eduktverbrauchs ist allerdings auch die Beschreibung der resultierenden Produktverteilung von Interesse. In ihrer ersten Veröffentlichung modellierten Panzone et al. [121] den Eduktverbrauch und die Produktverteilung eines geträgerten, Fe-basierten Katalysators mit zwei getrennten Ansätzen. Für den Eduktverbrauch adaptierten Sie das Modell von Riedel et al. [81] und für die Produktverteilung einen empirischen $2-\alpha$ -Ansatz von Patzlaff et al. [185]. Darauf aufbauend entwickelten Panzone et al. [122] ein Gesamtmodell, das die simultane Modellierung von Eduktverbrauch und Produktverteilung ermöglicht. Ihr Modell ist das bisher einzige veröffentlichte Gesamtmodell für die CO₂-FTS.

Kinetikmodell von Riedel et al.

Das Kinetikmodell für die CO₂-FTS von Riedel et al. [81] ist ein einfacher global-kinetischer Ansatz, der sich aus 3 empirischen LHHW-Termen für jeweils die RWGS-, FT-, und DH-Reaktion zusammensetzt:

$$r_{\text{RWGS}} = k_{\text{RWGS}} \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} - \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{GGW}}}}{p_{\text{CO}} + a_{\text{RWGS}} p_{\text{H}_2\text{O}} + b_{\text{RWGS}} p_{\text{CO}_2}}, \quad (3.11)$$

$$r_{\text{FTS}} = k_{\text{FTS}} \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} + a_{\text{FTS}} p_{\text{H}_2\text{O}} + b_{\text{FTS}} p_{\text{CO}_2}}, \quad (3.12)$$

$$r_{\text{DH}} = k_{\text{DH}} \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} + a_{\text{DH}} p_{\text{H}_2\text{O}} + b_{\text{DH}} p_{\text{CO}_2}}. \quad (3.13)$$

Die Gleichgewichtslimitierung der RWGS-Reaktion wurde per Gleichgewichtskonstante K_{GGW} nach Graaf et al. [198] und die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten mit einem Arrhenius-Ansatz berücksichtigt:

$$\log_{10} K_{\text{GGW}} = \frac{-2073 \text{ K}}{T} + 2,029, \quad (3.14)$$

$$k_i = k_{\infty,i} \exp\left(\frac{-E_{A,i}}{\tilde{R} T}\right). \quad (3.15)$$

Die per Regression bestimmten Modellparameter sind in Tabelle 3.2 gegeben. Die Ausdrücke für die RWGS und FTS basieren auf älteren Kinetikmodellen für die WGS und FTS und wurden lediglich um einen CO₂-Hemmterm erweitert. Weiterhin wurde ein Term für die direkte Hydrierung (DH) ergänzt. Die Autoren stellten jedoch bereits fest, dass der Beitrag vom direkten Bildungsweg vernachlässigbar klein ist. Die späteren Modelladaptionen vernachlässigten dementsprechend diesen Term [89, 92, 121, 179]. Leider wurde keine Analyse der Parametersignifikanz und -korrelation durchgeführt. Die hohe Anzahl an Parametern lässt vermuten, dass nicht alle einen statistisch signifikanten Beitrag zur Modellgüte beitragen und stark korreliert sind. Es ist bereits zu erkennen, dass der Parameter a bei den Ausdrücken für RWGS und FTS um ca. Faktor 10 größer ist als der Parameter b , was auf einen dominanten Einfluss des Wasserpartialdrucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit hindeutet.

Tabelle 3.2: Parameter des Kinetikmodells von Riedel et al. [81] für die CO₂-FTS

Parameter	RWGS	FTS	DH
a_i	65,0	33,0	90,0
b_i	7,4	2,7	66,0
$k_{\infty,i} / \text{mol s}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$	$1,51 \cdot 10^7$	$2,58 \cdot 10^8$	39,6
$E_{A,i} / \text{kJ mol}^{-1}$	55,0	72,0	20,0

3.7 Prozesskonzepte

Für die Skalierung der CO₂-FTS ist eine effiziente Produktabtrennung (insb. Wasser) ein Schlüsselschritt zum Erreichen von hohen Umsätzen [92, 180]. Wasser stellt massenbezogen den größten Anteil des Produkts dar und führt nicht nur zu einer starken Hemmung [88, 180], sondern kann bei hohen Partialdrücken auch zu einer Schädigung des Katalysators führen [88, 92]. Rohde et al. [199–201] haben deshalb ein Membranreaktorconcept vorgeschlagen und experimentell untersucht, das die in-situ-Abtrennung des Reaktionswassers ermöglicht. Membrankonzepte sind jedoch noch nicht ausreichend ausgereift und erfordern eine weitere Entwicklung für eine industrielle Anwendung [202]. Aktuell scheint eine Kondensation des Produkts die einzige technisch sinnvolle Lösung zu sein. Dies führt zu zwei Prozesskonzepten, die bereits in einem Patent von 1954 vorgeschlagen wurden [59]: mehrere Reaktoren in Serie mit Zwischenabtrennung oder ein Kreislaufreaktor mit kontinuierlicher Kondensation. Beide Konzepte sind in Abbildung 3.11 schematisch dargestellt.

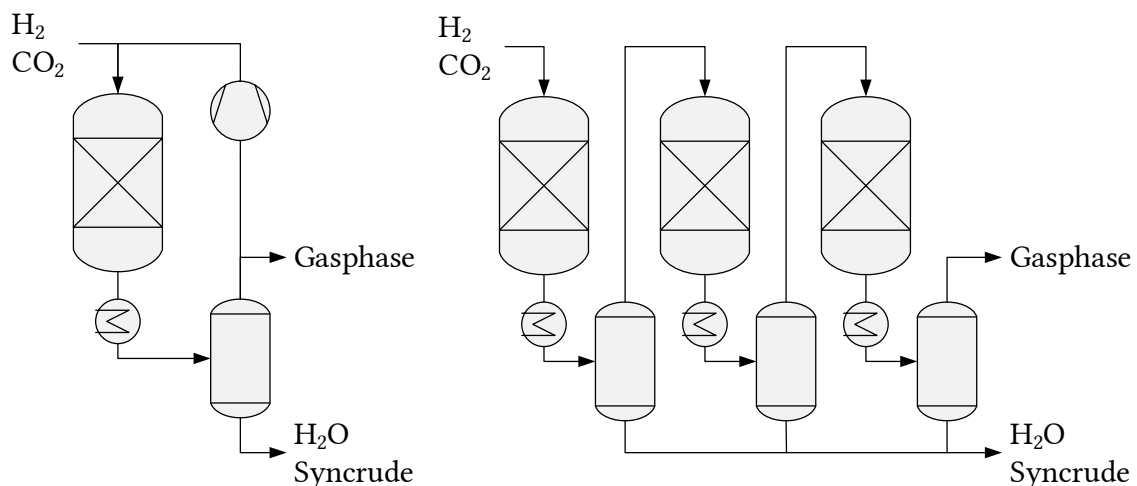


Abbildung 3.11: Schematische Zeichnung möglicher Prozesskonzepte zum Erreichen hoher Eduktumsätze bei der CO₂-FTS; links: Kreislaufreaktor mit kontinuierlicher Produktabtrennung; rechts: Reaktoren in Serie mit Zwischenabtrennung.

Diese Konzepte wurden bisher nur in wenigen experimentellen Studien näher untersucht. Mit zwei Reaktoren in Serie wurden von Guo et al. [103] und Lee et al. [203] der zu erwartende Umsatzanstieg demonstriert. Landau et al. [88] konnten einen CO₂-Umsatz von bis zu 89% mit drei Reaktoren in Serie zeigen. Choi et al. [204] und Lee et al. [203] haben Experimente unter Kreislaufbedingungen durchgeführt, jedoch nur sehr wenige Daten dieser Tests veröffentlicht. Den bisher größten Skalierungsstand haben Willauer et al. [205] mit Experimenten in einem Festbettreaktor im Pilotmaßstab erreicht, mit dem unter Kreislaufbedingungen ebenfalls eine deutliche Umsatzsteigerung gegenüber einem einfachen Reaktordurchgang erzielt werden konnte. Detaillierte Untersuchungen zum Einfluss von Kreislaufbetrieb auf die Reaktion existieren aber bisher nicht.

3.8 Reaktordesign

Neben dem Prozesslayout spielt die Reaktortechnologie eine bedeutende Rolle für die Skalierung eines Verfahrens. Da die CO₂-FTS als Sonderfall der konventionellen FTS angesehen werden kann, ist es naheliegend, dass analoge Reaktordesigns angewandt werden können. Es wird im Folgenden deshalb zunächst ein Überblick über industriell angewandte Designs der konventionellen FTS gegeben und darauf aufbauend Möglichkeiten für die CO₂-FTS aufgezeigt.

Konventionelle Fischer-Tropsch-Synthese

Aufgrund der starken Exothermie (s. Gleichung 3.2) und der Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung stellt ein FTS-Reaktordesign hohe Anforderungen an die Wärmeabfuhr. Industrielle Reaktoren werden deshalb durch Wasserverdampfung gekühlt. Eine höhere Reaktionstemperatur ist dabei vorteilhaft, da dabei Dampf auf einem höheren Druckniveau erzeugt werden kann [57, 58, 206]. Eine schematische Darstellung der industriell eingesetzten Reaktortechnologien ist in Abbildung 3.12 gegeben. Die Details der einzelnen Technologien werden nachfolgend erläutert.

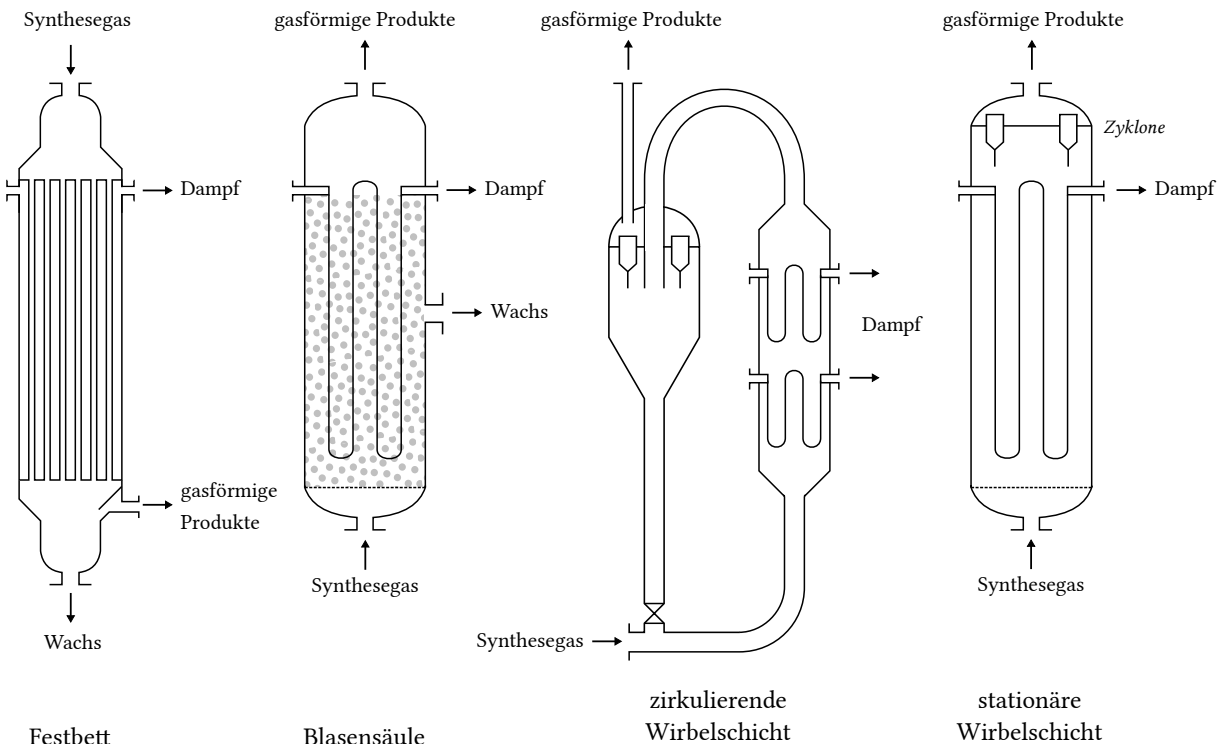


Abbildung 3.12: Industriell eingesetzte Fischer-Tropsch-Reaktortechnologien, übernommen von de Klerk und Furimsky [206] mit Erlaubnis der Royal Society of Chemistry.

Festbettreaktoren

Um eine effiziente Wärmeabfuhr in einem Festbettreaktor zu realisieren, wird dieser bei der FTS i.d.R. als Rohrbündelreaktor ausgeführt. Der Katalysator befindet sich dabei als Formkörper-Schüttung (> 2 mm) in den Rohren. Die Kühlung erfolgt über Wasserverdampfung im Mantelraum wobei typische Betriebstemperaturen im Bereich von 220 – 250 °C liegen. Ein großer Vorteil dieser Technologie ist die einfache Skalierbarkeit auf Basis von Pilotanlagen mit Einzelrohren [57]. Festbettreaktoren sind bei der FTS i.d.R. nicht für höhere Temperaturen (> 280 °C) geeignet, da es bei Fe-basierten Katalysatoren[†] durch Kohlenstoffbildung zu einem Aufquellen und einem Zerfall der Katalysatoren kommen kann. Dies führt zu einem Anstieg des Druckverlustes und kann sogar zu einer Verblockung führen [57, 93].

Beim Reaktordesign sind sowohl radiale, als auch axiale Temperaturgradienten in den Rohren zu berücksichtigen. Zur Vermeidung von radialen Gradienten müssen die Rohre relativ schlank sein. Bei Fe-basierten Katalysatoren ist ein Innendurchmesser von ca. 5 cm geeignet. Co-basierte Katalysatoren, die oft eine höhere Aktivität aufweisen, erfordern schlankere Rohre [57]. Zur Reduktion von axialen Gradienten sind hohe Strömungsgeschwindigkeiten notwendig, um einen effektiven Wärmeübertrag zu erreichen. Zudem wird i.d.R. der Umsatz pro Reaktordurchgang begrenzt (auf 20–40%) und die nicht abreagierten Edukte werden rezykliert. Dies führt zu einer gleichmäßigeren Wärmefreisetzung über die Reaktorlänge. Dadurch kann der Reaktor unter intensiveren Bedingungen betrieben werden, wodurch eine deutliche Produktivitätssteigerung im Vergleich zu einem Betrieb bei hohem Umsatz pro Reaktordurchgang möglich ist [57, 207].

Vor- und Nachteile der Technologie (insb. im Vergleich zu einem Blasensäulenreaktor) sind in Tabelle 3.3 zusammengestellt. Eine neuere Entwicklung sind mikrostrukturierte Festbettreaktoren (z.B. Entwicklungen von INERATEC [208] oder Velocys [209]), die den Einsatz von aktiveren Katalysatoren bei hohen Umsätzen pro Reaktordurchgang ermöglichen. Dadurch können sehr kompakte Reaktoren mit einer hohen Produktivität realisiert werden, die insbesondere für kleinskalige BtL- oder PtL-Anwendungen interessant sind [208].

Tabelle 3.3: Vor- und Nachteile eines Festbettreaktors (als Rohrbündel) bei der FTS [57, 58, 210]

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> • Robust im Betrieb • Unempfindlich gegenüber Feed-Kontamination • Einfache Produktabtrennung • Einfache Skalierbarkeit • Keine hohe mechanische Stabilität des Katalysators erforderlich • Lastflexibilität 	<ul style="list-style-type: none"> • Temperaturkontrolle schwierig • Katalysatortausch sehr aufwendig • Aufwendiger und teurer Apparat • Hoher Druckverlust • Geringe Katalysatorausnutzung durch innere Stofftransportlimitierung • Reaktorkapazität ist durch Wärmeübertragung limitiert

[†]Co-basierte Katalysatoren werden aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung generell nur bei der LTFTS (max. 250 °C) eingesetzt

Blasensäulenreaktoren

In Blasensäulenreaktoren wird Synthesegas durch eine Suspension aus feinen Katalysatorpartikeln (i.d.R. <100 µm) und der flüssigen Produktphase (Wachs) geleitet und eignet sich insbesondere zur Erzeugung von sehr langkettigen Kohlenwasserstoffen bei der LTFTS (220–250 °C). Die starke Rückvermischung in der flüssigen Phase erlaubt dabei einen nahezu isothermen Betrieb. Eine große Herausforderung in der technischen Umsetzung ist jedoch die Abtrennung der feinen Katalysatorpartikel vom flüssigen Wachs. Diese ist zwingend notwendig und hat diese Reaktortechnologie bis in die 90er Jahre verzögert [57, 211]. Eine neuere Entwicklung ist die von Synfuels China entwickelte Fe-MTFTS, dessen Produktspektrum der Fe-LTFTS entspricht [212, 213]. Der Betrieb bei höheren Temperaturen (ca. 270 °C) hat insbesondere den Vorteil, dass Dampf bei einem höheren Druck erzeugt werden kann [58]. Vor- und Nachteile von Blasensäulenreaktoren (insb. im Vergleich zu Festbettreaktoren) sind in Tabelle 3.4 zusammengestellt.

Tabelle 3.4: Vor- und Nachteile eines Blasensäulenreaktors bei der FTS [57, 58, 210]

Vorteile	Nachteile
<ul style="list-style-type: none"> • Hoher Durchsatz pro Reaktor möglich • Online Katalysatortausch möglich • Einfacher und günstiger Apparat • Nahezu isothermer Betrieb • Geringer Druckverlust 	<ul style="list-style-type: none"> • Komplizierte Skalierung, komplexe Strömungsverhältnisse • Anfällig für Feed-Kontamination • Hohe mechanische Stabilität des Katalysators notwendig • Komplizierte Produktabtrennung (Wachs/Katalysator)

Wirbelschichtreaktoren

Wirbelschichtreaktoren (ausgeführt als stationäre oder zirkulierende Wirbelschicht) werden ausschließlich bei der Fe-HTFTS zur Erzeugung von kurzkettigen Alkenen und/oder benzinartigen Derivaten bei 320–350 °C eingesetzt. Für eine ausreichende Fluidisierbarkeit des Katalysators liegt dieser als feines Pulver (50–200 µm) vor [58]. Die Wärmeabfuhr erfolgt über Rohrbündel, die in der Reaktionszone eingebaut sind. Durch die hohe Turbulenz in der Wirbelschicht wird eine sehr gute Wärmeabfuhr gewährleistet, wodurch ein nahezu isothermer Betrieb, selbst bei hohen Temperaturen und Durchsätzen, ermöglicht wird. Im Betrieb darf es jedoch zu keiner Bildung von kondensierbaren Komponenten kommen, da es ansonsten zur Agglomeration der Katalysatorpartikel und einem Zusammenbruch der Wirbelschicht kommen kann. Die selektive Erzeugung von langkettigen Kohlenwasserstoffen ist dementsprechend nicht möglich [57]. Die Ausführung als zirkulierende Wirbelschicht gegenüber einer stationären bietet keine Vorteile bei der FTS und war historisch gesehen hauptsächlich durch die umfangreichere Erfahrung mit dieser Technologie begründet [58].

Die Vor- und Nachteile von Wirbelschichtreaktoren entsprechen prinzipiell, abgesehen von den Herausforderungen bei der Produktabtrennung, denen eines Blasensäulenreaktors (s. Tabelle 3.4). Wirbelschichtreaktoren haben jedoch eine Sonderstellung, da sie nur zur Erzeugung von kurzkettigen

Kohlenwasserstoffen geeignet sind. Dementsprechend kommen sie nur bei der HTFTS zum Einsatz und sind nur für diesen Einsatzbereich eine sinnvolle Reaktortechnologie [57].

Diskussion der Technologien

Eine Übersicht der aktuell im Betrieb befindlichen industriellen FTS-Anlagen ist in Tabelle 3.5 gegeben. Anhand der installierten FTS-Kapazitäten kann man erkennen, dass es bislang keine klar favorisierte Reaktortechnologie gibt. Die Technologieauswahl hängt von sehr vielen Randbedingungen ab (Synthesegaszusammensetzung, Katalysatorstabilität, Lastflexibilität, Anforderungen an erzeugten Dampf, Anforderungen an Rohprodukt, Investitionsrisiko, etc.) und kann nicht pauschal erfolgen [58]. Die installierte Kapazität an LTFTS/MTFTS-Reaktoren (insbesondere Blasensäulenreaktoren) ist in den letzten 20 Jahren stark gestiegen. Diese Entwicklung hängt hauptsächlich mit der gestiegenen Nachfrage nach hochwertigen Mitteldestillaten gegenüber Benzin zusammen [214]. Zwar lässt sich auch das Rohprodukt der HTFTS zu Mitteldestillaten raffinieren (s. PetroSA [215]), LTFTS/MTFTS-Syncrude lässt sich jedoch mittels Hydrocracken selektiver und einfacher zu Mitteldestillaten verarbeiten [39, 51, 207]. Blasensäulenreaktoren werden gegenüber Festbettreaktoren aufgrund der vorteilhafteren Skaleneffekte teilweise als die bessere Wahl für großtechnische LTFTS-Anlagen angesehen. Da die Investitionskosten für die Reaktoren nur einen relativ kleinen Teil der Gesamtkosten einer xTL-Anlage ausmachen, hat die Reaktorwahl aber eigentlich nur einen mäßigen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit der Gesamtanlage [207].

Tabelle 3.5: Übersicht über weltweit im Betrieb befindliche industrielle Fischer-Tropsch-Anlagen mit nominaler FTS-Kapazität [211, 213, 216–219]

Anlage	Land	Inbetriebnahme	Rohstoff	FTS-Technologie [†]	FTS-Kapazität (ca.) bbl Tag ⁻¹
Sasol 1	Südafrika	1955	Erdgas	Fe-LTFTS (FB & BS)	5000 [‡]
Sasol Synfuels	Südafrika	1980	Kohle	Fe-HTFTS (sWS)	160 000
PetroSA GTL	Südafrika	1992	Erdgas	Fe-HTFTS (zWS) & Co-LTFTS (BS)	25 000
Bintulu GTL	Malaysia	1993	Erdgas	Co-LTFTS (FB)	14 500
Oryx GTL	Katar	2007	Erdgas	Co-LTFTS (BS)	34 000
Escravos GTL	Nigeria	2011	Erdgas	Co-LTFTS (BS)	34 000
Pearl GTL	Katar	2011	Erdgas	Co-LTFTS (FB)	140 000
Yankuang CTL	China	2015	Kohle	Fe-MTFTS (BS)	27 000*
Ningdong CTL	China	2016	Kohle	Fe-MTFTS (BS)	90 000*
Yitai CTL	China	2017	Kohle	Fe-MTFTS (BS)	28 000*
Luan CTL	China	2017	Kohle	Fe-MTFTS (BS)	25 000*
Uzbekistan GTL	Usbekistan	2022	Erdgas	Co-LTFTS (BS)	36 000

[†]FB: Festbett, BS: Blasensäule, sWS: stationäre Wirbelschicht, zWS: zirkulierende Wirbelschicht

[‡]Raffinerie wurde komplett auf Chemikalien und Zwischenprodukte umgestellt

*Aufgrund weniger Quellen ist es unklar wie verlässlich die angegebenen Kennzahlen sind

CO₂-basierte Fischer-Tropsch-Synthese

Aufgrund des typischen Temperaturniveaus von 260–340 °C kommen bei der CO₂-FTS prinzipiell alle vorgestellten FTS-Reaktorkonzepte in Frage: Festbett-, Wirbelschicht- und Blasensäulenreaktor. Bei der Verwendung von Fe-basierten Katalysatoren sind jedoch zwei grundsätzliche Probleme zu beachten, die die Reaktorwahl maßgeblich beeinflussen: Erstens sind Fe-basierte FTS-Katalysatoren für ihre mäßige Langzeitstabilität (<1 Jahr) bekannt [39, 58, 93]. Dies würde einen regelmäßigen Tausch bzw. eine Regenerierung des Katalysators erforderlich machen. Zweitens kann es zur Kohlenstoffbildung kommen, wobei bislang unklar ist, wie gravierend dieses Problem bei der CO₂-FTS tatsächlich ist (s. auch Kapitel 7.3.1).

Für einen Rohrbündelreaktor sind eine geringe Langzeitstabilität und mögliche Kohlenstoffbildung kritische Punkte, die einen Einsatz ausschließen können. Langzeitversuche im Labormaßstab sollten allerdings ausreichen, um die Einsatzmöglichkeit zu klären. Die mittlere, typische Betriebstemperatur der CO₂-FTS von ca. 300 °C ist auch in Hinblick auf das Kühlmittel problematisch. Eine Verdampfungskühlung mit Wasser ist in diesem Temperaturbereich bei Rohrbündelreaktoren eher unüblich, da der Dampfdruck bei 300 °C bereits 86 bar beträgt und dadurch hohe konstruktive Anforderungen an den Reaktormantel stellen würde. In diesem Temperaturbereich könnten jedoch Wärmeträgeröle (synthetisch oder auf Mineralölbasis) eingesetzt werden [220]. Aufgrund der einfachen Auslegbarkeit wird ein Festbettreaktorkonzept in dieser Arbeit für die konzeptionelle Skalierung vorgesehen.

Wirbelschicht- und Blasensäulenreaktoren haben im Vergleich zum Rohrbündelreaktor den Vorteil, dass der Katalysator kontinuierlich ausgetauscht werden kann und der Reaktor durch starke Rückvermischung in der Reaktionszone nahezu isotherm betrieben werden kann. Für die CO₂-FTS könnte die starke Rückvermischung in Hinblick auf die Hemmung der Reaktion durch Wasser problematisch sein, da der gesamte Katalysator hohen H₂O-Konzentrationen ausgesetzt wäre. Dies würde zu geringeren Reaktionsraten und einem größeren Reaktorvolumen führen. Auf diesem Gebiet gibt es bisher nur zwei Studien, die sich zudem in Hinblick auf den Einfluss von Rückvermischung in der Reaktionszone widersprechen [90, 221].

Wirbelschichtreaktoren könnten analog zur etablierten HTFTS zur Erzeugung von kurzkettigen Alkenen genutzt werden. In Bezug auf den Katalysator muss beachtet werden, dass die Partikel eine sehr hohe mechanische Stabilität aufweisen müssen. Kohlenstoffbildung wäre aber kein grundsätzliches Problem. Wie bei der klassischen HTFTS könnten Schmelzkatalysatoren eingesetzt werden [94]. Bisher gibt es auf dem Gebiet der CO₂-FTS nur eine Publikation zu Wirbelschichtreaktoren [90]. Der Betrieb der CO₂-FTS in Blasensäulenreaktoren könnte ähnlich zur MTFTS (ca. 270 °C) erfolgen [212, 213]. Dies wäre insbesondere für die Erzeugung von sehr langkettigen Kohlenwasserstoffen (>C₂₀) geeignet. Für eine großtechnische Anwendung wäre ein langkettiges, gesättigtes Produktspektrum mit einem geringen Oxygenatanteil vorteilhaft, da dies die Raffinierung zu Mitteldestillaten (Kerosin und Diesel) erheblich vereinfachen würde. Die Studienlage ist jedoch bisher nicht ausreichend, um die Eignung eines Blasensäulenreaktors zu beurteilen.

4 Experimenteller Teil und Methoden

4.1 Katalysatoren

Für diese Arbeit wurden ausschließlich auf γ - Al_2O_3 geträgerte, mit Kalium promotorierte, eisenbasierte Katalysatoren ($\text{Fe-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) eingesetzt. Die Präparation erfolgte mit einer zweistufigen Imprägnierung, die an Choi et al. [119] und Satthawong et al. [124] angelehnt wurde. Hierbei wurde eine massenbezogene Zielzusammensetzung von 15:5,25:100 ($\text{Fe}:\text{K}:\text{Al}_2\text{O}_3$) angestrebt. Als Träger wurden 1,5 mm Al_2O_3 -Extrudate der Sasol Germany GmbH (Alumina Extrudates 1.5/150 TH100, hauptsächlich γ -Phase) eingesetzt.

Für Versuche im Labormaßstab wurde zunächst ein pulverförmiger Träger (100–200 μm , gemörserte Extrudate) eingesetzt. Dieser wurde mit einer zweistufigen Porenvolumenimprägnierung mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ und anschließend K_2CO_3 beschichtet. Dieser Katalysator wird im Folgenden als $\text{Fe-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-I}$ bezeichnet. Bei der weiteren Skalierung des Verfahrens wurden komplette Extrudate imprägniert. Hierbei hat sich gezeigt, dass mit einer Porenvolumenimprägnierung keine homogene Eisenverteilung entlang des Extrudatradius erreicht werden konnte. Der erste Imprägnierschritt wurde deshalb zu einer Nassimprägnierung modifiziert. Dieser Katalysator wird im Folgenden als $\text{Fe-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-II}$ bezeichnet. Detaillierte Präparationsvorschriften beider Katalysatoren sowie Hinweise zur korrekten Lagerung sind im Anhang ab Seite 164 gegeben.

Die physikalisch-chemische Charakterisierung der Katalysatoren erfolgte mittels N_2 -Physisorption, Hg-Porosimetrie, Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA) und optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES). Einige Analyseergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Zusätzliche Ergebnisse der Hg-Porosimetrie und EPMA-Elementverteilungen für exemplarische Partikel beider Katalysatoren sind im Anhang ab Seite 164 gegeben.

Tabelle 4.1: Physikalisch-chemische Parameter der verwendeten Katalysatoren, bestimmt mittels N_2 -Physisorption, Hg-Porosimetrie und ICP-OES

Probe	BET-Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	mittl. Porendurchmesser / nm
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger	145	16
$\text{Fe-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-I}$	113	14
$\text{Fe-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-II}$	103	16
Probe	Fe-Beladung / Gew.-%	K-Beladung / Gew.-%
$\text{Fe-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-I}$	$15,1 \pm 0,8^\dagger$	$5,3 \pm 0,3^\dagger$
$\text{Fe-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-II}$	$19,3 \pm 1,1^\dagger$	$6,3 \pm 0,4^\dagger$

[†]Durch Dreifachbestimmung und Fehlerfortpflanzung abgeschätzt

4.2 Versuchsanlagen

4.2.1 Laboranlage

Für Katalysatortests im Labormaßstab und spätere kinetische Untersuchungen wurde zunächst eine kleine Versuchsanlage aufgebaut, die kontinuierliche Experimente unter kontrollierten Bedingungen erlaubt. Ein vereinfachtes Fließbild der Anlage ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Die Dosierung von H_2 (>99,999 %), CO_2 (>99,995 %), CO (>99,97 %), N_2 (>99,999 %) und Ar (>99,999 %, alle Gase von Air Liquide) erfolgte mit thermischen Massendurchflussreglern (MFC, SLA5850, Brooks Instrument). Für H_2 und CO_2 wurden jeweils zwei MFC mit unterschiedlichen Dosierbereichen eingesetzt, um einen großen Flussbereich abzudecken. Der Ein- und Ausgangsdruck der MFC wurde permanent geregelt,

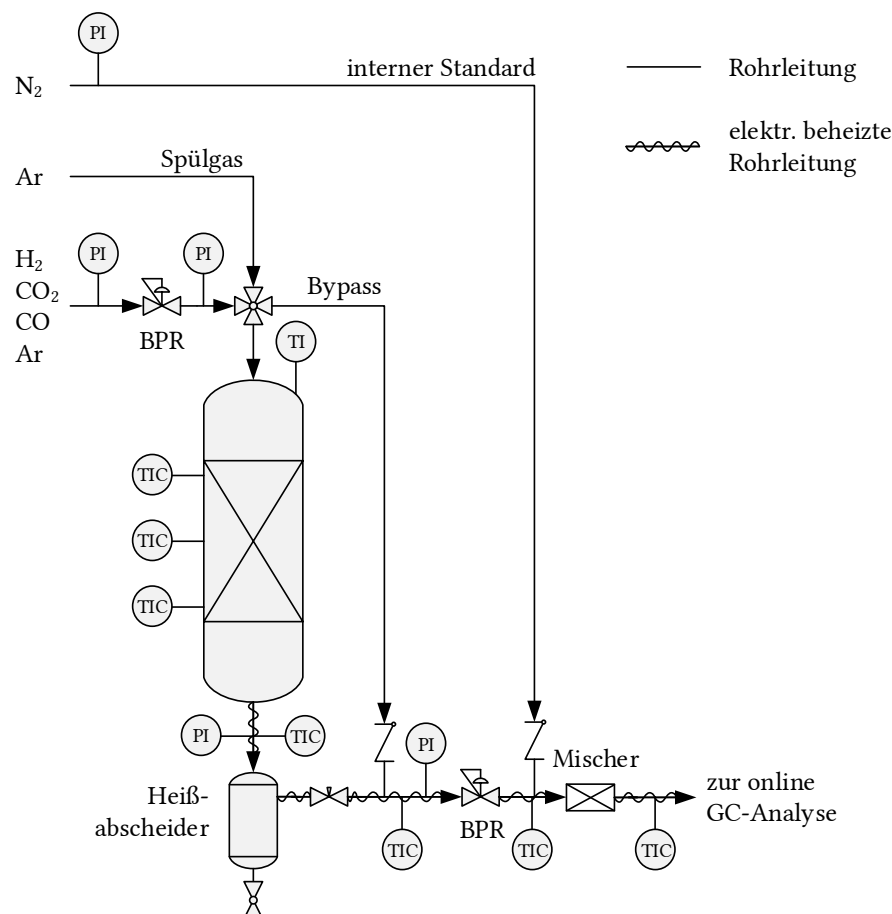


Abbildung 4.1: Vereinfachtes schematisches Fließbild der Versuchsanlage im Labormaßstab für Katalysatortests und kinetische Messungen. BPR: back pressure regulator (Vordruckregler), GC: Gaschromatograph, PI: pressure indicator (Druckmessung), TI: temperature indicator (Temperaturmessung), TIC: temperature indicator controller (Temperaturregelung).

um die Kalibrierbedingungen der Geräte zu jeder Zeit einzuhalten (Eingangsdruck per einstufigem Leitungsdruckregler und Ausgangsdruck per Vordruckregler, Equilibar LF Research Series).

Der Reaktor bestand aus einem 12,7 mm Edelstahlrohr (1.4435, Swagelok, wahlweise 8,5 mm oder 10,9 mm Innendurchmesser) mit drei unabhängig voneinander geregelten Aluminium-Heizmanschetten (mit jeweils 100 W Heizleitung, HORST HSS) von jeweils 95 mm Länge und 5 mm Abstand zueinander. Die mittlere Zone stellte die Reaktionszone dar, während die untere und obere Zone als Pufferzonen dienten, die mit Inertmaterial gefüllt wurden. Dabei wurde die Schüttung im Rohr mit gesinterten Edelstahlfritten in VCR-Dichtscheiben (Swagelok) in Position gehalten. Als Inertmaterial wurden Siliziumcarbidpartikel (ESK-SiC) der Siebfraktion 200–300 μm genutzt. In der Reaktionszone wurden bis zu 2 g Katalysator eingebracht, die mit SiC-Partikeln (200–300 μm) verdünnt wurden, um die komplette Zone auszufüllen. Für die Kinetikuntersuchungen (s. Kapitel 5) und Langzeittests wurde der Reaktor mit 8,5 mm Innendurchmesser (ID) und eine Katalysatorfraktion von 100–200 μm eingesetzt[†]. Für die Experimente zum Einfluss der Katalysatorpartikelgröße wurde der Reaktor mit ID = 10,9 mm genutzt[‡]. Die Temperatur entlang des Reaktors wurde mit einem Thermoelement (Typ K, CONATEX) erfasst, das in einem zentral geführten 3,2 mm Edelstahlrohr (1.4435, Swagelok) axial verschoben werden konnte.

Das Reaktionsprodukt wurde zunächst in einen Heißabscheider geleitet, in dem langkettige Kohlenwasserstoffe (Wachphase) sowie Teile des Wassers bei 80 °C kondensiert wurden. Das übrige Gas wurde auf bis zu 200 °C überhitzt, nach dem Vordruckregler (Equilibar LF Research Series) mit N₂ (interner Standard) gemischt und schließlich zum online-GC geleitet. Die übrigen kondensierbaren Komponenten wurden nach dem GC in einem Kaltabscheider bei 10 °C abgeschieden und das restliche Gas in den Abzug geleitet. Zur Kontrolle der Zusammensetzung konnten die Edukte mittels 4-Wege-Hahn über eine Bypass-Leitung geführt werden. Währenddessen konnte der Reaktor optional gespült werden. Der Systemdruck wurde an mehreren Stellen mittels Drucktransmitter (S-20, WIKA) erfasst. Die relativ niedrige Temperatur im Heißabscheider war notwendig, um Probenverschleppung in den online-GC zu vermeiden.

4.2.2 Kreislaufanlage

Für die Untersuchungen zur Skalierbarkeit der Reaktion wurde eine weitere, größere Versuchsanlage aufgebaut, die insbesondere einen Kreislaufbetrieb der Reaktion ermöglichte. Ein vereinfachtes Fließbild der Anlage ist in Abbildung 4.2 zu sehen. Wie bei der Laboranlage erfolgte die Dosierung der Gase (Spezifikationen s.o.) mit thermischen Massendurchflussreglern (SLA5850, Brooks Instrument), bei denen der Ein- und Ausgangsdruck geregelt waren (Eingangsdruck per einstufigem Leitungsdruckregler und Ausgangsdruck per Vordruckregler, Equilibar LF Research Series).

[†]Bei 2 g Katalysator betrug das massenbasierte Verdünnungsverhältnis mit SiC 1:1, bei 0,5 g Katalysator 1:11,2

[‡]Das massenbasierte Verdünnungsverhältnis des Katalysators mit SiC betrug dabei 1:12

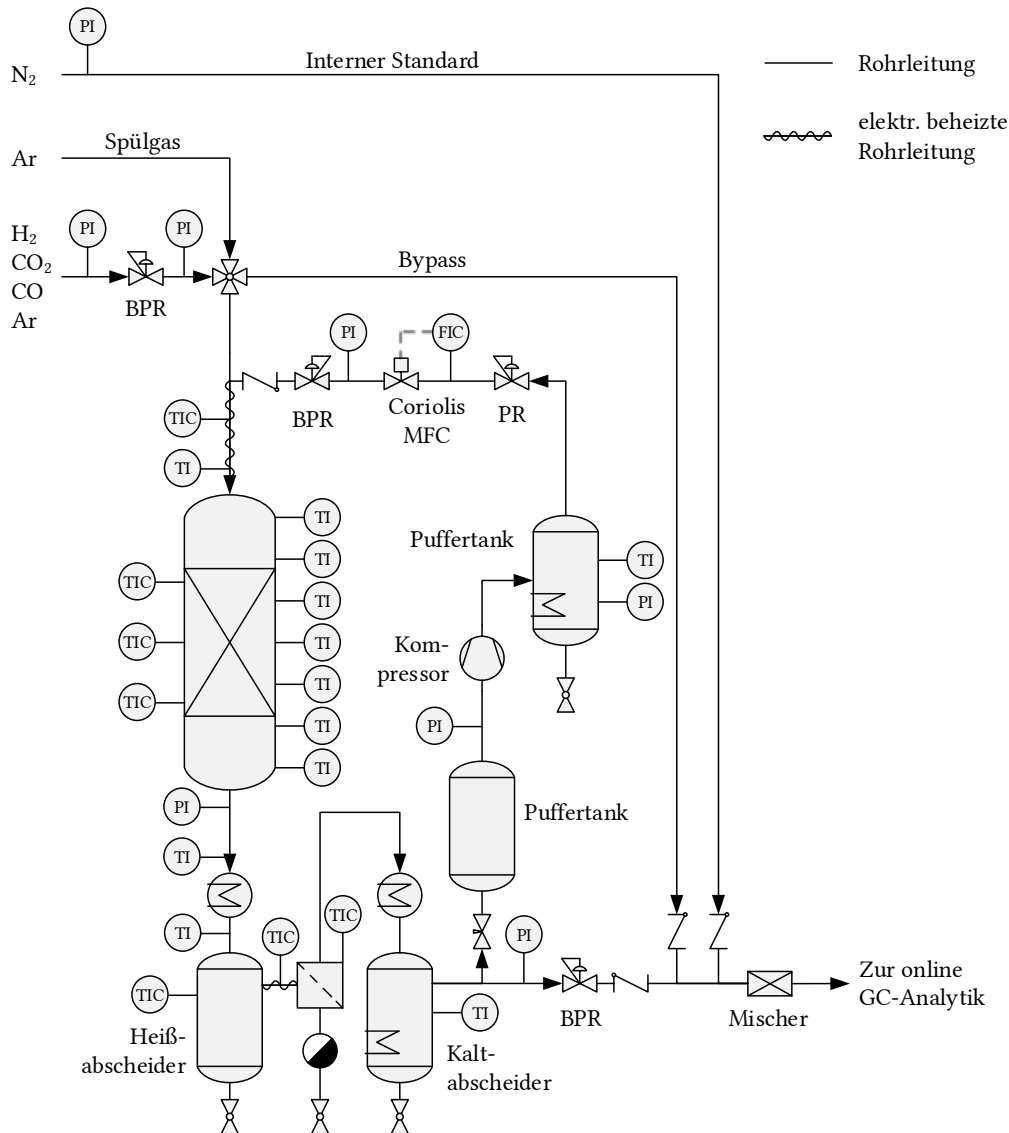


Abbildung 4.2: Vereinfachtes schematisches Fließbild der Kreislaufanlage. BPR: back pressure regulator (Vordruckregler), FIC: flow indicator controller (Flussregelung), GC: Gaschromatograph, MFC: mass flow controller (Massendurchflussregler), PI: pressure indicator (Druckmessung), PR: pressure regulator (Nachdruckregler) TI: temperature indicator (Temperaturmessung), TIC: temperature indicator controller (Temperaturregelung).

Der Reaktor bestand aus einem 365 mm langen Edelstahlrohr (1.4571, ID: 20 mm, AD: 30 mm) mit angeschweißten 1 Zoll VCR-Stutzen (Swagelok). Eine schematische Zeichnung des Reaktors ist in Abbildung 4.3 zu sehen. Die Reaktortemperatur wurde mit 3 separaten Messing-Heizmanschetten (mit jeweils 250 W Heizleistung, HORST HSS) geregelt, die jeweils 95 mm lang waren und einen Abstand von 5 mm zueinander hatten. Für die Experimente wurde eine ca. 20 cm lange Reaktionszone genutzt, die im Reaktionsrohr mittig positioniert wurde. Die Schüttung der Reaktionszone bestand aus 10 oder

20 g Katalysator (500–1000 μm), der mit 90 oder 64 g SiC-Partikeln verdünnt wurde (ESK-SiC, grit F24, \approx 500–1000 μm). Der übrige Raum ober- und unterhalb der Reaktionszone wurde mit SiC-Partikeln (F24) gefüllt. Die Temperatur entlang des Reaktors wurde entweder über ein 7-stufiges Thermoelement (Typ K, Conatex, AD: 3 mm) oder über ein axial verschiebbares Thermoelement (Typ K, Conatex) erfasst, das in einem zentralen 3 mm Edelstahlrohr (1.4435, Swagelok) geführt wurde.

Das Produktgas wurde zunächst in einem mikrostrukturierten Wärmeübertrager (IMVT 610-K-3.3) mit Thermalöl auf 140 °C abgekühlt und durch einen beheizten Behälter (Heißabscheider, 140 °C, 1 L) geleitet, um die Wachsphase abzuschneiden. Die Abscheidung der vergleichsweise geringen Menge an Wachs, das vermutlich als fein verteiltes Aerosol vorlag, stellte sich dabei als technische Herausforderung heraus. Es wurde deshalb nach dem Heißabscheider ein beheizter Koaleszenzfilter (140 °C) mit Drainage-Sumpf (SS127-211, Infiltec) installiert. Ohne den Filter kam es zu Druckschwankungen (1–2 bar) in der Versuchsanlage, da sich Wachsablagerungen im gekühlten Teil der Anlage bildeten.

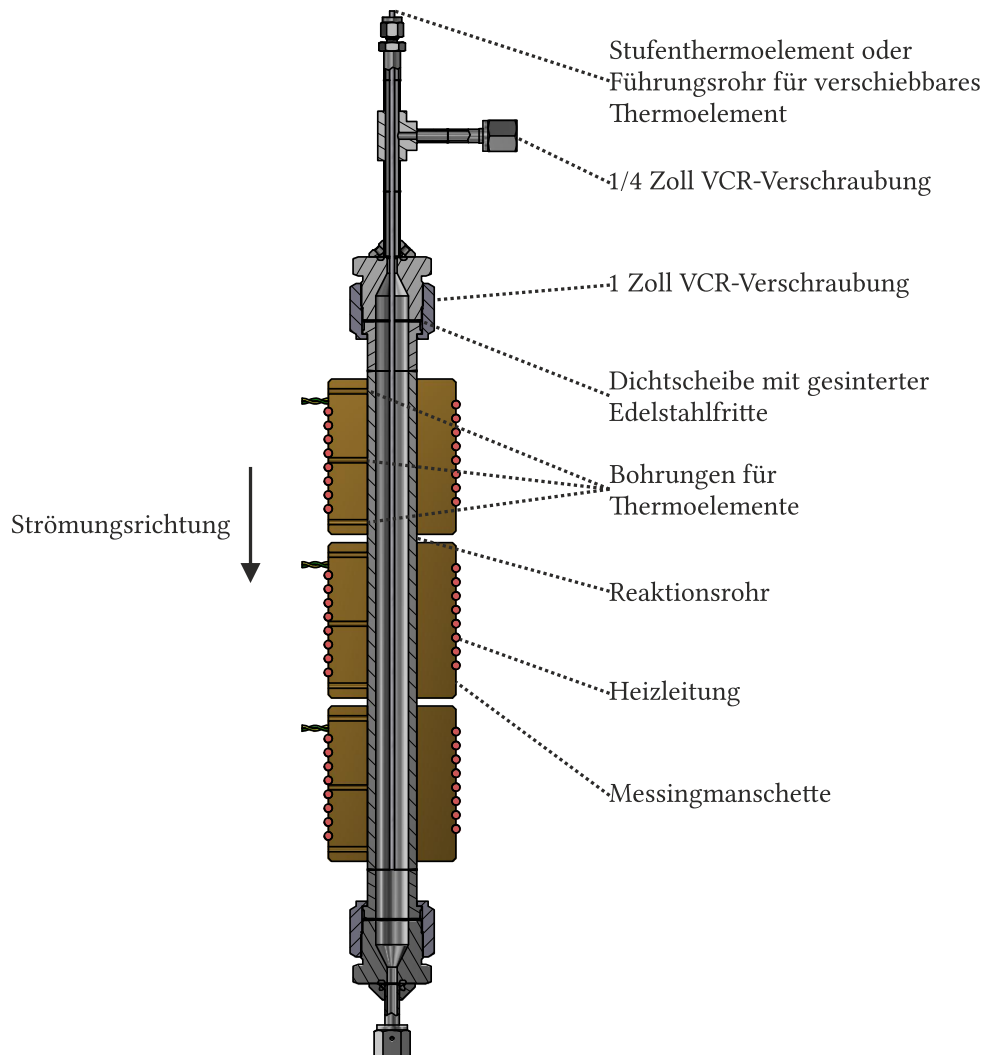


Abbildung 4.3: Schnittzeichnung des Rohrreaktors der Kreislaufanlage.

Das Produkt aus Heißabscheider und Koaleszenzfilter wurde bei der Probennahme gemischt und in Summe als Wachphase betrachtet. Nach dem Filter wurde der übrige Gasstrom mit einem weiteren mikrostrukturierten Wärmeübertrager (IMVT 2647-I-3.0) auf 5–10 °C abgekühlt und die flüssigen Phasen (Öl und wässrige Phase) in einem temperierten Behälter (Kaltabscheider, 5–10 °C, 3,8 L) abgeschieden. Das restliche Gas verließ die Anlage durch einen Vordruckregler (Equilibar LF Research Series) und wurde mit dem internen Standard (N₂) für die online-GC-Analyse gemischt.

Eine Schlüsselkomponente der Versuchsanlage war ein druckluftbetriebener Kompressor (DLE 5-2, Maximator), der eine teilweise Rückführung des Produktgases erlaubte. Puffertanks wurden an der Ein- (1 L) und Ausgangsseite (≈0,5 L) des Kompressors installiert, um Druckschwankungen im Hauptteil der Anlage zu vermeiden. Der Behälter an der Ausgangsseite war zusätzlich auf 10 °C temperiert und erlaubte die Abscheidung von gebildetem Kondensat (Kondensatbildung wurde i.d.R. nicht beobachtet). Der Massenstrom des zurückgeführten Gases wurde mit einem Coriolis-Massendurchflussregler (mini CORI-FLOW M13V10I, Bronkhorst High-Tech) geregelt. Das Coriolis-Messprinzip erlaubte dabei eine präzise, massenbasierte Flussregelung, die unabhängig von der Gaszusammensetzung war. Wie bei den übrigen Massendurchflussreglern, wurden auch hier der Ein- und Ausgangsdruck geregelt.

Drücke und Temperaturen in der Anlage wurden an zahlreichen Stellen mit Drucktransmittern (S-20, WIKA) und Thermoelementen (Typ K, Conatex) erfasst. Die Überwachung und Steuerung der Anlage erfolgte mit einem Echtzeit-Controller (cRIO-9056, National Instruments)

4.3 Versuchsauswertung

4.3.1 Produktanalyse und -quantifizierung

Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte mittels mehrerer Gaschromatographen (GC). Bei der Laboranlage bestand das analysierte Produktspektrum aus einer Gas- und Wachsphase. Die Wasserphase wurde vernachlässigt, da sie nur teilweise kondensiert wurde und nicht verlässlich quantifiziert werden konnte. Die Quantifizierung der Gasphase erfolgte mittels internem Standard (N_2). Die Wachsmenge war zu gering, um diese volumetrisch oder gravimetrisch zu bestimmen, für eine qualitative Analyse jedoch ausreichend. Die Quantifizierung erfolgte über die Kohlenstoffbilanz der Gasphasenanalyse. Unter Berücksichtigung von kurzkettigen Oxygenaten wurde die Wachsmenge auf 80% des Kohlenstoffdefizits der Gasphasenanalyse abgeschätzt. Bei der Kreislaufanlage bestand das Produktspektrum aus Gas-, Öl-, Wasser-, und Wachsphase. Die Quantifizierung der Gasphase erfolgte ebenfalls über einen internen Standard (N_2). Die Öl-, Wasser-, und Wachsphasen wurden gewogen und auf die Sammelzeit bezogen, um den durchschnittlichen Massenstrom zu berechnen. Die Phasentrennung des Öl-Wasser-Gemisches wurde manuell mit einem Scheidetrichter durchgeführt.

Die Analyse der gasförmigen Produkte erfolgte mit einem angepassten 8890 GC-System (Agilent Technologies, für die Anwendung angepasst durch Teckso GmbH) unter Einsatz von 5 Ventilen, 5 Säulen und 3 Detektoren. H_2 , CO_2 , CO , N_2 und CH_4 wurden mit zwei mikrogepackten HaysepQ- und einer mikrogepackten MS5A-Säule getrennt und mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) detektiert. Kurzkettige Kohlenwasserstoffe (C_1 - C_6) wurden auf einer GS-GasPro-Säule getrennt und mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) erfasst. Längerkettige Kohlenwasserstoffe bis C_{17} wurden auf einer HP-5-Säule getrennt und auf einem zweiten FID detektiert. Der Aufbau erlaubte nicht die Messung von kurzkettigen Oxygenaten. Die Quantifizierung der Permanentgase erfolgte mit dem internen Standard über molare, relative Responsefaktoren ($RRF_{mol,i}$):

$$RRF_{mol,i} = \frac{\tilde{y}_i A_{N_2}}{\tilde{y}_{N_2} A_i}. \quad (4.1)$$

Hierbei ist \tilde{y} der Molanteil und A die Peakfläche auf dem Detektor. Die RRF wurden aus individuellen Kalibriergeraden berechnet, die mithilfe von bekannten Gasgemischen (basi Schöberl) bestimmt wurden. Unter der Annahme von idealem Gasverhalten entsprechen für die Permanentgase die molaren Anteile den volumetrischen. Der Stoffstrom einer Komponente i ergibt sich dementsprechend mit dem bekannten Stoffstrom des internen Standards zu:

$$\dot{N}_i = \dot{N}_{N_2} RRF_{mol,i} \frac{A_i}{A_{N_2}}. \quad (4.2)$$

Die Quantifizierung der Kohlenwasserstoffe erfolgte mit CH_4 als Zwischenstandard unter der Annahme, dass die Peakfläche auf dem FID direkt proportional zum Kohlenstoffstrom ist (gerechtfertigt für

Kohlenwasserstoffe ohne Fremdatome [222]). Der Stoffstrom einer Kohlenwasserstoffverbindung mit n Kohlenstoffatomen ergibt sich dementsprechend zu:

$$\dot{N}_i = \dot{N}_{\text{CH}_4} \frac{A_i}{n_i A_{\text{CH}_4}}. \quad (4.3)$$

Ein Unterschied der Empfindlichkeit der beiden FID des GC wurde nicht beobachtet (beide FID waren baugleich und wurden unter den gleichen Bedingungen betrieben). Details zum Aufbau des Geräts, die Ventilschaltung, Referenzchromatogramme sowie eine Tabelle der RRF sind im Anhang ab Seite 167 gegeben.

Die Wachphase (C_7 - C_{50}) wurde für die Analyse in n-Hexan gelöst (5 g L^{-1} , Merck Supelco SupraSolv) und mit einem Hochtemperatur-GC-FID-System analysiert (7890B GC-System mit Hochtemperatur-FID, Agilent Technologies). Die Probe wurde per direkter Injektion mit einem temperaturprogrammierbaren Einlass (PTI 1.5, Da Vinci Laboratory Solutions) aufgegeben, um eine Diskriminierung von hochmolekularen Komponenten zu vermeiden. Die Trennung erfolgte mit einer MXT-1-Kapillarsäule. Die Auswertung der Chromatogramme wurde mit einer 100%-Methode und Responsefaktoren von 1 für alle Komponenten durchgeführt. Der Massenanteil x einer Komponente ergibt sich dementsprechend als Flächenanteil an allen Peaks (s. Gleichung 4.4, unter Vernachlässigung des Lösungsmittelpeaks) [222]. Detaillierte Analyseparameter und ein Beispielchromatogramm mit Peakzuordnung sind im Anhang ab Seite 171 aufgeführt.

$$x_i = \frac{A_i}{\sum_i A_i} \quad (4.4)$$

Die Analyse der Öl- und Wasserphasen erfolgte mit einem einfachen GC-FID-System (7820A GC-System, Agilent Technologies) mit einer Rtx-1-Kapillarsäule. Die Probenaufgabe erfolgte per Split-Injektion. Hierbei wurde ein deaktiviertes Verdampfungsrohr (Topaz Precision Inlet Liner with Wool, Restek) eingesetzt, um die Adsorption von Komponenten am Einlass zu minimieren. Die Ölproben wurden ohne Verdünnung oder internen Standard aufgegeben. Wie bei der Wachprobe erfolgte die Analyse mit einer 100%-Methode und Responsefaktoren von 1 für alle Komponenten. Für die Wasserproben wurde 1,2-Dimethoxyethan (DME, > 99%, Acros Organics) als interner Standard verwendet ($\approx 1 \text{ Gew.-%}$). Die Quantifizierung der gelösten Kohlenwasserstoffe erfolgte dann über massenbezogene, relative Responsefaktoren ($RRF_{\text{mass},i}$):

$$RRF_{\text{mass},i} = \frac{x_i A_{\text{DME}}}{x_{\text{DME}} A_i}. \quad (4.5)$$

Die RRF wurden mit angesetzten Standardlösungen über eine 3-Punkt-Kalibrierung bestimmt. Die eingesetzte Säule war eine ungünstige Wahl für die Wasseranalyse. Die geringe Probenkapazität der Säule führte zu starkem Fronting der Carbonsäure-Peaks (insb. Ethan- und Propansäure). Trotz der asymmetrischen Peakform konnte dennoch eine reproduzierbare Analyse erreicht werden, die für diese Arbeit ausreichend war. Detaillierte Analyseparameter, eine Liste der RRF , sowie Beispielchromatogramme sind im Anhang ab Seite 172 gegeben.

Das untersuchte Produktspektrum war äußerst komplex mit mehreren hundert verschiedenen Komponenten (vermutlich > 1000), bestehend aus n-Alkanen, iso-Alkanen, cyclo-Alkanen, linearen Alkenen, iso-Alkenen, Aromaten und Oxygenaten. Mit der verfügbaren Analytik war eine komplette Auflösung der Zusammensetzung nicht möglich. Es wurde deshalb bis C₂₀ i.d.R. nur zwischen linearen 1-Alkenen (im Folgenden nur 1-Alken) und n-Alkanen unterschieden. Alle anderen Kohlenwasserstoffe wurden der Gruppe *Andere* zugeordnet. Für Kohlenwasserstoffe > C₂₀ wurde nur der Massenanteil nach Kohlenstoffzahl bestimmt.

4.3.2 Datenauswertung und Definitionen

Die Verweilzeit wird in dieser Arbeit entweder als auf die Katalysatormasse m_{Kat} bezogene Raumgeschwindigkeit (*GHSV*) bei Normbedingungen (0 °C und 1 atm) oder als modifizierte Verweilzeit τ_{mod} bei Reaktionsbedingungen angegeben.

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{\text{ein,N}}}{m_{\text{Kat}}} \quad (4.6)$$

$$\tau_{\text{mod}} = \frac{m_{\text{Kat}}}{\dot{V}_{\text{ein}}} \quad (4.7)$$

Hierbei ist \dot{V}_{ein} der in die Anlage eintretende Volumenstrom unter Reaktionsbedingungen. Normbedingungen sind mit dem Index N gekennzeichnet. Es ist zu beachten, dass bei der Angabe der *GHSV* in der Kreislaufanlage nur der Volumenstrom betrachtet wird, der in die Anlage eintritt, und nicht der Kreislaufstrom. Das Kreislaufverhältnis *Rec* ist in dieser Arbeit massenbasiert definiert, da mit dem verwendeten Coriolis-MFC der Kreislaufstrom \dot{m}_R nur massenbasiert zugänglich war:

$$R = \frac{\dot{m}_R}{\dot{m}_{\text{ein}}} \quad (4.8)$$

Der Umsatz X von CO₂ und H₂ wurde über die Stoffströme am Ein- ($\dot{N}_{\text{ein},i}$) und Auslass ($\dot{N}_{\text{aus},i}$) der Versuchsanlage berechnet:

$$X_i = \frac{\dot{N}_{\text{ein},i} - \dot{N}_{\text{aus},i}}{\dot{N}_{\text{ein},i}} \quad (4.9)$$

Produktselektivitäten $S_{i,C}$ wurden kohlenstoffnormiert über den Kohlenstoffstrom (Stoffstrom multipliziert mit der Anzahl an Kohlenstoffatomen n im Molekül) einer Komponente i , bezogen auf die umgesetzte Menge an CO₂, berechnet:

$$S_i = \frac{\dot{N}_{\text{aus},i} n_i}{\dot{N}_{\text{ein,CO}_2} - \dot{N}_{\text{aus,CO}_2}} \quad (4.10)$$

Beim Vergleich der Kohlenwasserstoffselektivitäten bei verschiedenen Betriebspunkten war es zweckmäßig die Selektivität zu CO herauszurechnen. Die Selektivität zu Kohlenwasserstoffen wird deshalb in

dieser Arbeit teilweise auch normiert bzw. CO-korrigiert[†] angegeben:

$$S_{\text{norm},i} = \frac{S_i}{1 - S_{\text{CO}}}. \quad (4.11)$$

Beim Vergleich von ASF-Plots zwischen verschiedenen Betriebspunkten oder beim Vergleich von experimentellen mit simulierten Daten war es ebenfalls zweckmäßig mit einem modifizierten Molanteil (\tilde{z}_{mod}) zu arbeiten, der nach Gleichung 4.12 definiert ist. Hierbei werden die Stoffströme der einzelnen Kohlenwasserstoffe auf die zu Kohlenwasserstoffen umgesetzte Menge an Kohlenstoff bezogen. Dadurch kommt es zu keiner Verzerrung der Darstellung, wenn beispielsweise bei einer Messung nur die Gasphasenanalyse berücksichtigt werden konnte.

$$\tilde{z}_{\text{mod}} = \frac{\dot{N}_{\text{aus},i}}{\dot{N}_{\text{ein},\text{CO}_2} - \dot{N}_{\text{aus},\text{CO}_2} - \dot{N}_{\text{aus},\text{CO}}} \quad (4.12)$$

Zur Bestimmung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α wurde der dekadische Logarithmus der Molanteile der Kohlenwasserstoffe gebildet. Beim Auftragen dieser Größe gegen die Anzahl der Kohlenstoffatome in den Molekülen entspricht $\log_{10} \alpha$ dann der Steigung der sich bildenden Linie (im Idealfall eine Gerade).

[†]In der Literatur wird diese Größe i.d.R. als *CO-free selectivity* bezeichnet

4.4 Versuchsdurchführung

Die Vorgehensweise bei der Versuchsdurchführung war bei beiden Anlagen nahezu identisch. Zunächst wurde der Reaktor mit Katalysator/Inertmaterial befüllt, in die Anlage eingebaut, gespült, 10 bar über den späteren Betriebsdruck mit H_2 kalt aufgedrückt und mit einem H_2 -Gaslecksuchgerät (PEAKER®s H_2 , UST Umweltsensortechnik) auf Leckagen geprüft. Vor dem Anfahren der Versuchsanlagen wurde die Eduktgaszusammensetzung im online-GC geprüft. Die Abweichung zwischen Sollwerten und Bypass-Messungen waren stets unter 2 % für alle Bedingungen.

Für die Katalysatoraktivierung wurde eine kombinierte Methode aus Reduktion mit H_2 und anschließender Carbidierung mit verdünntem Synthesegas angewandt, die von Landau et al. [223] übernommen wurde. Vorversuche hatten gezeigt, dass die kombinierte Aktivierungsmethode im Vergleich zu einer reinen Hydrierung zu einem stabileren und aktiveren Katalysator führt. Der Katalysator wurde zunächst mit $100 \text{ mL}_N \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ min}^{-1} H_2$ bei $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (Heizrampe: 1 K min^{-1}) für 16 h bei atmosphärischem Druck reduziert. Der Reaktor wurde dann unter H_2 auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und der Katalysator mit $200 \text{ mL}_N \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ min}^{-1}$ verdünntem Synthesegas (molares Verhältnis $H_2/\text{CO}/\text{Ar}$: 1/1/2) für 5 h bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ und atmosphärischem Druck carbidiert. In der Kreislaufanlage wurde eine stärkere Ar-Verdünnung (molares Verhältnis $H_2/\text{CO}/\text{Ar}$: 5/1/50 bei einem absoluten Volumenstrom von $5600 \text{ mL}_N \text{ min}^{-1}$) zu Beginn der Carbidierung eingesetzt. Die Verdünnung wurde dann schrittweise innerhalb von 12 min auf die zuvor angegebenen Werte reduziert. Die höhere Verdünnung zu Beginn der Carbidierung war notwendig, weil der frisch reduzierte Katalysator extrem reaktiv war und es ansonsten bei der Dosierung von CO zu einem thermischen Durchgehen gekommen wäre. Nach der Aktivierung wurde der Versuchsaufbau mit Wasserstoff unter Druck gesetzt und zuletzt die Eduktgase dosiert.

Bei der Kreislaufanlage wurde der Reaktor ohne Recycle angefahren und in diesem Modus über Nacht betrieben. Dies war notwendig, um das Systemvolumen mit Produktgas zu spülen bevor der Kompressor angefahren wurde. Der Kreislaufstrang wurde vor Beginn der Katalysatoraktivierung mit Ar gespült und aufgedrückt.

5 Katalysatorperformance und kinetische Modellierung

5.1 Experimente

Die Experimente dieses Kapitels wurden in der in Kapitel 4 vorgestellten Laboranlage durchgeführt. Der Katalysator Fe-K/ γ -Al₂O₃-I wurde zunächst in einem Langzeittest über 300 h time-on-stream (TOS) auf seine Stabilität unter typischen CO₂-FTS-Reaktionsbedingungen ($T = 300\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$, $H_2/CO_2 = 3$ und $GHSV = 1800\text{ mL}_N\text{ h}^{-1}\text{ g}^{-1}$) getestet. Diese Bedingungen sollten insbesondere einen guten Vergleich mit Literaturwerten erlauben.

Im Anschluss erfolgte eine Parameterstudie unter Variation der Temperatur, des Drucks, der Eduktgaszusammensetzung und der Verweilzeit, um Daten für die spätere kinetische Modellierung der Reaktion zu generieren. Die untersuchten Bedingungen sind in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Insgesamt wurden 38 verschiedene Betriebspunkte untersucht. Jede Bedingung wurde für mindestens 24 h gehalten, um stationäre Bedingungen zu gewährleisten und eine ausreichende Menge an Wachs für die qualitative Analyse zu erzeugen. Die Startbedingung innerhalb einer Messreihe wurde nach 3 Tagen wiederholt, um eine mögliche Katalysatordeaktivierung zu identifizieren. Eine Katalysatorcharge wurde nicht länger als 150 h betrieben, um eine stabile Aktivität zu gewährleisten. Innerhalb einer Messreihe wurde nur die Verweilzeit variiert, da insbesondere bei Druckwechseln eine starke Deaktivierung beobachtet wurde. Ähnlich zu den Ergebnissen von Iglesias [92] konnte eine Umsatzgrenze festgestellt werden, oberhalb derer der Katalysator eine verstärkte Deaktivierung zeigte. Ein stabiler Betrieb bei $X_{CO_2} > 40\%$ (bei $H_2/CO_2 = 3$) war für den untersuchten Fe-K/ γ -Al₂O₃-I nicht möglich. Diese Bedingungen wurden für die kinetische Modellierung deshalb nicht berücksichtigt.

Tabelle 5.1: Experimentelle Bedingungen der Versuche im Labormaßstab für die kinetische Modellierung

$T / \text{°C}$	H_2/CO_2	p / bar	$GHSV / \text{mL}_N\text{ h}^{-1}\text{ g}^{-1}$	Versuchspunkte
280	3	10	900–120000	8
300	2	10	900–7200	4
300	3	10	900–120000	8
300	3	15	1800–14400	4
300	3	20	3600–28800	3
300	4	10	900–7200	4
320	3	10	1800–120000	7

Für die global-kinetische Modellierung wurde der komplette Datensatz aus Tabelle 5.1 verwendet. Für die detaillierte kinetische Modellierung unter Berücksichtigung der Produktverteilung wurden nur die Daten bei 10 bar genutzt, da der Modellierungsansatz bei der Extrapolation zu höheren Absolutdrücken die experimentellen Ergebnisse nicht reproduzieren konnte.

5.2 Katalysatoraktivität, -stabilität und typische Produktzusammensetzung

Die Ergebnisse des Langzeittests sind in Abbildung 5.1 gezeigt. Die Katalysatoraktivität und -selektivität stabilisierten sich innerhalb weniger Stunden und der Katalysator zeigte über 300 h ein pseudo-stationäres Verhalten mit einer konstanten, aber geringen Deaktivierung. Der CO_2 -Umsatz fiel von 38% zu Beginn auf 35% nach 300 h. Im gleichen Zug kam es zu einem leichten Anstieg der CO-Selektivität von 9% auf 12%. Die CO-korrigierte Produktverteilung blieb über diesen Zeitraum nahezu konstant ($S_{\text{norm,C5+}} \approx 64\%$). Ein Anstieg des Druckverlusts durch mögliche Kohlenstoffbildung wurde nicht beobachtet.

Eine typische Produktverteilung von Fe-K/ γ - Al_2O_3 -I ist in Abbildung 5.2 als ASF-Plot und CO-korrigierte Selektivitätsverteilung gezeigt. Im ASF-Plot sind zudem die Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten α für jeweils C_3 – C_9 und C_{15} – C_{30} angegeben. Die Produktverteilung weist eine 2 - α -Verteilung mit $\alpha \approx 0,7$ für die kurzkettigen und $\alpha \approx 0,8$ für die länger-kettigen Produkte auf. In den Experimenten wurde ein deutlich stärkerer Abfall der Anteile an Kohlenwasserstoffen mit $> \text{C}_{30}$ beobachtet, als nach einer 2 - α -Verteilung erwartet worden wäre. Dies lag vermutlich an Schwierigkeiten bei der Entnahme einer repräsentativen Wachsprobe. Der Anteil an Kohlenwasserstoffen mit mehr als 30 Kohlenstoffatomen war sehr gering (< 3 Gew.-%) und es wurde eine Akkumulation von Wachs an Kanten

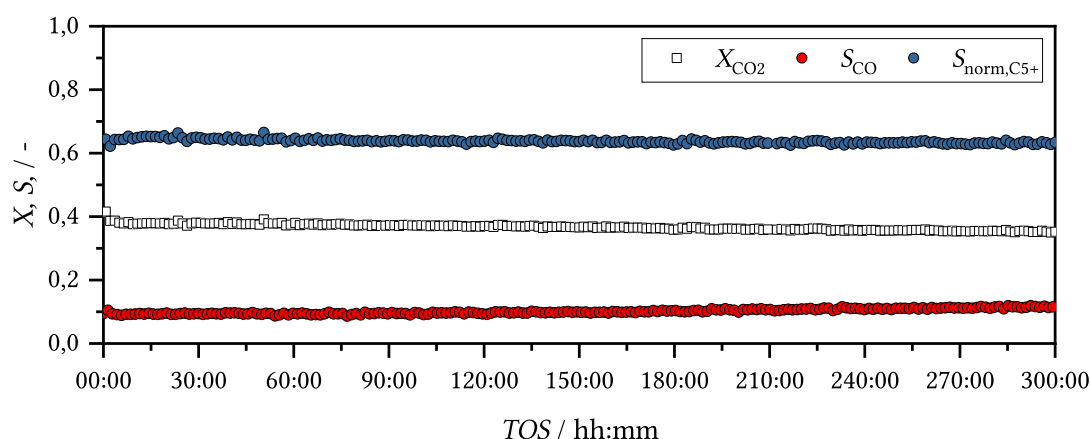


Abbildung 5.1: Entwicklung des CO_2 -Umsatzes (X_{CO_2}), der CO-Selektivität (S_{CO}) und der CO-korrigierten Selektivität zu C_{5+} ($S_{\text{norm,C5+}}$) über die Versuchslaufzeit (TOS). Bedingungen: $T = 300$ °C, $p = 10$ bar, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, $\text{GHSV} = 1800 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$, Katalysator: Fe-K/ γ - Al_2O_3 -I.

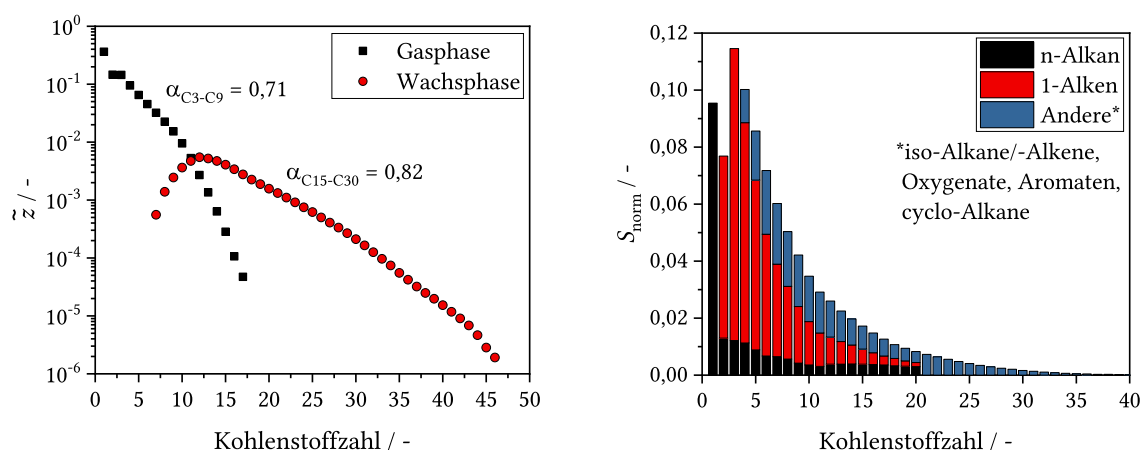


Abbildung 5.2: Verteilung des Kohlenwasserstoffprodukts als ASF-Plot (links) und CO-korrigierte Selektivitätsverteilung (rechts). Bedingungen: $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 10 \text{ bar}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, $GHSV = 900 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$, Katalysator: Fe-K/ γ - Al_2O_3 -I.

der Rohrleitungsverschraubungen vor dem Heißabscheider beobachtet. Der Anteil dieser Fraktion wurde deshalb wahrscheinlich unterschzt.

Eine $2\text{-}\alpha$ -Verteilung wird oft bei der konventionellen LTFTS an Kobalt- oder Eisenkatalysatoren beobachtet [152]. Eine mögliche Erklärung ist die für länger werdende Ketten energetisch ungünstigere dissoziative Desorption. Dadurch kommt es zu einer Abnahme der Abbruchsreaktionen zu 1-Alkenen und einer höheren Wachstumswahrscheinlichkeit für längere Ketten [171, 192]. Dieser Effekt wird in der späteren detaillierten kinetischen Modellierung über kettenlngenabhngige Geschwindigkeitskonstanten abgebildet.

Die Kohlenwasserstoffe setzen sich, wie im rechten Graph von Abbildung 5.2 zu erkennen ist, hauptsächlich aus kurz-kettigen, linearen 1-Alkenen zusammen. Hierbei nimmt der Anteil von 1-Alkenen innerhalb einer Kohlenstoffzahl mit steigender Kettenlänge ab, während der Anteil von n-Alkanen und Anderen steigt. Oxygenate bis C_3 , die eigentlich einen signifikanten Teil des Produktspektrums ausmachen (s. Kapitel 7), konnten in der Laboranlage nicht gemessen werden und fehlen deshalb in der Verteilung. Die weitere Diskussion der Produktverteilung und die daraus folgenden Konsequenzen für die Raffinierung erfolgt deshalb anhand von Ergebnissen der Kreislaufanlage in den Kapiteln 7 und 8 unter Berücksichtigung der wässrigen Phase.

Die oben gezeigten Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit älteren Studien des Katalysatorsystems unter ähnlichen Bedingungen [133], wie in Tabelle 5.2 dargestellt. Es wurde eine geringfügig höhere Aktivität beobachtet, die vermutlich auf die modifizierte Präparation und Aktivierungsmethode zurückgeführt werden kann. In Tabelle 5.2 sind zudem die Ergebnisse von weiteren Katalysatoren mit einer hohen Selektivität zu langkettigen Kohlenwasserstoffen gegeben. Der Vergleich der Selektivitäten zwischen verschiedenen Studien ist schwierig, da es oft unklar ist, inwiefern kurz-kettige Oxygenate

berücksichtigt wurden. Analog zu den Ergebnissen dieses Kapitels werden diese häufig nicht berücksichtigt. Dadurch wird die Selektivität zu C_{5+} deutlich überschätzt, wenn diese über eine Gasphasenbilanz bestimmt wird. Insgesamt zeigte der untersuchte Katalysator, auch im Vergleich mit anderen Studien, eine hohe Aktivität, Stabilität und günstige Selektivität. Für die weiteren Untersuchungen war die Katalysatorperformance ausreichend und Fe-K/ γ -Al₂O₃-I wurde in dieser Arbeit als Modellkatalysator genutzt.

Tabelle 5.2: Aktivität und Produktzusammensetzung bei der CO₂-FTS von ausgewählten Katalysatoren mit einer hohen Selektivität zu langkettigen Kohlenwasserstoffen in Festbettreaktoren (Bedingungen: $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 10\text{ bar}$, $H_2/CO_2 = 3$ und ähnliche *GHSV*)

Katalysator	<i>GHSV</i> mL h ⁻¹ g ⁻¹	X_{CO_2} %	S_{CO} %	$S_{norm,i} / \%$		
				CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊
Fe-K/ γ -Al ₂ O ₃ -I (diese Arbeit, 100 h <i>TOS</i>)	1800	37	9	10	27 [†]	63 [‡]
Fe-K/ γ -Al ₂ O ₃ [133]	1800	31	22	11	36	53
Fe-Cu-Al-K [90]	2000	36	10	11	34	54
Fe-La-Cu-K/TiO ₂ [130]	1320	27	32	10	31	59
CuFeO ₂ [110]	1800	17	32	3	31	66

[†]Vernachlässigung von Oxygenaten

[‡]Aus Gasphasenanalyse berechnet ($S_{norm,C_{5+}} = 1 - S_{norm,C_1-C_4}$)

5.3 Einfluss der Prozessbedingungen auf katalytische Aktivität und global-kinetische Modellierung

5.3.1 Modellierung

Reaktormodell

Für die kinetische Modellierung musste zunächst ein Reaktormodell für die formalkinetische Auswertung der experimentellen Daten des verwendeten Rohrreaktors aufgestellt werden. Die Bilanzgleichung um ein differentielles Volumenelement eines pseudohomogenen, eindimensionalen Festbettreaktors für eine Komponente i lautet [224]:

$$\frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial t} + \frac{\partial(u_L \tilde{c}_i)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{ax} \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial x} \right) + \sum_j v_{i,j} r_{vol,j} \quad (5.1)$$

Hierbei ist c die Konzentration, t die Zeit, u_L die Leerrohrgeschwindigkeit, x die Laufvariable entlang der Reaktorachse, D_{ax} der axiale Dispersionskoeffizient, $v_{i,j}$ der stöchiometrische Koeffizient von Komponente i in Reaktion j und $r_{vol,j}$ die volumetrische Reaktionsgeschwindigkeit von Reaktion j . Für heterogen katalysierte Reaktionen ist es zweckmäßiger die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Katalysatormasse zu beziehen, da diese einfacher zugänglich ist. Durch die Umrechnung des Reaktionsvolumens auf die Katalysatormasse, der Annahme von Stationarität und der Vernachlässigung von axialer Dispersion vereinfacht sich Gleichung 5.1 zu folgender gewöhnlichen Differentialgleichung:

$$\frac{d\dot{N}_i}{dM_{Kat}} = \sum_j v_{i,j} r_j \quad (5.2)$$

Der untersuchte Rohrreaktor wurde somit als stationärer, isothermer, pseudohomogener, isobarer und idealer Strömungsrohrreaktor (PFR) modelliert. Zum Lösen der Bilanzgleichung wurde der Solver *ode15s*[†] in MATLAB verwendet. Die getroffenen Annahmen stellen eine enorme Vereinfachung des realen Systems dar und sind nur unter bestimmten Bedingungen erfüllt. Die Gültigkeit der getroffenen Annahmen wird im Anhang ab Seite 183 ausführlich aufgezeigt.

Kinetisches Modell

Für die global-kinetische Modellierung der Reaktion wurden neue Kinetikausdrücke für die RWGS- und FT-Reaktion entwickelt (Gleichungen 5.3 und 5.4). Diese wurden anhand von Elementarschritten hergeleitet, die aus DFT-Studien übernommen wurden [148–151]. Die Ausdrücke basieren auf H-unterstützter CO₂- und H-unterstützter CO-Dissoziation. Details der Modellherleitung und Modelldiskriminierung sind im Anhang ab Seite 187 gegeben. Für die FT-Reaktion war es notwendig eine

[†]Solver mit variabler Ordnung für steife Differentialgleichungssysteme oder differential-algebraische Gleichungssysteme

repräsentative Pseudokomponente anzunehmen, um die Veränderungen der Partialdrücke während der Reaktion korrekt zu modellieren. Es wurde eine C₄-Spezies angenommen, die das durchschnittliche molare Kohlenwasserstoffprodukt der experimentellen Daten darstellte.

$$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_{\text{RWGS}} \left(p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^{0.5} - \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{GGW}} p_{\text{H}_2}^{0.5}} \right)}{\left(1 + a_{\text{RWGS}} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)^2} \quad (5.3)$$

$$r_{\text{FTS}} = \frac{k_{\text{FTS}} p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}}}{\left(1 + a_{\text{FTS}} \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} + b_{\text{FTS}} p_{\text{CO}} \right)^2} \quad (5.4)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_i wurde über eine reparametrisierte Arrhenius-Gleichung beschrieben (Gleichung 5.5). Die Gleichgewichtskonstante K_{GGW} der RWGS-Reaktion wurde über einen Antoine-ähnlichen Ausdruck (Gleichung 5.6) für den Temperaturbereich 500–700 K beschrieben. Werte für K_{GGW} wurden mit tabellierten Werten für die Standard-Gibbs-Bildungsenergie [225] berechnet und an den gegebenen Ausdruck per nichtlinearer Regression angepasst.

$$k_i = k_{i,\text{ref}} \exp \left[-\frac{E_{A,i}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right] \quad (5.5)$$

$$\log K_{\text{GGW}} = 3,933 - \frac{4076}{T/\text{K} - 39,64} \quad (5.6)$$

Parameterregression

Die Parameter des entwickelten Modells wurden über eine gewichtete Fehlerquadratminimierung angepasst. Die Zielfunktion wurde dabei mit einem globalen Optimierungsansatz minimiert (*GlobalSearch*[†] in MATLAB), um eine gewisse Sicherheit zu erreichen, dass das globale Minimum tatsächlich gefunden wird. In den meisten Fällen konvergierte *GlobalSearch* jedoch beim ersten Aufruf des lokalen Optimierungsalgorithmus (*fmincon*[‡]) direkt zum globalen Minimum.

Die Zielfunktion des Algorithmus war die Summe der gewichteten Residuen der Stoffströme von CO₂ und CO (s. Gleichung 5.7). Die Gewichtung mit einem Schätzwert für die Varianz (s^2) der experimentellen Daten war notwendig, da die Größenordnung der Zahlenwerte (und damit deren Varianz) stark variierte. Streng genommen hätte die Varianz für jede experimentelle Bedingung einzeln bestimmt werden müssen, was nur durch Messwiederholungen jeder einzelnen Bedingung möglich gewesen wäre. Dies hätte allerdings einen hohen, zusätzlichen Aufwand bedeutet. Es wurde deshalb ein konstanter relativer Fehler angenommen. Anhand von Wiederholungen einer Referenzbedingung ($T = 300 \text{ °C}$, $p = 10 \text{ bar}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ und $\text{GHSV} = 1800 \text{ mL}_\text{N} \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$) wurde der relative Fehler von CO dabei als dreimal so hoch wie der

[†]Suchalgorithmus zur Bestimmung des globalen Minimums einer nichtlinearen Funktion

[‡]Gradientenbasierter Optimierungsalgorithmus für beschränkte, nichtlineare Funktionen

von CO₂ abgeschätzt[†]. Die simulierten Stoffströme $\dot{N}_{\text{sim},i}$ wurden bei der Regression durch das Lösen der Bilanzgleichung des Reaktors (Gleichung 5.1) für jede Komponente i und experimentelle Bedingung j bestimmt.

$$S = \sum_j \sum_i \frac{(\dot{N}_{\text{sim},i} - \dot{N}_{\text{exp},i})^2}{s_i^2} \quad (5.7)$$

Für die statistische Bewertung der Modellparameter wurde die Jacobi-Matrix am globalen Minimum numerisch approximiert und zur Berechnung der individuellen, linearisierten 95%-Vertrauensintervalle sowie der Korrelationsmatrix verwendet. Zur Beurteilung, ob die lineare Approximation der Vertrauensintervalle gerechtfertigt war, wurden die Profil- t -Funktion, paarweise Profilsuren und paarweise Profilmrisse nach Bates und Watts [226] ausgewertet. Die Grundlagen der nichtlinearen Regression werden im Anhang ab Seite 194 dargestellt. Es wurde bei der Analyse angenommen, dass die Stoffströme von CO₂ und CO nicht miteinander korreliert sind.

5.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Experimentelle Ergebnisse

Die experimentellen Ergebnisse der Parameterstudie sind in Abbildung 5.3 gezeigt. Auf der linken Seite ist der CO₂-Umsatz gegen die modifizierte Verweilzeit für die Variation von Temperatur (obere Reihe), Eduktverhältnis (mittlere Reihe) und Absolutdruck (untere Reihe) aufgetragen. Auf der rechten Seite ist jeweils die CO-Selektivität gegen den CO₂-Umsatz abgebildet. Der CO₂-Umsatz steigt bei geringen Verweilzeiten stark an und flacht ab einem Umsatz von ca. 20–25% (bei H₂/CO = 3) deutlich ab. Die konsequente Abfolge von RWGS und FTS ist anhand des Verlaufs der CO-Selektivität klar erkennbar. Bei geringen CO₂-Umsätzen wird hauptsächlich CO gebildet, das anschließend mit H₂ über die FTS zu Kohlenwasserstoffen reagiert. Eine Temperaturerhöhung führt zu einer starken Beschleunigung der Reaktionsraten und verschiebt die CO-Selektivität zu höheren Werten bei gleichem CO₂-Umsatz (obere Reihe). Ein ähnlicher Effekt kann bei der Erhöhung von H₂/CO₂ beobachtet werden (mittlere Reihe). Eine Druckerhöhung von 10 auf 20 bar führte zu einer deutlichen Erhöhung des CO₂-Umsatzes bei gleichen absoluten Volumenströmen. Dies ist allerdings hauptsächlich ein Effekt der erhöhten Verweilzeit. Beim Auftragen von X_{CO_2} über τ_{mod} wird deutlich, dass es nur zu einer sehr geringen Erhöhung des Umsatzes kam. Experimente bei geringeren Drücken (5 bar) waren aufgrund einer starken Katalysatordeaktivierung nicht möglich.

Die charakteristischen Verläufe des CO₂-Umsatzes, der CO-Selektivität und der Einfluss des thermodynamischen Gleichgewichts werden in der Literatur kontrovers diskutiert [78]. Es besteht kein Zweifel daran, dass die RWGS-Reaktion thermodynamisch limitiert ist (vgl. Kapitel 3.3). Bei 300 °C und H₂/CO₂ = 3 beträgt der CO₂-Umsatz am Gleichgewicht ca. 23%. Durch die kontinuierliche Abreaktion von

[†]Der absolute Fehler ist für den hier angewandten Regressionsalgorithmus irrelevant

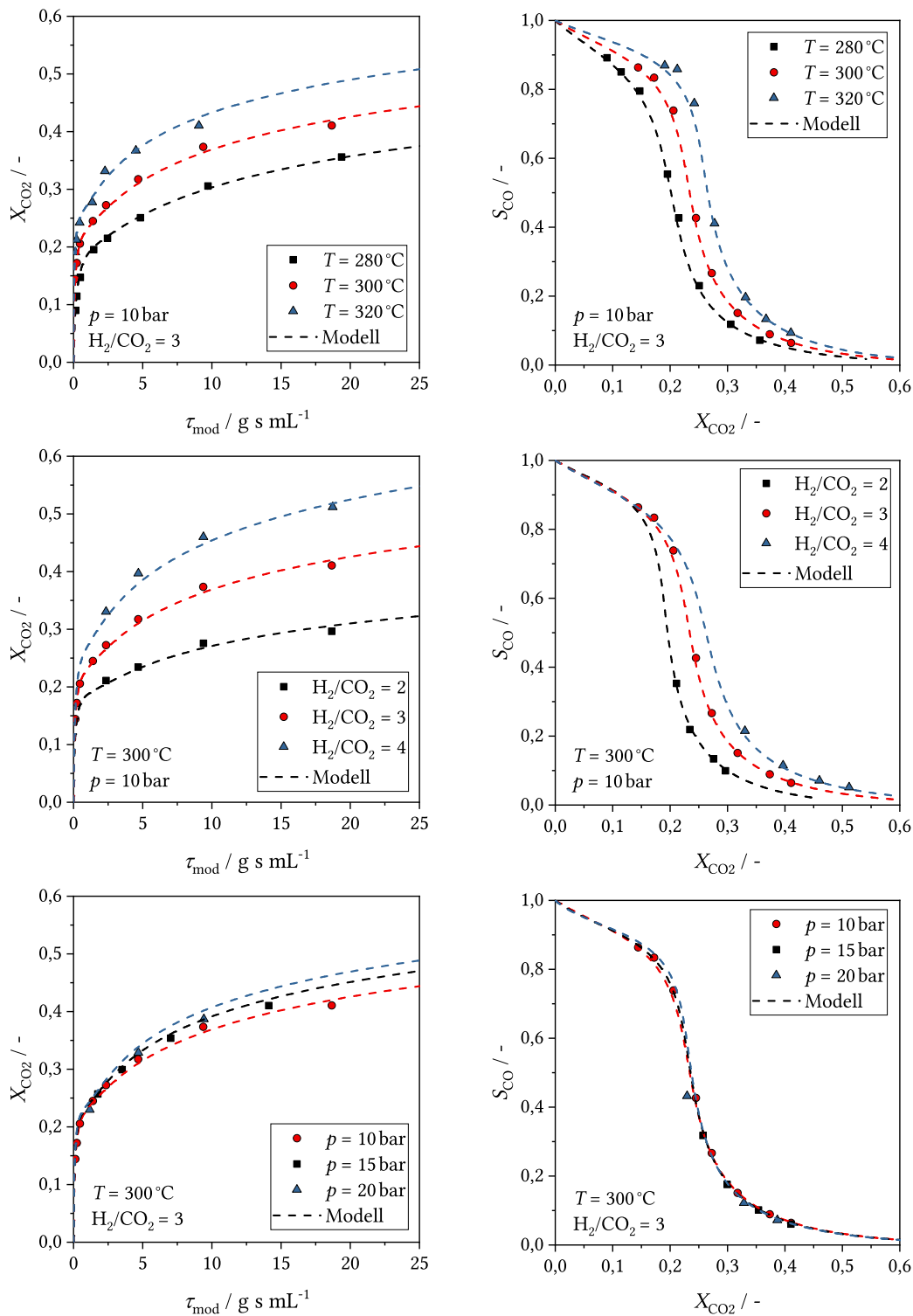


Abbildung 5.3: CO₂-Umsatz X_{CO_2} über modifizierte Verweilzeit τ_{mod} (links) und CO-Selektivität über CO₂-Umsatz (rechts) für verschiedene Temperaturen (erste Reihe), H₂/CO₂-Verhältnisse (zweite Reihe) und Drücke (dritte Reihe). Symbole stellen experimentelle Daten dar und gestrichelte Linien Simulationsergebnisse. Bedingungen: $T = 280\text{--}320$ °C, $p = 10\text{--}20$ bar, $H_2/CO_2 = 2\text{--}4$, $GHSV = 900\text{--}120\,000$ mL_N h⁻¹ g⁻¹, Katalysator: Fe-K/ γ -Al₂O₃-I.

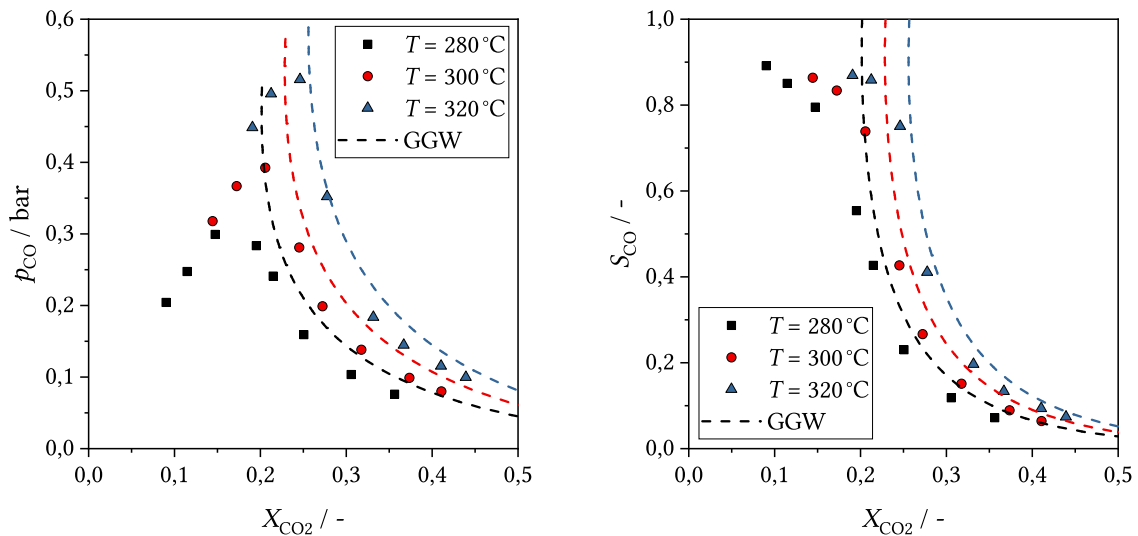


Abbildung 5.4: CO-Partialdruck über CO₂-Umsatz (links) und CO-Selektivität über CO₂-Umsatz (rechts). Symbole stellen experimentelle Daten dar und gestrichelte Linien vereinfachte, theoretische Gleichgewichtsberechnungen (GGW). Bedingungen: $T = 280\text{--}320\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$, $H_2/CO_2 = 3$, $GHSV = 900\text{--}120\,000\text{ mL}_N\text{ h}^{-1}\text{ g}^{-1}$, Katalysator: Fe-K/γ-Al₂O₃-I.

CO über die FTS sind höhere Umsätze möglich. Der zunehmende Partialdruck von Wasser im Reaktionsgemisch durch die RWGS und FTS reduziert jedoch den maximal möglichen CO-Partialdruck am Gleichgewicht mit zunehmendem CO₂-Umsatz. Unter der Annahme einer kontinuierlichen Abreaktion des überschüssigen CO durch die FTS und der RWGS am thermodynamischen Gleichgewicht kann der maximal mögliche CO-Partialdruck im Reaktionsgemisch berechnet werden. Dies ist in Abbildung 5.4 im Vergleich zu experimentellen Daten für den CO-Partialdruck und die CO-Selektivität gezeigt. Für $X_{CO_2} > 20\text{--}25\%$ ist die RWGS nahe am Gleichgewicht und S_{CO} folgt dem Trend, der thermodynamisch vorgegeben ist. Der Gesamtumsatz ist dementsprechend für $X_{CO_2} > 20\text{--}25\%$ durch die Reaktionsrate der FTS festgelegt. Dieses Verhalten wurde bereits in anderen Studien festgestellt: eine schnelle RWGS, die (nahezu) thermodynamisches Gleichgewicht erreicht, gefolgt von einer langsamen FTS, die der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist [81, 89, 130]. Es ist erwähnenswert, dass Iglesias et al. [92] davon abweichend das Gegenteil berichten.

Der durch das thermodynamische Gleichgewicht abnehmende CO-Partialdruck ist sehr wahrscheinlich einer der Gründe für die deutliche Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei langen Verweilzeiten. Unter den Bedingungen der klassischen Fe-FTS (sowohl HTFTS als auch LTFTS) wird eine positive Reaktionsordnung für CO beobachtet [56]. Diese ist hier ebenso zu erwarten und würde zum Teil die beobachtete Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit erklären. Ebenso wird für Fe-FTS-Katalysatoren i.d.R. eine kinetische Hemmung durch Wasser beobachtet [56], die hier aufgrund der sehr großen gebildeten Menge ebenso einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben sollte.

Kinetische und Statistische Analyse

Der Vergleich zwischen Modellergebnissen und experimentellen Daten wird in Abbildung 5.3 gezeigt. Die Paritätsdiagramme für den CO_2 -Umsatz und die CO-Selektivität sind in Abbildung 5.5 gegeben. Im Allgemeinen konnte eine sehr gute Übereinstimmung der experimentellen Daten mit dem Modell erzielt werden. Die Trends deuten dabei auf keine systematischen Fehler im Modell hin. Die berechneten CO_2 -Umsätze weichen weniger als 5% und die CO-Selektivitäten weniger als 20% von den experimentellen Werten ab. Die deutliche Abweichung ist angesichts der höheren Messunsicherheit von CO (s. Abschnitt 5.3.1) und der Tatsache, dass die CO-Selektivität eine abgeleitete Größe aus zwei verschiedenen Stoffströmen ist (s. Gleichung 4.10), nicht überraschend. Der Zusammenhang zwischen CO_2 -Umsatz und CO-Selektivität wird jedoch, wie in Abbildung 5.3 zu erkennen ist, korrekt wiedergegeben. Die maximalen Abweichungen der Stoffströme von CO_2 und CO, die bei der Regression angepasst wurden, waren 3% und 10%.

In Abbildung 5.6 werden zusätzlich ein Plot der Residuen gegen die experimentellen CO_2 -Umsätze (links) sowie ein Normalverteilungsplot (rechts) gezeigt. Die Annahme von näherungsweise zufällig verteilten Residuen scheint anhand des Residuenplots bestätigt zu werden. Die drei Ausreißer links unten weisen auf einen leichten systematischen Fehler hin, der auch in Abbildung 5.3 bei 320°C (obere Reihe, rechter Graph) erkennbar ist. Der Verlauf zwischen CO_2 -Umsatz und CO-Selektivität kann für geringe Umsätze bei 320°C nicht perfekt wiedergegeben werden. Für CO_2 ist weiterhin eine Zunahme der Varianz mit steigendem Umsatz zu erkennen. Die Annahme einer konstanten relativen Unsicherheit aller gemessenen Stoffströme war zwar eine gute erste Einschätzung, jedoch nicht vollkommen richtig. Die Daten deuten darauf hin, dass die relative Unsicherheit der CO_2 -Ströme mit steigendem Umsatz für CO_2 zugenommen hat. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die geringen absoluten CO_2 -Ströme zurückzuführen,

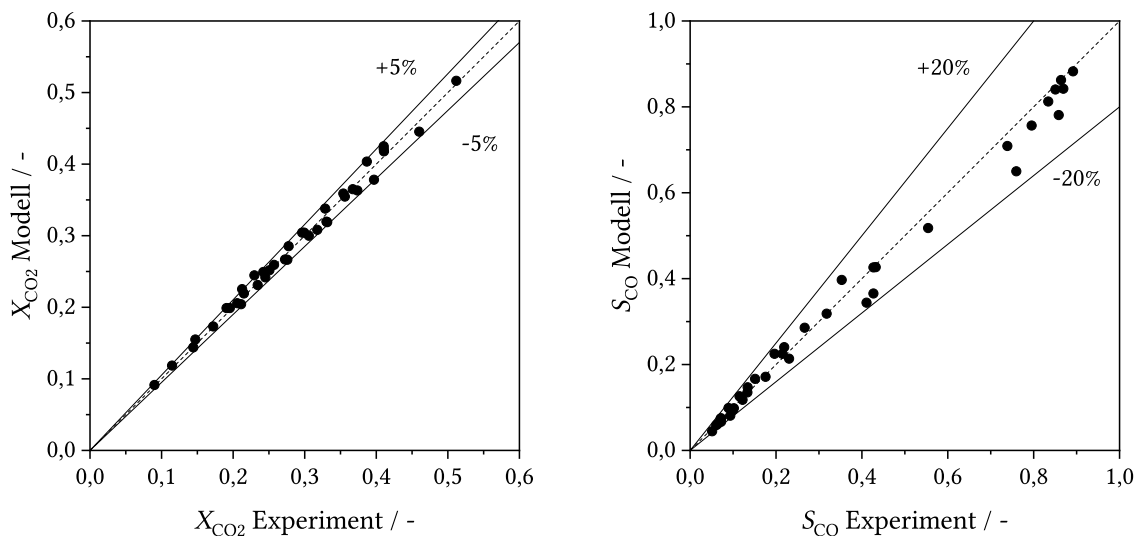


Abbildung 5.5: Paritätsdiagramme des global-kinetischen Modells für CO_2 -Umsatz (links) und CO-Selektivität (rechts).

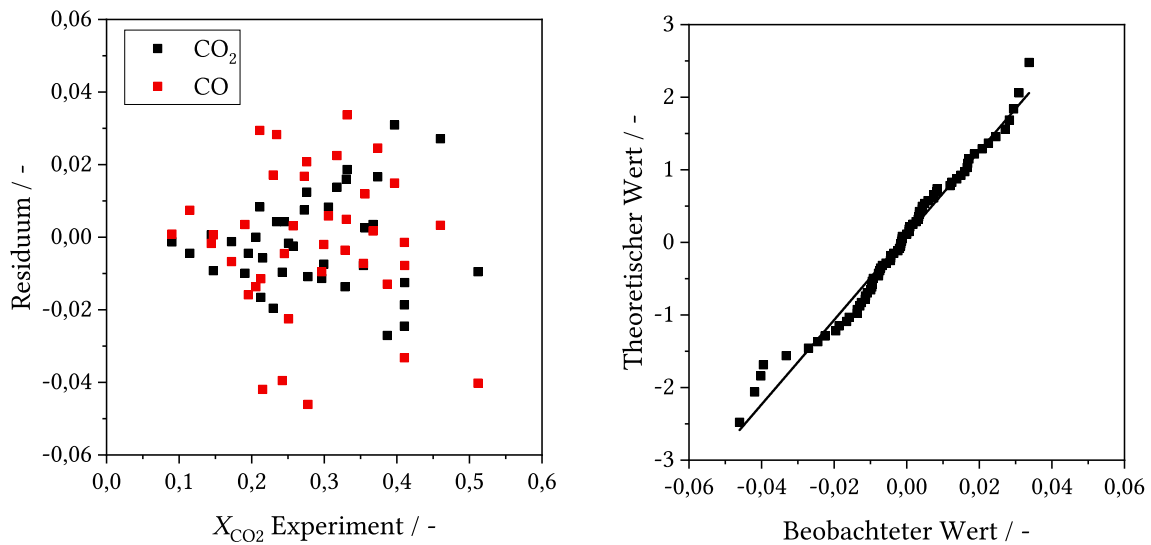


Abbildung 5.6: Residuen vs. CO₂-Umsatz (links) und Normalverteilungsplot der Residuen (rechts) des global-kinetischen Modells.

die zum Erreichen von hohen Umsätzen erforderlich waren. In einem iterativen Prozess könnte man die für die Varianz der Messwerte getroffenen Annahmen anhand der Residuen noch weiter verfeinern (Varianzstabilisierung). Die Auswirkungen auf die Parameterschätzwerte wären aber vermutlich nur noch marginal. Die Annahme einer Normalverteilung der Residuen scheint anhand des Normalverteilungsplots ebenfalls gerechtfertigt zu sein. Im unteren Bereich sind zwar erneut die bereits genannten Ausreißer zu erkennen, die restlichen Daten liegen jedoch näherungsweise auf einer Geraden.

Die Parameterschätzwerte mit individuellen, linearisierten 95%-Vertrauensintervallen und die approximierte Korrelationsmatrix sind in Tabelle 5.3 gegeben. Jeder der Parameter ist statistisch signifikant mit einer relativen Unsicherheit von 13–47%. Durch die Struktur der verwendeten LHHW-Ausdrücke sind die Geschwindigkeitskoeffizienten stark mit den Hemmtermen in den jeweiligen Nennern korreliert, was nahezu unvermeidbar ist. Ratkowsky [227] hat eine Reparametrisierung vorgeschlagen, die zu statistisch besser konditionierten Parameterschätzwerten führt. Die Reparametrisierung würde jedoch nicht die gleichzeitige Anpassung von Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien erlauben, was ähnlich ungünstig ist und deshalb verworfen wurde.

Zur Beurteilung der linear approximierten Vertrauensintervalle wurden die Profil- t -Funktion, paarweise Profilsuren und paarweise Profillumrisse nach Bates und Watts [226] ausgewertet, die für die ersten drei Modellparameter in Abbildung 5.7 gegeben sind. Basierend auf der Auswertung der Profil- t -Funktion sind, abgesehen von $k_{FTS,300^\circ C}$, die linear approximierten Vertrauensintervalle sinnvolle Schätzwerte im Rahmen der Parameterunsicherheit. Ein exaktes 95% Likelihood-Intervall von $k_{FTS,300^\circ C}$ ist durch das Intervall $[4,28 \cdot 10^{-2}, 1,07 \cdot 10^{-1}]$ gegeben. Die starke Nichtlinearität von $k_{FTS,300^\circ C}$ kann visuell anhand der deutlichen Krümmung des Profil- t -Plots gesehen werden. Dies führt auch dazu, dass die linear approximierten, paarweisen Vertrauensbereiche (blaue Ellipsen in Abbildung 5.7) die Parame-

Tabelle 5.3: Parameterschätzwerte des global-kinetischen Modells mit individuellen, linearisierten 95%-Vertrauensintervallen und approximierter Korrelationsmatrix

Parameter	Einheit	Schätzwert	95%-Vertrauensintervall		Approximierte Korrelationsmatrix						
			absolut	relativ	1	2	3	4	5	6	7
1: $k_{\text{RWGS},300^\circ\text{C}}$	$\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1} \text{bar}^{-1.5}$	$8,13 \cdot 10^{-2}$	$\pm 1,92 \cdot 10^{-2}$	$\pm 24\%$	1,00	0,39	0,54	0,38	0.92	0,45	0,34
2: $k_{\text{FTS},300^\circ\text{C}}$	$\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1} \text{bar}^{-2}$	$6,39 \cdot 10^{-2}$	$\pm 3,03 \cdot 10^{-2}$	$\pm 47\%$		1,00	0,04	0,38	0,26	0.99	0.97
3: $E_{\text{A,RWGS}}$	kJ mol^{-1}	$1,15 \cdot 10^2$	$\pm 1,60 \cdot 10^1$	$\pm 14\%$			1,00	0,50	0,47	0,07	0,01
4: $E_{\text{A,FTS}}$	kJ mol^{-1}	$6,78 \cdot 10^1$	$\pm 8,51$	$\pm 13\%$				1,00	0,33	0,40	0,37
5: a_{RWGS}	-	$1,63 \cdot 10^1$	$\pm 3,54$	$\pm 22\%$					1,00	0,32	0,24
6: a_{FTS}	-	9,07	$\pm 2,86$	$\pm 31\%$						1,00	0.93
7: b_{FTS}	bar^{-1}	2,44	$\pm 1,01$	$\pm 41\%$							1,00

terunsicherheit nur unzureichend widerspiegeln. Die 95% Likelihood-Bereiche (rote Formen) sind für $k_{\text{FTS},300^\circ\text{C}}$ deutlich zu höheren Werten verzerrt und nicht symmetrisch.

Die hohe Unsicherheit der kinetischen Parameter des FTS-Ausdrucks ist unter anderem durch die Berücksichtigung des Hemmterms von CO bedingt (s. Gleichung 5.4). Statistisch besser konditionierte Parameter können erreicht werden, wenn dieser Term nicht einbezogen wird (s. Seite 192 im Anhang). Die Anpassungsgüte ist in diesem Fall allerdings insgesamt schlechter. Die CO-Partialdrücke sind im Vergleich zu klassischen FTS-Bedingungen sehr gering und gleichzeitig noch durch das RWGS-Gleichgewicht beeinflusst (s. nächster Abschnitt). Der hemmende Einfluss, der i.d.R. in kinetischen Modellen berücksichtigt wird [174, 184], ist dementsprechend geringer und mit einer höheren Unsicherheit behaftet. Da die Modellgüte durch den Hemmterm jedoch signifikant verbessert werden konnte, wurde dieser im Modell belassen. Zur Vollständigkeit werden im Anhang auf Seite 193 auch Ergebnisse mit dem in Abschnitt 3.6 vorgestellten Modell von Riedel et al. [81] gezeigt und diskutiert, da dieses in der Literatur breite Anwendung findet.

Einfluss des RWGS-Gleichgewichts

Normalerweise sollten kinetische Daten einer Reaktion weit entfernt von einem möglichen Reaktionsgleichgewicht gemessen werden, um eine Verfälschung der Daten zu vermeiden. Hier konnte dies aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsraten von RWGS und FTS nicht vermieden werden. In Abbildung 5.4 wurde bereits gezeigt, dass die RWGS für die meisten untersuchten Bedingungen nahe am Gleichgewicht war. Bei der Modelldiskriminierung (s. Seite 192) wurde offensichtlich, dass die Modellgüte kaum vom angenommenen RWGS-Mechanismus abhing. Es war hauptsächlich entscheidend die Gleichgewichtslimitierung und einen Hemmterm für Wasser einzubeziehen. Für ein besseres Verständnis des RWGS-Mechanismus wären zusätzliche Messungen im kinetischen Regime der Reaktion (bei sehr kurzen Verweilzeiten) notwendig. Für die FTS konnte allerdings klar die beste Modellgüte unter der Annahme einer H-unterstützten CO-Dissoziation erreicht werden.

Die Verfälschung durch das vorgelagerte RWGS-Gleichgewicht könnte eine Erklärung für die stark variierenden Ergebnisse zwischen verschiedenen kinetischen Studien sein. In Tabelle 5.4 sind die

Ergebnisse für die Aktivierungsenergien für RWGS und FTS aus verschiedenen Studien zusammengestellt. Zu einem gewissen Grad bestimmt die Katalysatorzusammensetzung die kinetischen Parameter (z.B. wird der Einfluss von Cu-Promotierung in zahlreichen Studien herausgestellt, sowohl experimentell, als auch theoretisch [130, 131, 148, 149, 151]). Das RWGS-Gleichgewicht scheint jedoch ein deutliches Problem bei der Parameterschätzung zu sein und kann zu überraschenden Ergebnissen wie in der Arbeit von Pour und Housaindokht [182] führen, die eine scheinbare Aktivierungsenergie für die FTS von $\approx 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Annahme: RWGS am Gleichgewicht) beobachteten. Normalerweise liegen Aktivierungsenergien für die FTS an Eisenkatalysatoren im Bereich $55\text{--}105 \text{ kJ mol}^{-1}$ [184].

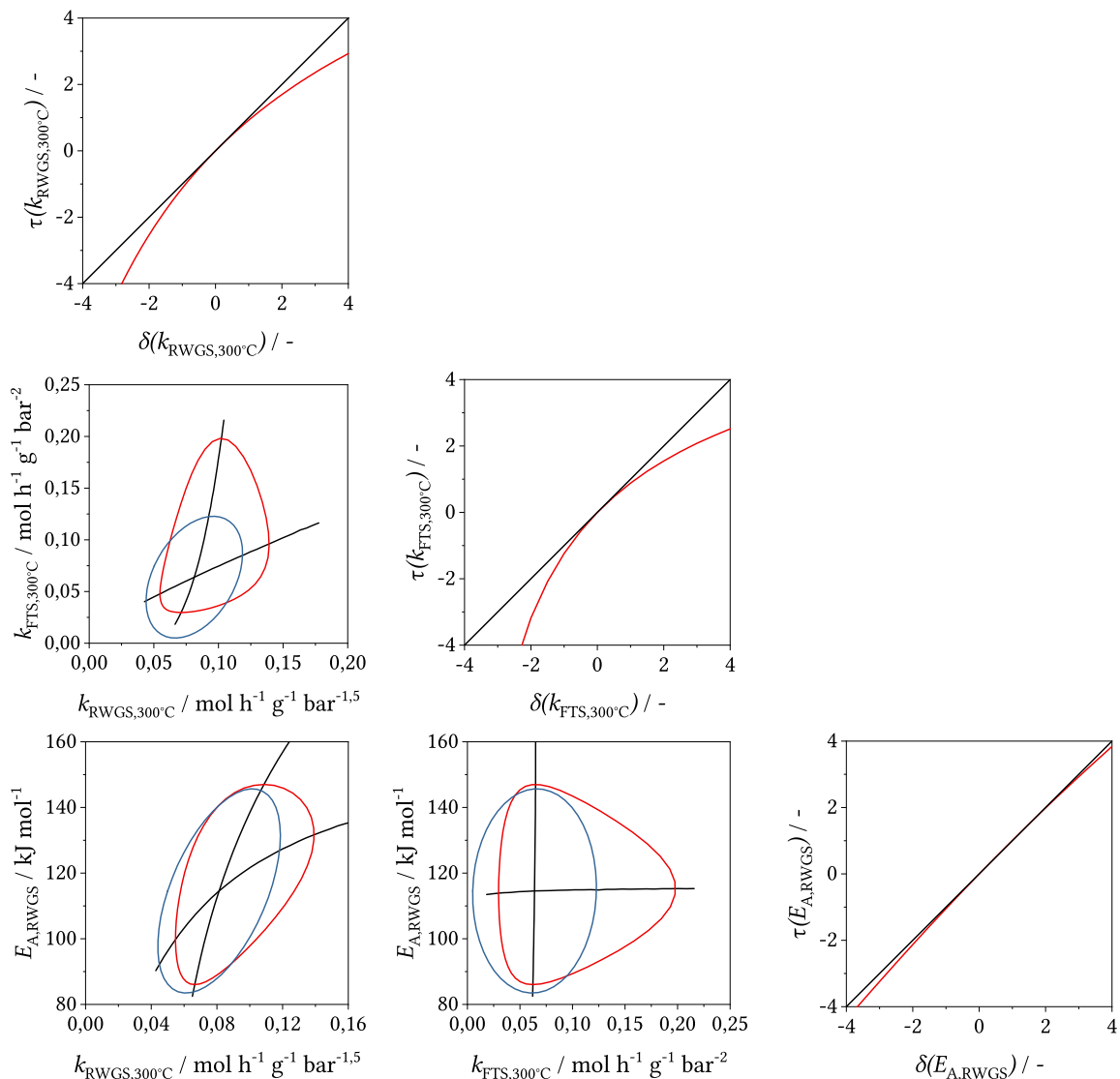


Abbildung 5.7: Profil- t -Plots (Hauptdiagonale), Profilsuren und paarweise Vertrauensbereiche der ersten drei Parameter des global-kinetischen Modells. Die blauen Ellipsen sind die Umrisse von linear approximierten 95% Vertrauensbereichen und die roten Formen die Umrisse von 95% Likelihood-Bereichen.

Trotz der Unsicherheiten sollte es kein Problem sein verlässliche Kinetikmodelle zu entwickeln, die zur Auslegung von industriellen Reaktoren genutzt werden können. Es sollte aber berücksichtigt werden, dass die Parameter verzerrt sein können und nicht zwingend chemisch intrinsischen Werten entsprechen. Aus mathematischer Sicht sollte dies jedoch unproblematisch sein, solange mit dem Modell nicht außerhalb des validierten Bereichs extrapoliert wird.

Eine reaktionstechnisch sehr interessante Besonderheit des Reaktionssystems ist, dass nicht nur die Reaktionsraten temperaturabhängig sind, sondern auch die Lage des Gleichgewichts der RWGS. Die Gefahr des thermischen Durchgehens ist bei Festbettreaktoren dadurch erhöht, da bei einem Temperaturanstieg durch unzureichende Kühlung nicht nur die Reaktionsraten zunehmen, sondern auch die Konzentration von CO im Reaktionsgas unkontrolliert steigen kann.

Tabelle 5.4: Ergebnisse für Aktivierungsenergien für RWGS und FTS bei der direkten Hydrierung von CO₂ zu Kohlenwasserstoffen für verschiedene Katalysatoren

Katalysator [†]	$E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	
	RWGS	FTS
15Fe-5.25K/100 γ -Al ₂ O ₃ (diese Arbeit)	115	68
15Fe-10K/100 γ -Al ₂ O ₃ [121]	73	50
100Fe-13Al ₂ O ₃ -10Cu-10K [81]	55	72
100Fe-2K [92]	139	95
100Fe-10K [97]	119	71
K promotiertes Fe-Al-O Spinell [91]	72	
100Fe-3K-2.6Cu [182]		$\approx 20^{\ddagger}$

[†]Zusammensetzung: relative Massenangabe

[‡]Annahme: RWGS am Gleichgewicht

5.4 Einfluss der Prozessbedingungen auf Produktzusammensetzung und detaillierte kinetische Modellierung

Basierend auf den bereits vorgestellten Ansätzen wurde ein weiteres, detailliertes kinetisches Modell entwickelt, das neben der Simulation des Eduktverbrauchs auch eine simultane Prädiktion der Produktzusammensetzung ermöglicht. Zusammen mit den Modellergebnissen werden im Folgenden auch die Einflüsse der Reaktionsbedingungen auf die Produktzusammensetzung diskutiert. Bei der Parameteranpassung wurden ausschließlich die experimentellen Daten bei 10 bar genutzt (s. Abschnitt 5.1). Eine Extrapolation des Modells zu anderen Drücken ist nicht möglich. Der Einfluss des Absolutdrucks wird deshalb nur anhand von experimentellen Daten diskutiert.

5.4.1 Modellierung

Das detaillierte Modell wurde über die bereits im ersten Modell angewandten Elementarschritte hergeleitet (s. Abschnitt A.7). Um die Komplexität des Modells zu reduzieren, wurde abweichend vom ersten Modell angenommen, dass RWGS und FTS auf den selben Oberflächenplätzen des Katalysators stattfinden. Eine getrennte Modellierung der Oberflächenplätze hätte zu einer deutlich größeren Anzahl an Modellparametern geführt. Für die Kohlenwasserstoffprodukte wurde weiterhin angenommen, dass die Fraktion *Andere* ausschließlich aus iso-Alkenen besteht. Oxygenate konnten experimentell nicht mit ausreichender Güte bestimmt werden, sodass diese nicht berücksichtigt werden konnten.

Kinetisches Modell

Für die Adsorption der zwei Edukte, H_2 und CO_2 , wurde Gleichgewicht angenommen (Schritte 1 und 2, Tabelle 5.7). Diese Annahme war nicht möglich für CO und H_2O . Sie sind nicht im Feed enthalten, wodurch eine mathematisch konsistente Oberflächenbeladung am Reaktoreintritt nicht über eine Gleichgewichtskonstante berechnet werden kann. Für die Ad- und Desorption wurden deshalb jeweils zwei Geschwindigkeitsausdrücke zugewiesen (Schritte 3 und 4). H_2 und H_2O adsorbieren im Modell dissoziativ während CO_2 und CO assoziativ adsorbieren [151].

Für die RWGS-Reaktion wurde ein direkter CO_2 -Dissoziationsmechanismus angenommen, der in mehreren DFT-Studien [148, 149, 151] als der dominante Reaktionspfad identifiziert wurde[†]. Die zugehörigen Elementarschritte sind in Tabelle 5.5 gegeben. Es ist nicht zielführend bei der Modellierung zwischen verschiedenen, möglichen Sauerstoffspezies auf der Katalysatoroberfläche zu unterscheiden, da diese nicht experimentell zugänglich sind. Sie wären komplett korreliert und dadurch ohne Aussagekraft. Es wurde deshalb nur eine Art von Sauerstoffspezies in Betracht gezogen (hier: OH^*), die im Grunde eine Pseudokomponente für alle sauerstoffhaltigen Spezies ist, die auf der Katalysatoroberfläche vorhanden sein

[†]Für K-promotierte Fe-Katalysatoren ohne Cu-Promotierung

Tabelle 5.5: Elementarschritte und zugewiesene Gleichgewichts-/ Kinetikausdrücke für den direkten CO₂-Dissoziationsmechanismus nach Han et al. [151]

Nr.	Elementarschritt	Gleichgewichts-/ Kinetikausdruck
5a	$\text{CO}_2^* + * \rightleftharpoons \text{CO}^* + \text{O}^*$	$r_{5a} = k_{5a}^+ \Theta_{\text{CO}_2} \Theta - k_{5a}^- \Theta_{\text{O}} \Theta_{\text{CO}}$
5b	$\text{O}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{OH}^* + *$	$K_{5b} = \Theta_{\text{OH}} \Theta_{\text{O}}^{-1} \Theta_{\text{H}}^{-1}$
5	$\text{CO}_2^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{CO}^* + \text{OH}^*$	$r_5 = k_5^+ \Theta_{\text{CO}_2} \Theta - k_5^- \Theta_{\text{CO}} \Theta_{\text{OH}} \Theta_{\text{H}}^{-1} \Theta$

könnten. Schritt 5b (s. Tabelle 5.5) wurde dementsprechend als Gleichgewichtsreaktion angenommen, um die Oberflächenbeladung von Oxidspezies (Θ_{O}) mit der Beladung der Hydroxylspezies (Θ_{OH}) abzubilden. Dies führte insgesamt zu Schritt 5, der in den Tabellen 5.5 und 5.7 gegeben ist. Im global-kinetischen Modell wurde die beste Modellgüte unter der Annahme einer H-gestützten CO₂-Dissoziation erreicht. Der direkte Dissoziationsmechanismus wurde hier aufgrund seiner einfacheren Implementierbarkeit bevorzugt. Es sei zudem darauf hingewiesen, dass die Modellgüte des global-kinetischen Modells kaum vom angenommenen RWGS-Mechanismus abhing (vgl. Abschnitt A.7).

Für die FTS wurde der in Kapitel 3.5 vorgestellte modifizierte Alkyl-Mechanismus mit H-unterstützter CO-Dissoziation angenommen. Die zugehörigen Elementarschritte der Monomerbildung nach Ojeda et al. [155] aus CO sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst. In Übereinstimmung mit der Literatur wurde, wie im global-kinetischen Modell, der zweite Hydrierschritt (6b) als geschwindigkeitslimitierend angenommen und der erste (6a) im quasi-Gleichgewicht. Dies führt zu Ausdruck 6 wie in den Tabellen 5.6 und 5.7 angegeben.

Der Alkyl-Mechanismus wurde um die Möglichkeit der Kettenverzweigung erweitert, wie von Schulz et al. [161] vorgeschlagen. Eine schematische Darstellung des Mechanismus ist in Abbildung 5.8 gegeben. Adsorbierte Alkyl-Spezies (R_n) können entweder durch die Anlagerung einer Methylen-Gruppe wachsen (Schritt 8), zu einem n-Alkan (P_n , n-Paraffin) über assoziative Desorption terminieren, zu einem 1-Alken (Ol_n , α -Olefin) über dissoziative Desorption (Schritt 10) terminieren oder zu einer adsorbierten iso-Alkyl-Spezies (Schritt 11, IR_n) durch verzweigtes Wachstum reagieren. Es wurde angenommen, dass verzweigte und unverzweigte Spezies mit der selben Rate wachsen. Die Verzweigungsreaktion ist nach

Tabelle 5.6: Elementarschritte und zugewiesene Gleichgewichts-/ Kinetikausdrücke für den H-unterstützten CO-Dissoziationsmechanismus nach Ojeda et al. [155]

Nr.	Elementarschritt	Gleichgewichts-/ Kinetikausdruck
6a	$\text{CO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{HCO}^* + *$	$K_{6a} = \Theta_{\text{HCO}} \Theta_{\text{CO}}^{-1} \Theta_{\text{H}}^{-1}$
6b [†]	$\text{HCO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{HCOH}^* + *$	$r_{6b} = k_{6b} \Theta_{\text{HCO}} \Theta_{\text{H}}$
6c	$\text{HCOH}^* + * \rightarrow \text{CH}^* + \text{OH}^*$	$r_{6c} \approx r_{6b}$
6d	$\text{CH}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_2^* + *$	$r_{6d} \approx r_{6c}$
6	$\text{CO}^* + 3 \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_2^* + \text{OH}^* + 2 *$	$r_6 = k_6 \Theta_{\text{CO}} \Theta_{\text{H}}^2 \Theta^{-1}$

[†] Geschwindigkeitsbestimmender Schritt

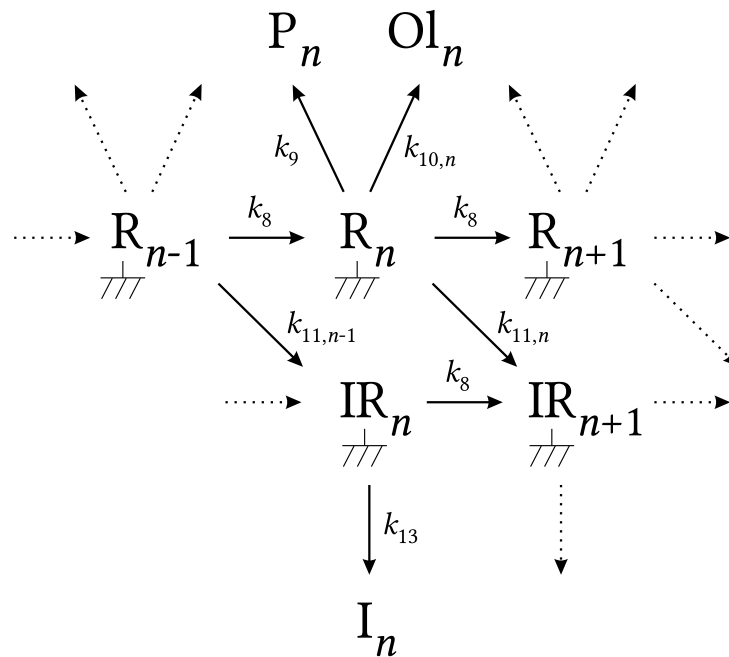


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung des angenommenen Kettenwachstumsmechanismus mit der Möglichkeit der Kettenverzweigung; R_n : adsorbierte Alkyl-Spezies, IR_n : adsorbierte iso-Alkyl-Spezies, P_n : n-Alkan (n-Paraffin), Ol_n : 1-Alken (α -Olefin), I_n : iso-Alken, n : Anzahl der Kohlenstoffatome.

Schulz et al. [161] aufgrund von sterischen Effekten stark kettenlängenabhängig. In Übereinstimmung mit ihren Ergebnissen wurde eine mit der Kettenlänge exponentiell abnehmende Reaktionsrate für die Kettenverzweigung und eine separate Rate für die C_3 -Spezies angenommen. Zusätzlich wurde entsprechend des *chain-length-dependent desorption model* von Botes [171] eine exponentielle Abnahme der dissoziativen Desorption mit zunehmender Kettenlänge angenommen. Es war notwendig einen empirischen Dämpfungsfaktor ($\Theta\Theta_{OH}^{-1}$) für alle Abbruchreaktionen zu berücksichtigen, der in Abschnitt 5.4.2 näher erläutert wird.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten wurde erneut mit einem reparametrisierten Arrhenius-Ansatz berücksichtigt, s. Gleichung (5.8). Für die dissoziative Desorption und Kettenverzweigung wurde der Arrhenius-Ansatz um den Parameter Γ erweitert, der die Kettenlängenabhängigkeit berücksichtigt.

$$k_j = k_{j,\text{ref}} \exp \left[-\frac{E_{A,j}}{\tilde{R}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right] \quad (5.8)$$

$$k_{j,n} = k_{j,\text{ref}} \exp \left[-\frac{E_{A,j}}{\tilde{R}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right] \exp \left(-\frac{\Gamma_j n}{\tilde{R} T} \right) \quad (5.9)$$

Es stellte sich heraus, dass die Berücksichtigung einer Aktivierungsenergie für jede Reaktion die Modellgüte nicht verbesserte. Es war ausreichend die Temperaturabhängigkeit des Eduktverbrauchs mit Aktivierungsenergien für die Ad- und Desorption von Wasser zu berücksichtigen. Die Produktverteilung zeigte im untersuchten Temperaturbereich keine starke Temperaturabhängigkeit. Bei den Abbruchre-

aktionen wurde deshalb nur eine Aktivierungsenergie für die dissoziative Desorption berücksichtigt. Dadurch, dass nicht jedem Reaktionsschritt eine Aktivierungsenergie zugeordnet wurde, können diese keinen chemisch intrinsischen Werten entsprechen. Sie haben dementsprechend nur eine begrenzte physikalische Bedeutung, da sie stellvertretend für mehrere zusammengelegte Reaktionen gelten. Insgesamt bestand das Modell aus 23 anpassbaren Parametern. Sekundäre Reaktionen von 1-Alkenen wurden nicht berücksichtigt. Ein möglicher Einfluss wird in Kapitel 7 diskutiert.

Tabelle 5.7: Elementarschritte und zugewiesene Gleichgewichts-/ Kinetikausdrücke des detaillierten kinetischen Modells; *: freier Oberflächenplatz, R*: adsorbierte Alkyl-Spezies, IR*: adsorbierte iso-Alkyl-Spezies, P: n-Alkan (n-Paraffin), Ol: 1-Alken (α -Olefin), I: iso-Alken, n: Anzahl der Kohlenstoffatome

Nr.	Beschreibung	Reaktionsschritt	Gleichgewichts-/ Kinetikausdruck	Notiz
1	H ₂ -Adsorption/Desorption	H ₂ + 2* \rightleftharpoons 2H*	$K_1 = \Theta_{\text{H}}^2 p_{\text{H}_2}^{-1} \Theta^{-2}$	
2	CO ₂ -Adsorption/Desorption	CO ₂ + * \rightleftharpoons CO ₂ *	$K_2 = \Theta_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}^{-1} \Theta^{-1}$	
3	CO-Adsorption/Desorption	CO + * \rightleftharpoons CO*	$r_3 = k_3^+ p_{\text{CO}} \Theta - k_3^- \Theta_{\text{CO}}$	
4	H ₂ O-Adsorption/Desorption	H ₂ O + 2* \rightleftharpoons OH* + H*	$r_4 = k_4^+ p_{\text{H}_2\text{O}} \Theta^2 - k_4^- \Theta_{\text{OH}} \Theta_{\text{H}}$	
5 [†]	CO ₂ -Dissoziation	CO ₂ * + H* \rightleftharpoons CO* + OH*	$r_5 = k_5^+ \Theta_{\text{CO}_2} \Theta - k_5^- \Theta_{\text{CO}} \Theta_{\text{OH}} \Theta_{\text{H}}^{-1} \Theta$	
6 [‡]	Monomerbildung	CO* + 3H* \rightarrow CH ₂ * + OH* + 2*	$r_6 = k_6 \Theta_{\text{CO}} \Theta_{\text{H}}^2 \Theta^{-1}$	
7	Kettenstart	CH ₂ * + H* \rightarrow R ₁ * + *	$r_7 = k_7 \Theta_{\text{CH}_2} \Theta_{\text{H}}$	
8	Kettenwachstum	R _n * + CH ₂ * \rightarrow R _{n+1} * + *	$r_8 = k_8 \Theta_{\text{R}_n} \Theta_{\text{CH}_2}$	$n \geq 1$
9a	Methanbildung	R ₁ * + H* \rightarrow P ₁ + 2*	$r_{9a} = k_{9a} \Theta_{\text{R}_1} \Theta_{\text{H}} \Theta_{\text{H}}^{-1}$	
9b	n-Alkan-Bildung	R _n * + H* \rightarrow P _n + 2*	$r_{9b} = k_{9b} \Theta_{\text{R}_n} \Theta_{\text{H}} \Theta_{\text{H}}^{-1}$	$n \geq 2$
10a	Ethen-Bildung	R ₂ * \rightarrow Ol ₂ + H*	$r_{10a} = k_{10a} \Theta_{\text{R}_2} \Theta_{\text{H}} \Theta_{\text{H}}^{-1}$	
10b	1-Alken-Bildung	R _n * \rightarrow Ol _n + H*	$r_{10b} = k_{10b} \Theta_{\text{R}_n} \Theta_{\text{H}} \Theta_{\text{H}}^{-1}$	$n \geq 3$
11a	Propyl-Verzweigung	R ₃ * + CH ₂ * \rightarrow IR ₃ * + *	$r_{11a} = k_{11a} \Theta_{\text{R}_3} \Theta_{\text{CH}_2}$	
11b	Kettenverzweigung	R _n * + CH ₂ * \rightarrow IR _{n+1} * + *	$r_{11b} = k_{11b} \Theta_{\text{R}_n} \Theta_{\text{CH}_2}$	$n \geq 4$
12	Verzweigtes Kettenwachstum	IR _n * + CH ₂ * \rightarrow IR _{n+1} * + *	$r_{12} = k_8 \Theta_{\text{IR}_n} \Theta_{\text{CH}_2}$	$n \geq 4$
13	iso-Alken-Bildung	IR _n * \rightarrow IR _n + H*	$r_{13} = k_{13} \Theta_{\text{IR}_n} \Theta_{\text{H}} \Theta_{\text{H}}^{-1}$	$n \geq 4$

[†]Direkter CO₂-Dissoziationsmechanismus, s. Tabelle 5.5

[‡]H-unterstützter CO-Dissoziationsmechanismus, s. Tabelle 5.6

Parameteranpassung

Die Parameter wurden wie beim ersten Modell mit einem globalen Optimierungsansatz über gewichtete Fehlerquadratminimierung angepasst. Die Zielfunktion war die Summe der quadrierten, relativen Abweichungen der Stoffströme von definierten Komponenten i für alle Experimente l (Gleichung 5.10). Die relativen Abweichungen wurden mit empirischen Faktoren ω_i gewichtet, um bestimmten Modellspekten, die von besonderem Interesse sind (z.B. Eduktverbrauch), eine höhere Priorität einzuräumen. In der Umsetzung bedeutete das eine stärkere Gewichtung der Stoffströme der Edukte, um eine gute Reproduktion der Umsätze zu erreichen. Für die Regression wurden die Stoffströme von H_2 , CO_2 , CO , n -Alkanen, 1-Alkenen und iso-Alkenen bis C_{15} , und die Summe der Kohlenwasserstoffströme von C_{16} bis C_{30} genutzt. Für die globale Optimierung wurden quasi-zufällige Werte in einem vorgegebenen Parameterraum mit *sobolset* in MATLAB generiert und anschließend als Startparameter für einen lokalen Optimierungssolver (*lsqnonlin*) genutzt.

$$S = \sum_l \sum_i \left(\frac{\dot{N}_{sim,i} - \dot{N}_{exp,i}}{\omega_i \dot{N}_{exp,i}} \right)^2 \quad (5.10)$$

Reaktormodell

Analog zum global-kinetischen Modell wurde der Laborreaktor als stationärer, isothermer, pseudohomogener, isobarer und idealer PFR modelliert. Bei der Modellierung wurden Kohlenwasserstoffe mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen berücksichtigt. Dies führte zu 120 gewöhnlichen Differentialgleichungen nach Gleichung 5.11 als Bilanzgleichungen für den Reaktor. Für die Berechnungen wurden diese Gleichungen mit dem Eingangsvolumenstrom unter Normalbedingungen skaliert, um die Berechnung von den absoluten Flussraten zu entkoppeln. Im stationären Fall ist die Oberflächenbeladung des Katalysators an jeder Position konstant über die Zeit. Dementsprechend gelten für alle adsorbierten Spezies 82 algebraische Gleichungen nach Gleichung 5.12. Als Schließbedingung muss zusätzlich die Bilanz über alle Oberflächenbeladungen erfüllt sein (Gleichung 5.13). Der Modellierungsansatz wurde von Visconti et al. [228] übernommen.

$$\frac{d\dot{N}_i}{dM_{Kat}} = \sum_j v_{i,j} r_j \quad (5.11)$$

$$\frac{d\Theta_k}{dt} = \sum_j v_{k,j} r_j = 0 \quad (5.12)$$

$$1 = \Theta + \Theta_{CO_2} + \Theta_{CO} + \Theta_H + \Theta_{OH} + \Theta_{CH_2} + \sum_n \Theta_{R_n} + \sum_n \Theta_{IR_n} \quad (5.13)$$

Das resultierende implizite System von differential-algebraischen Gleichungen wurde mit *ode15s* in MATLAB gelöst. Konsistente Startbedingungen für die Oberflächenbeladung wurden mit *ode15s* berechnet indem der Reaktoreingang instationär bis zur Konvergenz modelliert wurde.

5.4.2 Ergebnisse und Diskussion

Exemplarische Modellergebnisse

Exemplarische Ergebnisse des vorgestellten detaillierten Kinetikmodells sind in Abbildung 5.9 gezeigt. Die experimentelle ASF-Verteilung (links) entspricht qualitativ der bereits in Abbildung 5.2 gezeigten. Sie weist eine 2- α -Verteilung auf, wobei deutliche Abweichungen für C₂-Spezies und Kohlenwasserstoffe mit > 30 Kohlenstoffatomen erkennbar sind. Der Verlauf der Kohlenwasserstoffverteilung kann vom Modell bis C₃₀ sehr gut wiedergegeben werden. Der mittlere und rechte Graph in Abbildung 5.9 zeigen die Anteile an linearen 1-Alkenen und n-Alkanen innerhalb einer Kohlenstoffzahl. Der 1-Alken-Anteil weist ein Maximum für Propen auf und nimmt anschließend rasch ab. Der n-Alkan-Anteil ist nahezu konstant bis C₁₀ und steigt für längere Ketten an. Diese experimentellen Befunde können vom Modell bis ca. C₁₂ gut wiedergegeben werden. Im Modell wird die zunächst rasche Abnahme des 1-Alken-Anteils durch die kettenlängenabhängig definierte Verzweigungsreaktion abgebildet. Die darauf folgende, langsamere Abnahme wird über die Kettenlängenabhängigkeit der 1-Alken-Bildungsreaktion modelliert, die auch zum Anstieg des n-Alkan-Anteils führt.

Die deutliche Abweichung für Kohlenwasserstoffe mit > 30 Kohlenstoffatomen wurde bereits in Kapitel 5.2 diskutiert. Es ist sehr wahrscheinlich, dass es sich um ein messtechnisches Problem handelt. Da diese Produktfraktion bei der Parameteranpassung nicht berücksichtigt wurde, kann diese vom Modell zwar prognostiziert werden, ist aber nicht verlässlich.

Die Modellabweichungen für > C₁₂ bei 1-Alkenen und n-Alkanen erfordern eine genauere Betrachtung. Es ist zum einen möglich, dass das Modell die Produktbildung unzureichend beschreibt, wodurch es zu einem systematischen Fehler kommt. Es ist denkbar, dass es zu einer sekundären n-Alkan-Bildung

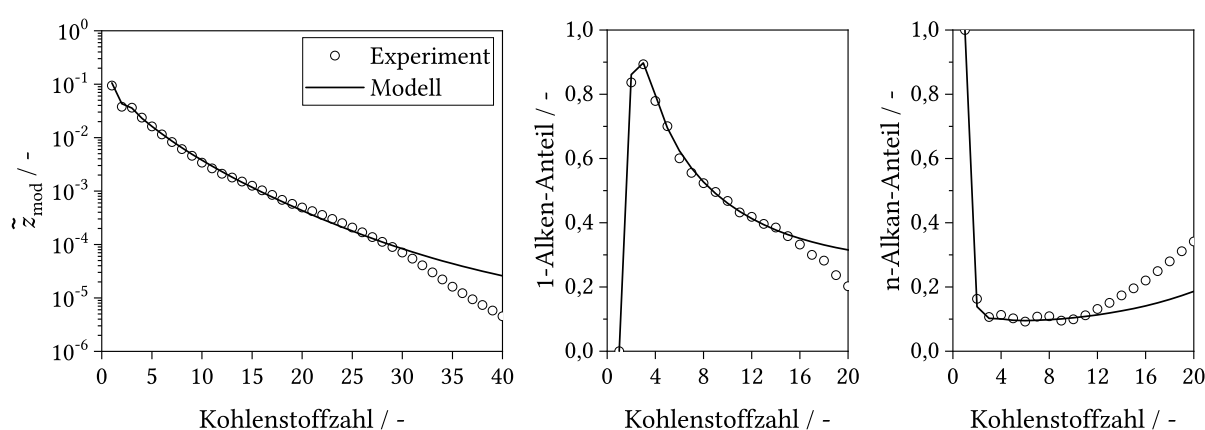


Abbildung 5.9: Typische Ergebnisse des detaillierten Kinetikmodells im Vergleich mit experimentellen Werten; ASF-Plot (links), 1-Alken-Anteil über Kohlenstoffzahl (mittig) und n-Alkan-Anteil über Kohlenstoffzahl (rechts); Bedingungen: $T = 300\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$, $H_2/CO_2 = 3$, $GHSV = 1800\text{ mL}_N\text{ h}^{-1}\text{ g}^{-1}$, Katalysator: Fe-K/ γ -Al₂O₃-I.

durch Hydrierung der 1-Alkene kommt, die im Modell nicht berücksichtigt wird. Die Ergebnisse der Verweilzeitvariation (s. Abbildungen 5.14 und 5.15) deuten jedoch darauf hin, dass das Produktspektrum eher von einem primären Bildungsmechanismus dominiert ist und sekundäre Reaktionen unter den gewählten Bedingungen eine untergeordnete Rolle spielen. Es muss zudem darauf hingewiesen werden, dass die chromatographische Auflösung der Wachs-Analyse für langkettige Kohlenwasserstoffe gering ist (vgl. Abbildung A.5). Die Ergebnisse für Kohlenwasserstoffe $> C_{15}$ sind dadurch mit einer deutlichen Unsicherheit behaftet, weshalb eine zu detaillierte Interpretation hier nicht zielführend ist. Bei reaktionskinetischen Untersuchungen in Rohrreaktoren besteht zudem das Problem, dass es zu einer Überlagerung von Effekten über das Integral der Reaktorlänge kommt, die nur schwer zu trennen sind und die Interpretation der Ergebnisse erschweren. Für eine verlässlichere Analyse wären Untersuchungen unter CSTR-Bedingungen sinnvoll (z.B. in einem Carberry-Reaktor).

Der Verlauf der simulierten Oberflächenbeladung des Katalysators über den CO_2 -Umsatz für typische Reaktionsbedingungen ist in Abbildung 5.10 gezeigt. Im vorgestellten Modell ist die Oberfläche des Katalysators hauptsächlich mit Wasserstoff (H^*), Kohlenstoffdioxid (CO_2^*), Hydroxyl-Spezies (OH^*) und Methylen-Spezies (CH_2^*) belegt. Die Gesamtreaktionsrate wird dabei hauptsächlich über die Belegung mit Hydroxyl-Spezies kontrolliert. Dies zeigt sich insbesondere dadurch, dass die Temperaturabhängigkeit der Abreaktion der Edukte komplett über die Aktivierungsenergien für die Wasser Ad- bzw. Desorption abgebildet werden konnte. Die Belegung der Oberfläche mit adsorbierten Alkyl-Gruppen ist sehr gering ($<0,0001$) und wurde deshalb in Abbildung 5.10 vernachlässigt.

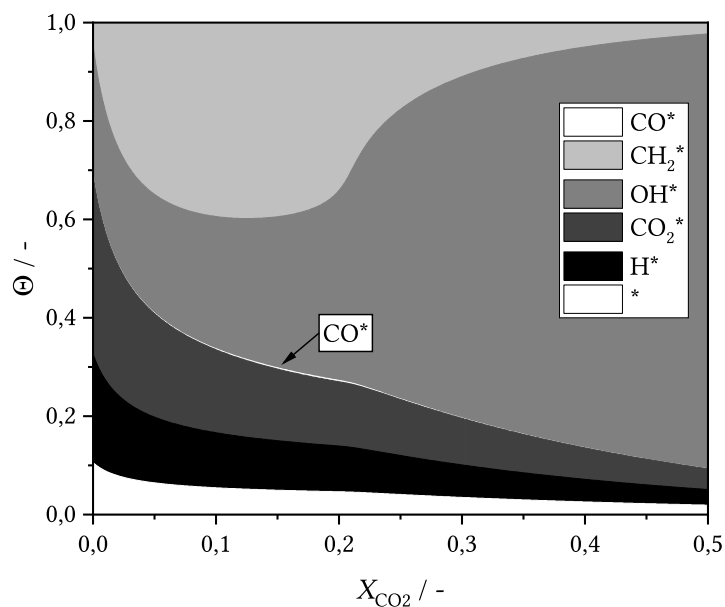


Abbildung 5.10: Simulierter Verlauf der Beladung (Θ) der Katalysatoroberfläche über den CO_2 -Umsatz (X_{CO_2}); *: freie Oberflächenplätze; Simulationsbedingungen: $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 10\text{ bar}$, $H_2/CO_2 = 3$.

In Abschnitt 5.4.1 wurde die Notwendigkeit eines empirischen Dämpfungsfaktors ($\Theta\Theta_{\text{OH}}^{-1}$) für alle Abbruchsreaktionen erwähnt. Der Grund hierfür kann aus Abbildung 5.10 abgeleitet werden. Die Oberflächenbelegung mit Methylen-Spezies (CH_2^*) sinkt bei hohen Umsätzen im Modell stark ab. Dies führt zu einem Absinken der Kettenwachstumsrate im Modell und würde, ohne den Dämpfungsfaktor, zu einem deutlich kurzketzigeren Produkt führen. Dieser Effekt war in den Experimenten jedoch weniger stark ausgeprägt. Solch eine empirische Modifikation ist eigentlich unerwünscht und hätte vielleicht vermieden werden können, wenn für die FTS und RWGS unterschiedliche Oberflächenplätze auf dem Katalysator angenommen worden wären. Ob dies ein zielführender Ansatz gewesen wäre, ist aber fraglich. In der Realität bilden die vorliegenden Eisenphasen, die unterschiedliche katalytische Aktivitäten aufweisen, ein dynamisches System, das von der lokalen Gasphasenzusammensetzung abhängig ist [97]. Bei der Modellierung müssten hierfür vermutlich ebenfalls empirische Vereinfachungen getroffen werden.

Parameterschätzwerte

Die Parameterschätzwerte, die per nichtlinearer Regression bestimmt wurden, sind in Tabelle 5.8 angegeben. Eine sinnvolle statistische Analyse der Parameterschätzwerte konnte nicht durchgeführt werden, da einige notwendige Annahmen nicht erfüllt sind (z.B. normalverteilte Residuen). Aufgrund der hohen Anzahl an Parametern ist prinzipiell mit einer geringen Parametersignifikanz und starken Korrelation zu rechnen. Die chemisch-/physikalische Bedeutung der Parameterwerte ist dadurch gering.

Tabelle 5.8: Parameterschätzwerte des detaillierten kinetischen Modells

Parameter	Wert	Einheit	Parameter	Wert	Einheit
K_1	$5,82 \cdot 10^{-1}$	bar^{-1}	k_{9b}	$1,97 \cdot 10^3$	$\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
K_2	1,37	bar^{-1}	$k_{10a,\text{ref}}$	$9,57 \cdot 10^2$	$\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
k_3^+	$1,43 \cdot 10^3$	$\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$k_{10b,\text{ref}}$	$1,79 \cdot 10^3$	$\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
k_3^-	$9,21 \cdot 10^3$	$\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$	k_{11a}	$2,18 \cdot 10^2$	$\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
$k_{4,\text{ref}}^+$	$3,49 \cdot 10^2$	$\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$	k_{11b}	$2,49 \cdot 10^3$	$\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
$k_{4,\text{ref}}^-$	$1,45 \cdot 10^1$	$\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$	k_{13}	$7,67 \cdot 10^2$	$\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$
k_5^+	$2,21 \cdot 10^1$	$\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$	Γ_{10}	$4,52 \cdot 10^{-1}$	kJ mol^{-1}
k_5^-	$2,35 \cdot 10^2$	$\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$	Γ_{11b}	2,89	kJ mol^{-1}
k_6	$4,10 \cdot 10^1$	$\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$	$E_{A,4^+}$	$1,51 \cdot 10^2$	kJ mol^{-1}
k_7	$1,64 \cdot 10^{-1}$	$\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$	$E_{A,4^-}$	$1,99 \cdot 10^2$	kJ mol^{-1}
k_8	$1,37 \cdot 10^3$	$\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$	$E_{A,10}$	5,97	kJ mol^{-1}
k_{9a}	$2,59 \cdot 10^4$	$\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$			

Verlaufsdiagramme

Die Umsatz/Verweilzeit-Diagramme sind in Abbildung 5.11 gegeben. Insgesamt können auch mit dem detaillierten Modell die Verläufe des CO_2 -Umsatzes und der CO-Selektivität verlässlich wiedergegeben werden. Insgesamt ist die Übereinstimmung zwischen Modellergebnissen und den Experimenten jedoch etwas schlechter, was anhand der Paritätsdiagramme im nächsten Abschnitt quantifiziert werden kann.

Riedel et al. [81] beobachteten in ihren Experimenten eine CO-Selektivität < 1 für $X_{\text{CO}_2} \rightarrow 0$. Um diese Beobachtung zu berücksichtigen führten sie einen direkten Bildungspfad für Kohlenwasserstoffe aus CO_2 ein. In dem hier vorgestellten detaillierten kinetischen Modell ist die Katalysatoroberfläche am

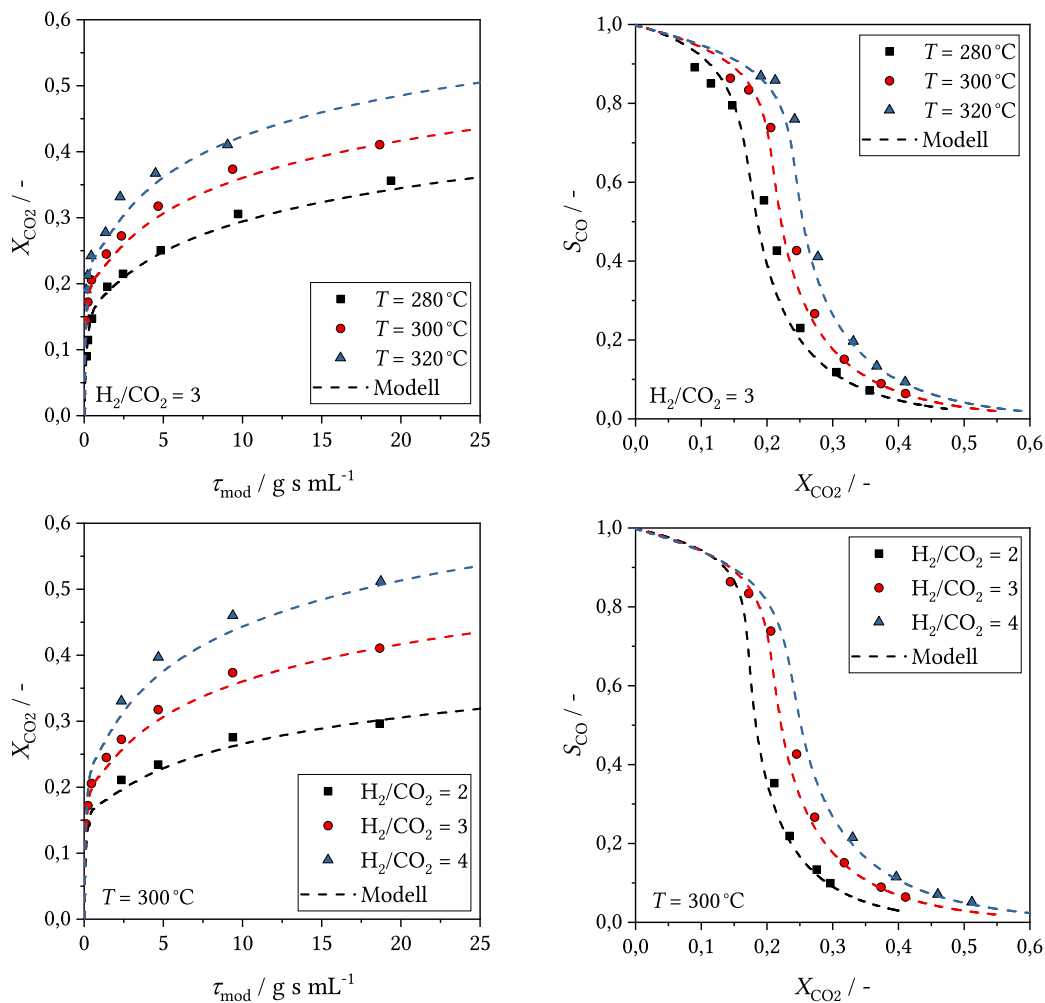


Abbildung 5.11: CO_2 -Umsatz X_{CO_2} über modifizierte Verweilzeit τ_{mod} (links) und CO-Selektivität S_{CO} über CO_2 -Umsatz (rechts) für verschiedene Temperaturen (obere Reihe) und H_2/CO_2 -Verhältnisse (untere Reihe). Symbole stellen experimentelle Daten dar und gestrichelte Linien Simulationsergebnisse des detaillierten kinetischen Modells. Bedingungen: $T = 280\text{--}320^\circ\text{C}$, $p = 10$ bar, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 2\text{--}4$, $\text{GHSV} = 900\text{--}120\,000$ $\text{mL}_\text{N} \text{h}^{-1} \text{g}^{-1}$, Katalysator: Fe-K/ γ - Al_2O_3 -I.

Reaktoreintritt im stationären Zustand bereits mit Alkyl-Spezies belegt. Dadurch können Kohlenwasserstoffe prinzipiell auch für $X_{\text{CO}_2} \rightarrow 0$ gebildet werden, ohne dass ein direkter Bildungsmechanismus berücksichtigt wird. Anhand von Abbildung 5.11 ist dies jedoch leider nicht zu erkennen. Des Weiteren enthält das Modell keine Informationen über das Gleichgewicht der RWGS-Reaktion, dessen starker Einfluss bereits in den vorherigen Kapiteln diskutiert wurde. Das detaillierte Modell scheint das Gleichgewicht implizit über die Verhältnisse der Gleichgewichts-/Kinetikausdrücke für die Adsorptionsschritte von H_2 , CO_2 , CO und H_2O zu enthalten.

Paritätsdiagramme

Die Paritätsdiagramme für die Umsätze von CO_2 und H_2 , sowie die Selektivitäten zu CO und CH_4 sind in Abbildung 5.12 gegeben. Die durchschnittlichen relativen Fehler der Umsätze waren 5% für CO_2 und 7% für H_2 . Im Vergleich mit anderen detaillierten Kinetikmodellen für die FTS [189, 190, 229] ist dies ein sehr gutes Ergebnis. Im Vergleich mit dem bereits vorgestellten global-kinetischen Modell ist die Übereinstimmung jedoch etwas schlechter bei dem eine *maximale* relative Abweichung von 5% für den CO_2 -Umsatz erreicht werden konnte.

Das Modell kann die Selektivität zu CO mit einem durchschnittlichen, relativen Fehler von 9% und zu CH_4 mit 14% wiedergeben. Für CO ist die Wiedergabe der experimentellen Daten ebenfalls etwas schlechter als im global-kinetischen Modell, die experimentellen Trends werden jedoch korrekt wiedergegeben (vgl. Abbildung 5.11). Für CH_4 scheint das Modell einen systematischen Fehler für hohe Werte zu enthalten: Bei hohen Umsätzen wird die Selektivität zu Methan vom Modell überschätzt. Der eingeführte Dämpfungsfaktor schwächt diesen Trend ab, kann ihn jedoch nicht komplett ausgleichen.

Die Paritätsdiagramme für die Selektivitäten von Ethen, Propen, 1-Buten und 1-Penten sind in Abbildung 5.13 gegeben. Kurzkettige 1-Alkene sind die Hauptprodukte der Reaktion und sollten vom Modell gut wiedergegeben werden können. Die durchschnittlichen relativen Abweichungen waren 14%, 9%, 7% und 8% (Reihenfolge: Ethen, Propen, 1-Buten und 1-Penten). Für Ethen scheint ein ähnlicher systematischer Fehler bei hohen Umsätzen wie für CH_4 aufzutreten. Für Propen, 1-Buten und 1-Penten sind keine systematischen Abweichungen in den Paritätsdiagrammen zu erkennen und der Großteil der Datenpunkte ist innerhalb der 10% Paritätslinien.

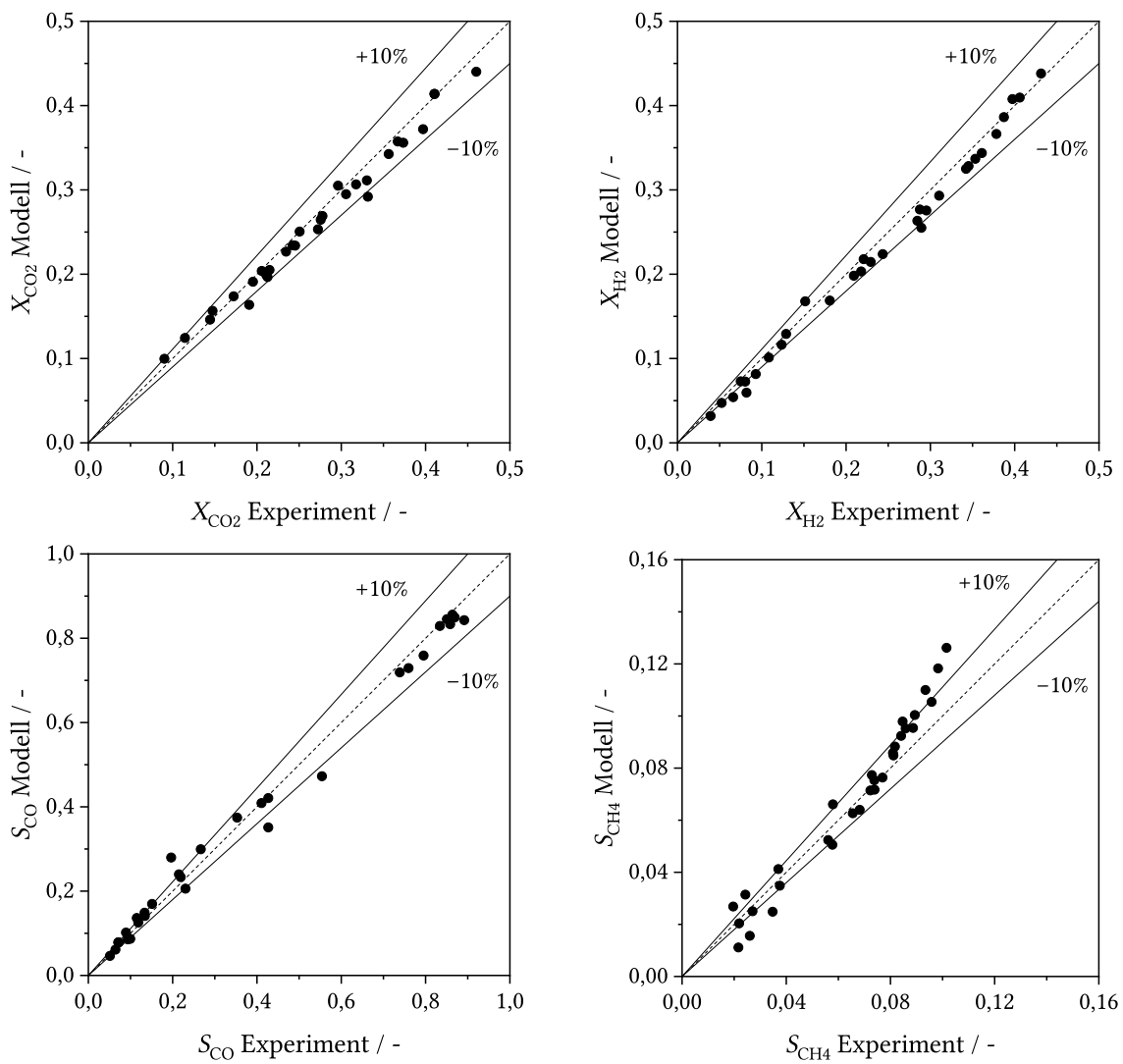


Abbildung 5.12: Paritätsdiagramme des detaillierten kinetischen Modells für CO₂-Umsatz X_{CO_2} (oben links), H₂-Umsatz X_{H_2} (oben rechts), CO-Selektivität S_{CO} (unten links) und CH₄-Selektivität S_{CH_4} (unten rechts) mit 10% relativen Abweichungslinien.

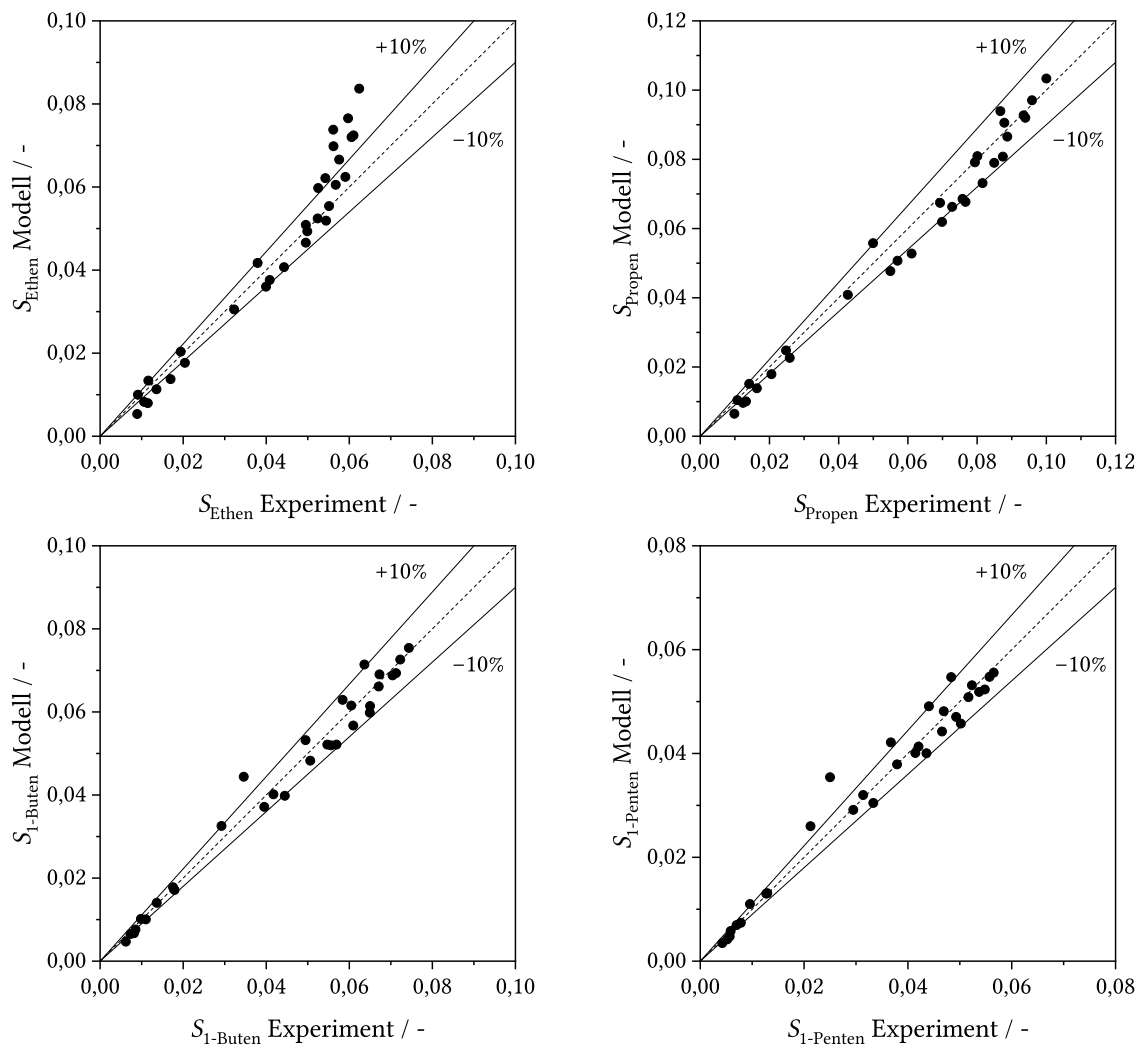


Abbildung 5.13: Paritätsdiagramme des detaillierten kinetischen Modells für Ethen-, Propen-, 1-Buten- und 1-Penten-Selektivität S mit 10% relativen Abweichungslinien.

Einfluss von Reaktionsbedingungen

Der Einfluss der Reaktionsbedingungen (Raumzeit $GHSV$, Temperatur T , molares H_2/CO_2 -Verhältnis und Absolutdruck) auf die experimentell bestimmten Produktverteilungen wird in den folgenden Abbildungen gezeigt und diskutiert. Für $GHSV$, T & molares H_2/CO_2 -Verhältnis sind zusätzlich Simulationsergebnisse des detaillierten Kinetikmodells gezeigt. Da die Verweilzeit (bzw. der daraus resultierende Umsatz) einen Einfluss auf die Produktverteilung hat, wird der Einfluss der übrigen Reaktionsbedingungen bei ähnlichen experimentellen Umsätzen verglichen. Der Temperatureinfluss wird beispielhaft für einen CO_2 -Umsatz von $\approx 36\%$, der Einfluss des Absolutdrucks für einen CO_2 -Umsatz von $\approx 38\%$ und der Einfluss des Verhältnisses der Edukte für einen H_2 -Umsatz[†] von $\approx 38\%$ gezeigt. Die folgenden ASF-Plots werden mit einem modifizierten Molanteil \tilde{z}_{mod} dargestellt, der eine bessere Vergleichbarkeit der Daten erlaubt (s. Seite 46).

Raumzeit/Verweilzeit Der Einfluss der Raumzeit (bzw. des daraus resultierenden Umsatzes) ist in den Abbildungen 5.14 und 5.15 bei 300 °C , 10 bar und $H_2/CO_2 = 3$ gezeigt. Dabei kann ein gegensätzlicher Effekt festgestellt werden. Bei hohen Raumzeiten ist ein Anstieg der mittleren Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe mit steigender Verweilzeit erkennbar, s. linker Graph in Abbildung 5.14[‡]. Bei geringen Raumzeiten hingegen ist eine Abnahme der mittleren Kettenlänge mit zunehmender Verweilzeit zu verzeichnen, s. Abbildung 5.15. Beide Trends können vom Modell gut reproduziert werden. Dieser Effekt ist vermutlich die Folge von stark variierenden CO -Partialdrücken (und dadurch der Konzentration an

[†]Der CO_2 -Umsatz eignet sich hier nicht, da dieser für verschiedene H_2/CO_2 -Verhältnisse sehr stark variiert

[‡]Bei hohen $GHSV$ konnte aufgrund der geringen absoluten Menge an gebildeten Kohlenwasserstoffen keine Wachsprobe gewonnen werden, weshalb die x-Achse im Vergleich zu den übrigen Graphen verkürzt ist

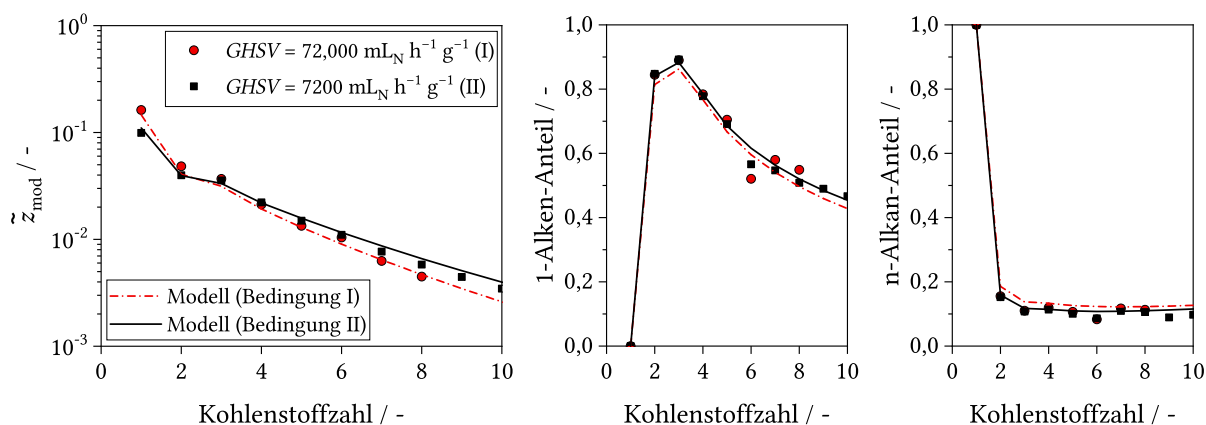


Abbildung 5.14: Vergleich von Ergebnissen des detaillierten kinetischen Modells mit experimentellen Werten für verschiedene Raumzeiten; ASF-Plot (links), 1-Alken-Anteil über Kohlenstoffzahl (mittig) und n-Alkan-Anteil über Kohlenstoffzahl (rechts); Bedingungen: $T = 300\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$, $H_2/CO_2 = 3$, Bedingung I: $GHSV = 72\,000\text{ mL}_N\text{ h}^{-1}\text{ g}^{-1}$ ($X_{CO_2} = 17\%$), Bedingung II: $GHSV = 7200\text{ mL}_N\text{ h}^{-1}\text{ g}^{-1}$ ($X_{CO_2} = 27\%$), Katalysator: Fe-K/ γ - Al_2O_3 -I.

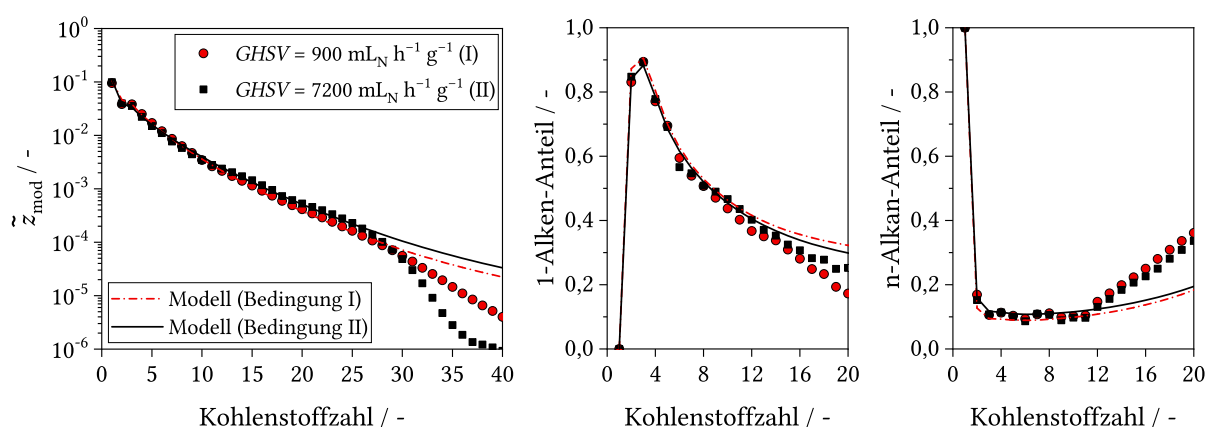


Abbildung 5.15: Vergleich von Ergebnissen des detaillierten kinetischen Modells mit experimentellen Werten für verschiedene Raumzeiten; ASF-Plot (links), 1-Alken-Anteil über Kohlenstoffzahl (mittig) und n-Alkan-Anteil über Kohlenstoffzahl (rechts); Bedingungen: $T = 300\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$, $H_2/CO_2 = 3$, Bedingung I: $GHSV = 900\text{ mL}_N\text{ h}^{-1}\text{ g}^{-1}$ ($X_{CO_2} = 41\%$), Bedingung II: $GHSV = 7200\text{ mL}_N\text{ h}^{-1}\text{ g}^{-1}$ ($X_{CO_2} = 27\%$), Katalysator: Fe-K/ γ -Al₂O₃-I.

Kettenwachstums-Monomeren auf der Katalysatoroberfläche, vgl. Abbildungen 5.4 und 5.10). Die CO₂-FTS ist eine konsekutive Reaktion von RWGS und FTS. Bei hohen Raumzeiten ist der CO-Partialdruck gering, da die Bildung durch die Kinetik der RWGS limitiert ist. Der CO-Partialdruck zeigt ein Maximum und nimmt anschließend aufgrund der Gleichgewichtslimitierung der RWGS wieder ab, s. Abbildung 5.4. Dies führt vermutlich zu dem beobachteten Maximum der mittleren Kettenlänge des Produkts. Für relevante Umsätze ($X_{CO_2} > 25\%$) war der Effekt jedoch nicht besonders stark ausgeprägt. Bei einem Rohrreaktor ist das Produkt das integrale Ergebnis über die gesamte Reaktorlänge, wodurch lokale Unterschiede geglättet werden. In einem CSTR-artigen Reaktor könnte dieser Effekt aber deutlich stärker ausgeprägt sein. Die 1-Alken- und n-Alkan-Anteile (mittlere und rechte Graphen) wurden von der Raumzeit nicht beeinflusst, was vom Modell ebenfalls reproduziert wird. Die Unabhängigkeit deutet darauf hin, dass sekundäre Reaktionen unter den untersuchten Bedingungen eine untergeordnete Rolle spielten und die Kohlenwasserstoffbildung durch primäre Bildungsmechanismen bestimmt wurde.

Temperatur Der Einfluss der Temperatur zwischen 280 °C und 320 °C ist in Abbildung 5.16 bei 10 bar, $H_2/CO_2 = 3$ und $X_{CO_2} \approx 36\%$ gezeigt. Trotz des großen Temperaturunterschieds von 40 °C sind nur geringe Trends im Produktspektrum zu erkennen. Eine geringere Temperatur führte zu einem geringeren 1-Alken-Anteil, einem höheren n-Alkan-Anteil und einem Anstieg der mittleren Kettenlänge. Der Trend zu einer geringeren mittleren Kettenlänge mit ansteigender Temperatur entspricht der Erfahrung aus der konventionellen FTS: durch Temperaturerhöhung kommt es bei der FTS zu einer überproportionalen Beschleunigung der Kettenabbruchsreaktionen und dadurch einem kürzeren Produktspektrum [39]. Bei der CO₂-FTS kommt es bei steigender Temperatur zusätzlich zu einer Verschiebung der Gleichgewichtslage der RWGS wodurch der FTS ein niedrigeres H₂/CO-Verhältnis zur Verfügung steht (vgl. Abbildung 5.4). Dies führt entsprechend der Erfahrung aus der konventionellen FTS wiederum zu

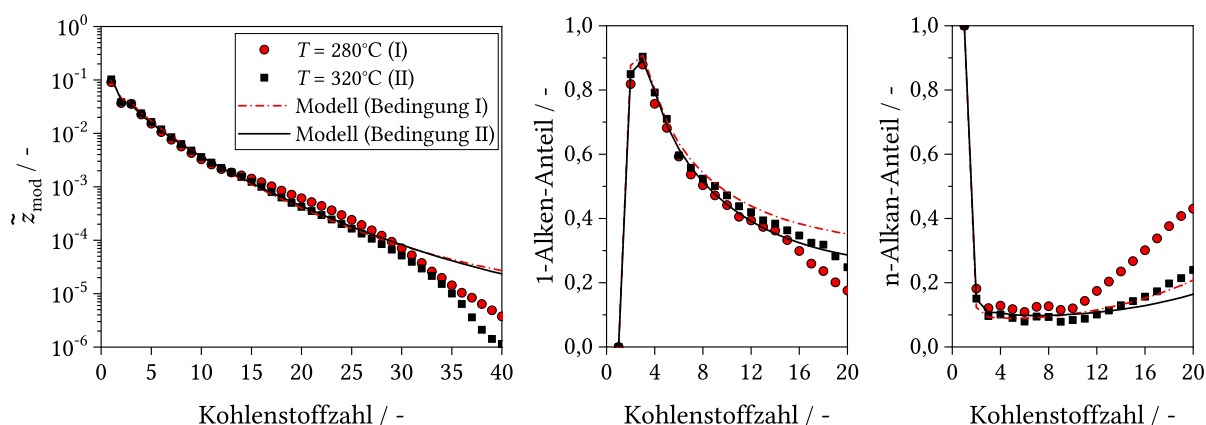


Abbildung 5.16: Vergleich von Ergebnissen des detaillierten kinetischen Modells mit experimentellen Werten für verschiedene Temperaturen bei $X_{\text{CO}_2} \approx 36\%$; ASF-Plot (links), 1-Alken-Anteil über Kohlenstoffzahl (mittig) und n-Alkan-Anteil über Kohlenstoffzahl (rechts); Bedingungen: $p = 10$ bar, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, Bedingung I: $T = 280$ °C, $GHSV = 900$ $\text{mL}_N \text{h}^{-1} \text{g}^{-1}$, Bedingung II: $T = 320$ °C, $GHSV = 3600$ $\text{mL}_N \text{h}^{-1} \text{g}^{-1}$, Katalysator: Fe-K/ γ - Al_2O_3 -I.

einem Anstieg der mittleren Kettenlänge [39]. Es ist möglich, dass sich diese beiden Effekte unter den untersuchten Bedingungen nahezu aufheben und der netto-Temperatureinfluss deswegen gering ist. Ein geringer Temperatureinfluss auf die Produktverteilung der CO_2 -FTS wurde auch von Riedel et al. [81] im Temperaturbereich von 300–360 °C und $X_{\text{CO}_2} = 46$ –52% berichtet. Panzone et al. [121] beobachteten einen deutlicheren Einfluss, jedoch für einen sehr großen Temperaturbereich von 250–350 °C und stark variierende Umsätze.

Das Kinetikmodell ist nicht in der Lage die beobachteten Trends korrekt zu reproduzieren, wie in Abbildung 5.16 ebenfalls deutlich wird. Wie bereits erläutert handelt es sich den Temperatureffekten aber nur um leichte Trends, die zusätzlich von möglichen Messfehlern überlagert sein können. Die Implementierung der Temperaturabhängigkeit im Modell bietet aber zweifelsfrei Verbesserungspotenzial. Die Abbruchreaktionen werden durch die Oberflächenbelegung der Hydroxyl-Spezies (über den Dämpfungsfaktor) beeinflusst, die stark temperaturabhängig ist. Diese Kopplung nimmt starken Einfluss auf das Gesamtverhalten des Modells.

Eduktverhältnis Der Einfluss des Eduktverhältnisses ist in Abbildung 5.17 bei 300 °C, 10 bar und $X_{\text{H}_2} \approx 38\%$ gezeigt. Bei einem höheren H_2/CO_2 -Verhältnis konnte ein etwas leichteres Produktspektrum, ein geringerer 1-Alken-Anteil und ein höherer n-Alkan-Anteil beobachtet werden. Ein höheres H_2/CO_2 -Verhältnis führt über die RWGS zu einem höheren H_2/CO -Verhältnis für die folgende FTS. Dies könnte das kürzere, alkanreichere Produktspektrum erklären, da die Abbruchreaktion mittels Hydrierung durch höhere H_2 -Verfügbarkeit begünstigt und Kettenwachstum durch geringere CO -Verfügbarkeit benachteiligt wäre. Diese Trends können vom Modell korrekt wiedergegeben werden. Analoge Ergebnisse

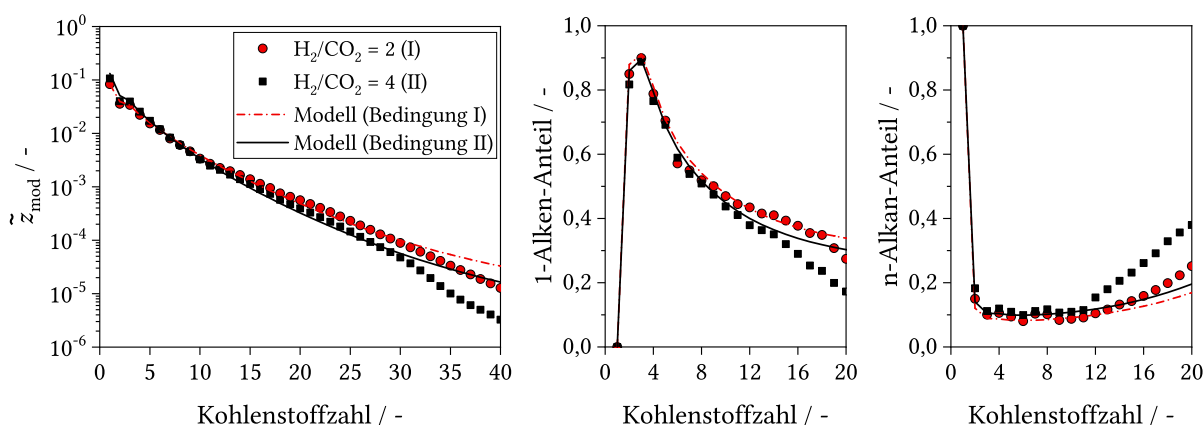


Abbildung 5.17: Vergleich von Ergebnissen des detaillierten kinetischen Modells mit experimentellen Werten für verschiedene Eduktverhältnisse bei $X_{H_2} \approx 38\%$; ASF-Plot (links), 1-Alken-Anteil über Kohlenstoffzahl (mittig) und n-Alkan-Anteil über Kohlenstoffzahl (rechts); Bedingungen: $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 10\text{ bar}$, Bedingung I: $H_2/CO_2 = 2$, $GHSV = 1800\text{ mL}_N\text{ h}^{-1}\text{ g}^{-1}$, Bedingung II: $H_2/CO_2 = 4$, $GHSV = 900\text{ mL}_N\text{ h}^{-1}\text{ g}^{-1}$, Katalysator: Fe-K/ γ - Al_2O_3 -I.

wurden auch von Panzone et al. [121] berichtet. Es sollte aber beachtet werden, dass der relativ deutliche Anstieg bei H_2/CO_2 von 2 zu 4 das Produktspektrum vergleichsweise wenig beeinflusst hat.

Absolutdruck Der Einfluss des Absolutdrucks zwischen 10 und 20 bar ist in Abbildung 5.18 bei $300\text{ }^\circ\text{C}$, $H_2/CO_2 = 3$ und $X_{CO_2} \approx 38\%$ gezeigt. Die Gesamtverteilung der Kohlenwasserstoffe ist trotz des deutlichen Druckunterschieds von 10 bar bis C_{20} nahezu deckungsgleich. Für C_{20+} weichen die Verteilungen deutlich voneinander ab, wobei dies wahrscheinlich eher in Messunsicherheiten der Wachsanalysen begründet ist. Der Anteil von 1-Alkenen im Produkt ist bei höherem Druck etwas niedriger und der n-Alkan-Anteil etwas höher. Anhand der Befunde kann für die untersuchten Bedingungen geschlossen werden, dass der Druck keinen signifikanten Einfluss auf die mittlere Kettenlänge bzw. Kettenwachstumswahrscheinlichkeit hatte, aber die assoziative Desorption von Alkyl-Spezies gegenüber der dissoziativen leicht begünstigt war.

Da die RWGS eine äquimolare Reaktion ist, hat der Druck keinen Einfluss auf die Gleichgewichtslage. Dementsprechend ist auch kein Einfluss auf das H_2/CO -Verhältnis der nachgeschalteten FTS zu erwarten. Für die konventionelle FTS an Fe-basierten Katalysatoren wurde bereits in anderen Studien (z.B. Pour et al. [230]) gezeigt, dass die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit unter bestimmten Bedingungen nahezu unabhängig vom Absolutdruck sein kann. Im Allgemeinen wird jedoch für die konventionelle FTS ein Anstieg der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit mit steigendem Druck aufgrund einer größeren CO-Verfügbarkeit auf der Katalysatoroberfläche berichtet [39]. Sofern aber die H_2 - und CO-Verfügbarkeit mit steigendem Druck gleichermaßen ansteigen, würde es, wie hier, zu keiner Veränderung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit kommen. Eine verstärkte assoziative Desorption gegenüber der dissoziativen wäre dann allerdings aufgrund der absolut höheren H_2 -Verfügbarkeit plausibel.

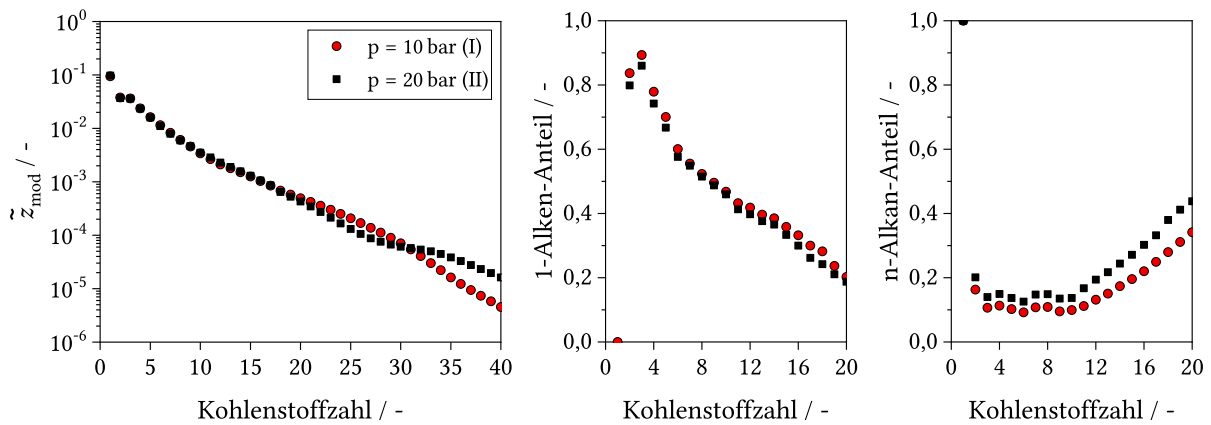


Abbildung 5.18: Vergleich von experimentellen Ergebnissen für verschiedene Drücke bei $X_{\text{CO}_2} \approx 38\%$; ASF-Plot (links), 1-Alken-Anteil über Kohlenstoffzahl (mittig) und n-Alkan-Anteil über Kohlenstoffzahl (rechts); Bedingungen: $T = 300$ °C, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, Bedingung I: $p = 10$ bar, $GHSV = 1800 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$, Bedingung II: $p = 20$ bar, $GHSV = 3600 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$, Katalysator: Fe-K/ γ - Al_2O_3 -I.

5.5 Schlussfolgerungen

Der anhand der Literaturstudie ausgewählte Fe-K/ γ -Al₂O₃-I hat sich in den Laboruntersuchungen als geeigneter Modellkatalysator für diese Arbeit herausgestellt. Mit einer zweistufigen Aktivierungsprozedur, bestehend aus Hydrierung und anschließender Carbidierung mit verdünntem Synthesegas, konnte ein über 300 h stabiler Katalysator erreicht werden, der dabei eine höhere Aktivität als in der Ursprungsliteratur aufwies. Die Produktverteilung ähnelte einer Hochtemperatur-FTS mit einem großen Anteil an linearen 1-Alkenen im Kettenlängenbereich 2–10. Die normierte Selektivität zu Methan lag dabei i.d.R. unter 10%.

Die kinetische Analyse von Fe-K/ γ -Al₂O₃-I hat gezeigt, dass der Reaktionsablauf sehr gut mit einfachen LHHW-Kinetikausdrücken wiedergegeben werden kann. Dabei wurde für die RWGS und FTS jeweils ein eigener LHHW-Ausdruck auf Basis von Elementarschritten hergeleitet. Die Produktverteilung wurde dabei nur über zwei Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten beschrieben. Die statistische Analyse des Kinetimodells zeigte eine gewisse Unsicherheit der Parameterschätzwerte und, bis auf wenige Parameter, geringe Korrelation auf. Aufgrund der Struktur von LHHW-Ausdrücken ist mathematisch ein gewisser Grad an Korrelation unvermeidbar. Die Unsicherheit der Parameterschätzwerte könnte durch die Berücksichtigung der Kovarianz der Messdaten weiter verringert werden. Zur Vereinfachung wurde diese hier vernachlässigt. Prinzipiell sollte die Kovarianz bei multivariaten System jedoch berücksichtigt werden und führt i.d.R. zu einer höheren Parametersignifikanz.

Die Gleichgewichtslage der RWGS ist bei der kinetischen Analyse der CO₂-FTS problematisch, da ein Teil der Reaktion eher thermodynamisch, als kinetisch bestimmt ist. Dies kann zu einer Verzerrung der Parameterschätzwerte, insbesondere der Aktivierungsenergien, führen, was vermutlich die stark abweichenden Werte zwischen verschiedenen Studien erklärt. Solange das entwickelte kinetische Modell jedoch ausschließlich innerhalb des validierten Parameterbereichs angewandt wird, sollte es für die Auslegung von technischen Reaktoren geeignet sein.

Das darauf aufbauende detaillierte Kinetikmodell erlaubt eine verlässliche Abschätzung des Eduktverbrauchs, der Kohlenwasserstoffverteilung sowie der einzelnen Kohlenwasserstofffraktionen (1-Alkene und n-Alkane) bis C₁₂. Dies allerdings ausdrücklich nur innerhalb des validierten Parameterbereichs ($T = 280\text{--}320\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 2\text{--}4$, $\text{GHSV} = 900\text{--}120\,000\text{ mL}_\text{N}\text{ h}^{-1}\text{ g}^{-1}$ und $p = 10\text{ bar}$). Eine Extrapolation des Modells kann aufgrund der Komplexität zu unvorhersehbaren Ergebnissen führen und sollte vermieden werden. Die Ergebnisse haben verschiedene Ansatzpunkte für Verbesserungen des Modells aufgezeigt:

1. Das Lösen des zu Grunde liegenden impliziten Gleichungssystem ist numerisch sehr aufwendig. Eine enorme Vereinfachung könnte durch die Überführung in explizite LHHW-Ausdrücke erreicht werden, wie es beispielsweise bereits Zhou et al. [192] für ein detailliertes Kinetikmodell der konventionellen FTS erfolgreich demonstriert hat. Dies würde zusätzlich die Reduktion der Parameteranzahl, sowie die getrennte Modellierung der RWGS- und FTS-Oberflächenplätze ermöglichen.

2. Die Temperaturabhängigkeit der Kettenabbruchsreaktionen ist durch den eingeführten empirischen Dämpfungsfaktor an die Oberflächenbelegung mit Hydroxyl-Spezies gekoppelt. Diese Abhängigkeit ist nicht wünschenswert und sollte überarbeitet werden.
3. Der Einfluss des Absolutdrucks sollte bei der Modellbildung berücksichtigt werden. Das entwickelte Modell kann nur für 10 bar sinnvolle Ergebnisse liefern.
4. Oxygenate, insbesondere C₂- und C₃-Oxygenate, stellen einen signifikanten Teil des Produktspektrums dar (vgl. Kapitel 7) und sollten im Modell berücksichtigt werden. Hierfür sind allerdings umfangreiche Änderungen der online-GC-Analytik erforderlich, um diese bei Versuchen in der Laboranlage verlässlich quantifizieren zu können.

Die Produktverteilung variierte innerhalb der untersuchten Bedingungen vergleichsweise wenig. Es ist bekannt, dass das Produktspektrum von eisenbasierten FTS-Katalysatoren von Änderungen der Prozessbedingungen nur moderat beeinflusst wird [177, 231]. Unter Berücksichtigung des vorgelagerten RWGS-Gleichgewichts sind die hier beobachteten Trends plausibel und in guter Übereinstimmung mit Literaturergebnissen der konventionellen FTS an Fe-basierten Katalysatoren [230, 231]. Aufgrund der geringen Abhängigkeit der Produktverteilung von den Betriebsbedingungen sollte die Notwendigkeit einer detaillierten kinetischen Modellierung in Frage gestellt werden. In einer Prozesssimulation wäre ein einfaches und verlässliches global-kinetisches Modell deutlich einfacher zu implementieren. Die Produktverteilung könnte dann mit einer experimentell ermittelten Verteilung vorgegeben werden und würde nicht in jedem Schritt aufwendig berechnet werden.

Aus praktischer Sicht wird deshalb die Verwendung des global-kinetischen Modells mit getrennter Berücksichtigung der Produktverteilung empfohlen. Aus akademischer Sicht sind detaillierte Kinetikmodelle, die den kompletten Reaktionsablauf konsistent abbilden können, jedoch äußerst erstrebenswert und ermöglichen ein besseres Verständnis des Reaktionssystems. Die Anwendbarkeit des detaillierten Modells wird in Kapitel 7 anhand der Kreislaufexperimente demonstriert.

6 Skalierungseffekte auf Katalysatorebene

In Kapitel 5 wurden ausschließlich Ergebnisse eines pulverförmigen Katalysators (Partikelgröße: 100–200 μm , Fe-K/ γ - Al_2O_3 -I) gezeigt. Für den nächsten Skalierungsschritt war es notwendig die Partikelgröße des verwendeten Katalysators zu erhöhen. In industriellen Festbettreaktoren kommen i.d.R. Katalysatorpartikel mit einem Durchmesser von wenigen Millimetern zum Einsatz, um den Druckverlust gering zu halten. Entsprechend Kapitel 4 wurden deshalb statt des zuvor verwendeten pulverförmigen Trägermaterials Extrudate mit einem Durchmesser von 1,5 mm imprägniert (Fe-K/ γ - Al_2O_3 -II).

6.1 Experimente

Um zu untersuchen, ob sich die geänderte Katalysatorpräparation auf die Aktivität, Stabilität oder Selektivität des Katalysators auswirkt, wurde zunächst der 300 h Langzeittest mit der Standardpartikelgröße 100–200 μm aus Abschnitt 5.2 wiederholt. Anschließend wurde mit verschiedenen Partikelgrößenfraktionen in einem 50 h Versuch untersucht, ob es bei größeren Partikeln zu einer Beeinflussung des Katalysatorverhaltens durch Transporteinflüsse kommt. Der Hintergrund der Untersuchungen zur Partikelgrößenvariation war die Frage, ob es im Katalysator zu einer inneren Stofftransportlimitierung kommen kann, da das auch bei der konventionellen FTS in Festbettreaktoren ein Problem darstellt. Eine innere Stofftransportlimitierung führt zu einer geringen Katalysatorausnutzung und kann auch zu einer Selektivitätsverschiebung führen [232, 233].

Die untersuchten Bedingungen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Für die Versuche wurden die Extrudate gemörsert und in die entsprechende Fraktion gesiebt. Bei den Versuchen zur Partikelgrößenvariation wurde in der Laboranlage der Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 10,9 mm verwendet, um Randgängigkeit zu vermeiden. Aufgrund der Rohrdimensionen konnten jedoch nicht die unzerkleinerten Extrudate getestet werden. Dabei hätte es zu Verteilungseffekten kommen können, die die Ergebnisse verfälscht hätten. Die Versuchsbedingungen wurden so gewählt, dass eine innere Stofftransportlimitierung möglichst sichtbar wird (sofern sie auftritt) und nicht durch andere Transporteffekte überlagert wird:

1. Es wurde die obere Grenze des untersuchten Temperaturbereichs (320 °C) gewählt, um am oberen Ende der Reaktionsraten zu sein.
2. Es wurde eine mittlere Verweilzeit gewählt ($GHSV = 14\,400 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$, $X_{\text{CO}_2} \approx 30\%$), bei der die Umsatz/Verweilzeit-Kurve eine hohe Steigung aufweist, d.h. hohe Reaktionsraten auftreten und gleichzeitig der thermodynamische Zustand der RWGS nicht limitierend wirkt.
3. Die Anströmgeschwindigkeit wurde über die $GHSV$ ebenfalls hoch gewählt, um äußere Transportlimitierungen sicher zu vermeiden.

Tabelle 6.1: Bedingungen für die Langzeittests und Versuche zur Partikelgrößenvariation[†]

Katalysator	$M_{\text{Kat}} / \text{g}$	$M_{\text{SiC}} / \text{g}$	Siebfraktion/ μm	$T / ^\circ\text{C}$	$GHSV / \text{mL}_\text{N} \text{h}^{-1} \text{g}^{-1}$	TOS / h
Fe-K/ γ - Al_2O_3 -I	2	2	100–200	300	1800	300
Fe-K/ γ - Al_2O_3 -II	2	2	100–200	300	1800	300
Fe-K/ γ - Al_2O_3 -II	1	12	50–100	320	14400	50
Fe-K/ γ - Al_2O_3 -II	1	12	100–200	320	14400	50
Fe-K/ γ - Al_2O_3 -II	1	12	300–400	320	14400	50
Fe-K/ γ - Al_2O_3 -II	1	12	500–1000	320	14400	50

[†] Alle Experimente wurden bei $p = 10 \text{ bar}$ und $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ durchgeführt

4. Durch die 1:12-Verdünnung (massenbezogen) mit SiC-Partikeln (200-300 μm) wurde Isothermie im Festbett (maximal $\pm 1^\circ\text{C}$ in axialer und radialer Richtung) gewährleistet.
5. Die Durchströmung des Festbetts wurde aufgrund der hohen Verdünnung durch das SiC bestimmt. Axiale und radiale Dispersion waren dadurch entsprechend der Bodenstein-Zahl (>100) und Durchmesserhältnisse (>8) vernachlässigbar.

Bei der Versuchsauswertung wurde nur die Gasphasenanalyse berücksichtigt, die für die folgenden Interpretationen ausreichend ist.

6.2 Modellierung

Zum besseren Verständnis der Transporteinflüsse wurden zusätzlich die Konzentrations- und Temperaturverläufe in einem Katalysatorpartikel modelliert. Hierbei wurde angenommen, dass in den Poren des Katalysators nur diffusiver und kein konvektiver Stofftransport stattfindet. Dies ist für mesoporöse Katalysatoren, wie auch hier untersucht, i.d.R. eine gerechtfertigte Annahme [234]. Unter der Annahme von Pseudohomogenität reduzieren sich die Bilanzgleichungen dann auf eine Stoffbilanz für jede Komponente i und eine Wärmebilanz. Es gilt dann für ein kugelförmiges Partikel mit Radius r [224]:

$$\frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{\text{eff},i} r^2 \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial r} \right) + \rho_{\text{Kat}} \sum_j v_{i,j} r_j \quad (6.1)$$

$$\rho_{\text{eff}} c_{p,\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_{\text{eff}} r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \rho_{\text{Kat}} \sum_j \Delta \tilde{h}_{R,j} r_j \quad (6.2)$$

Hierbei ist das Produkt aus ρ_{eff} und $c_{p,\text{eff}}$ die effektive volumetrische Wärmekapazität des Systems Katalysator/Gas. $D_{\text{eff},i}$ ist der effektive Diffusionskoeffizient von Komponente i in den Katalysatorporen und λ_{eff} die effektive Wärmeleitfähigkeit des Systems Katalysator/Gas. Zur Berechnung der Reaktionsraten r_j wurde das global-kinetische Modell aus Kapitel 5 verwendet. Dabei wurde die C_4 -Spezies für die Berechnung der thermophysikalischen Daten als n-Butan angenommen. Für die Stoffdaten galt: $\rho_{\text{Kat}} = 1221 \text{ kg m}^{-3}$ und $\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{Kat}} = 0,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (s. Anhang Seite 186). Für ρ_{eff} und $c_{p,\text{eff}}$ konnten

beliebige Werte eingesetzt werden, da instationäre Lösungen des Gleichungssystems nicht betrachtet wurden. Das mögliche Vorhandensein einer flüssigen Phase in den Katalysatorporen wurde hier nicht berücksichtigt. Die Analyse des Porenfüllgrads von Katalysatorpartikeln bei der Co-katalysierten LTFTS ist Gegenstand der aktuellen Forschung. Laut Pöhlmann [235] liegen selbst bei der LTFTS nur teilgefüllte Poren vor, die laut Modellrechnungen bei 260 °C nur zu ca. 40% mit flüssigen Kohlenwasserstoffen gefüllt sind. Aufgrund des kurzkettigeren Produkts und der deutlich höheren Temperaturen dieser Arbeit erscheint es deshalb gerechtfertigt die Flüssigphase in den Katalysatorporen zu vernachlässigen.

Die Abschätzung der Diffusionskoeffizienten erfolgte mit dem Wilke-Bosanquet-Modell [234, 236]. Hierbei werden die binären Diffusionskoeffizienten zunächst über die Fuller-Gleichung (Gleichung A.15) bestimmt, mit denen dann nach der Gleichung von Fairbanks und Wilke (Gleichung A.16) Gemischdiffusionskoeffizienten berechnet werden können. Die effektiven Diffusionskoeffizienten ergeben sich dann unter Berücksichtigung von Knudsen-Diffusion und der Katalysatorgeometrie mit der Bosanquet-Gleichung (Gleichung A.17). Für qualitative Modellierungen wird das Wilke-Bosanquet als ausreichend genau bewertet [234]. Exakte Konzentrationen können allerdings damit nicht berechnet werden, da das Modell die Massenerhaltung nicht berücksichtigt. Für exakte Modellierungen müssten die deutlich komplexeren Stefan-Maxwell-Gleichungen oder das *dusty gas* Modell angewandt werden [234].

Für das Lösen des partiellen Differentialgleichungssystems wurde der Solver *pdepe*[†] in MATLAB verwendet. In dieser Arbeit waren nur stationäre Lösungen des Gleichungssystems von Interesse. Es hat sich jedoch als numerisch stabiler erwiesen das System instationär bis zur Konvergenz zu modellieren. Die Wärme- und Stoffübertragung in der Grenzschicht um ein Katalysatorpartikel wurde nach dem Filmmodell über eine Korrelation von Gunn [237] berechnet (s. Seite 180). Es galten somit die folgenden Anfangs- und Randbedingungen für das System:

$$\tilde{c}_i(r, t = 0) = \tilde{c}_{\text{bulk},i} \quad - D_{\text{eff},i} \left. \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial r} \right|_{r=R} = \beta_i (\tilde{c}_i - \tilde{c}_{\text{bulk},i}) \quad \left. \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (6.3)$$

$$T(r, t = 0) = T_{\text{bulk}} \quad - \lambda_{\text{eff}} \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} = \alpha (T - T_{\text{bulk}}) \quad \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (6.4)$$

Hierbei ist β_i der Stoffübergangskoeffizient von der Gasphase zur Katalysatoroberfläche von Komponente i und α der analoge Wärmeübergangskoeffizient. In Tabelle 6.2 sind die Systemparameter, Katalysatoreigenschaften und Stoffdaten beispielhaft für die Simulation eines kreisförmigen Partikels mit 200 μm Durchmesser am Reaktoreintritt gegeben.

[†]Solver zur Lösung von eindimensionalen parabolischen und elliptischen partiellen Differentialgleichungssystemen

Tabelle 6.2: Übersicht der Simulationsparameter der Partikelsimulation am Reaktoreintritt für ein kreisrundes Partikel mit 200 μm Durchmesser (alle Werte wurden für $p = 10 \text{ bar}$, $T = 593,15 \text{ K}$ und die Gasphasenzusammensetzung am Reaktoreintritt berechnet)

Reaktionsbedingungen			Reaktionszone (Ringspalt)		
T	K	593,15	d_a	mm	10,9
p	bar	10	d_i	mm	3,2
H_2/CO_2	mol mol^{-1}	3	ϵ_{Bett}	-	0,4
$GHSV$	$\text{mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$	14400	u_L	m s^{-1}	0,01
Katalysatoreigenschaften			Gaseigenschaften		
d_p	μm	200	η_{gem}	Pa s	$2,52 \cdot 10^{-5}$
ρ_{Kat}	kg m^{-3}	1221	ρ_{gem}	kg m^{-3}	2,53
λ_{Kat}	$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	0,3	λ_{gem}	$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	0,197
d_{Pore}	nm	14	$c_{p,\text{gem}}$	$\text{J kg}^{-1} \text{ K}$	2692
ϵ_{Kat}	-	0,704	ν_{gem}	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	$9,95 \cdot 10^{-6}$
τ_{Kat}	-	3			
Reaktionsdaten			Transportparameter		
$\Delta \tilde{h}_{\text{R,RWGS}}$	kJ mol^{-1}	39	α	$\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$	5214
$\Delta \tilde{h}_{\text{R,FTS}}$	kJ mol^{-1}	-171	β	m s^{-1}	0,607
			$D_{\text{eff,CO}_2}^\dagger$	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	$5,23 \cdot 10^{-7}$
			$D_{\text{eff,H}_2}^\dagger$	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	$1,79 \cdot 10^{-6}$
			λ_{eff}	$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	0,3

[†]Die effektiven Diffusionskoeffizienten wurden in der Simulation in Abhängigkeit der lokalen Zusammensetzung berechnet

6.3 Ergebnisse und Diskussion

6.3.1 Einfluss der Katalysatorpräparation und Langzeittests

Die Ergebnisse der Langzeittests von Fe-K/ γ -Al₂O₃-I und Fe-K/ γ -Al₂O₃-II sind in Abbildung 6.1 graphisch und in Tabelle 6.3 als Zahlenwerte gegeben. Die Ergebnisse zeigen eine etwas höhere Aktivität und höhere Selektivität zu langkettigen Kohlenwasserstoffen für Fe-K/ γ -Al₂O₃-II. Dies ist vermutlich auf die höhere Metallbeladung von Fe-K/ γ -Al₂O₃-II zurückzuführen (s. Tabelle 4.1). Die Beladung von Fe-K/ γ -Al₂O₃-I (mittels Porenvolumenimprägnierung präpariert) konnte genau kontrolliert werden und war nahe der angestrebten Beladung (15 Gew.-% Fe und 5,25 Gew.-% K). Die Nassimprägnierung von Fe-K/ γ -Al₂O₃-II führte zu einer höheren Beladung, die vermutlich die höhere katalytische Aktivität verursacht hat. Basierend auf dem global-kinetischen Modell aus Kapitel 5 war die Aktivität von Fe-K/ γ -Al₂O₃-II gegenüber Fe-K/ γ -Al₂O₃-I ca. 20% höher.

Qualitativ verhielten sich jedoch beide Katalysatoren nahezu identisch und es wurden keine signifikanten Unterschiede in der Produktzusammensetzung festgestellt. Die Stabilität schien ebenfalls ähnlich zu sein: die durchschnittlichen Raten der Aktivitätsabnahme (Abnahme von X_{CO_2} in abs.-% pro Tag) waren 0,2 für Fe-K/ γ -Al₂O₃-I und 0,3 für Fe-K/ γ -Al₂O₃-II. Es erscheint deshalb gerechtfertigt die Modelle, die für Fe-K/ γ -Al₂O₃-I entwickelt wurden, auch für Fe-K/ γ -Al₂O₃-II anzuwenden. Um die unterschiedliche Aktivität der beiden Katalysatoren zu berücksichtigen, wurde in den Simulationen in Kapitel 7 für Fe-K/ γ -Al₂O₃-II die Katalysatormasse um 20% erhöht.

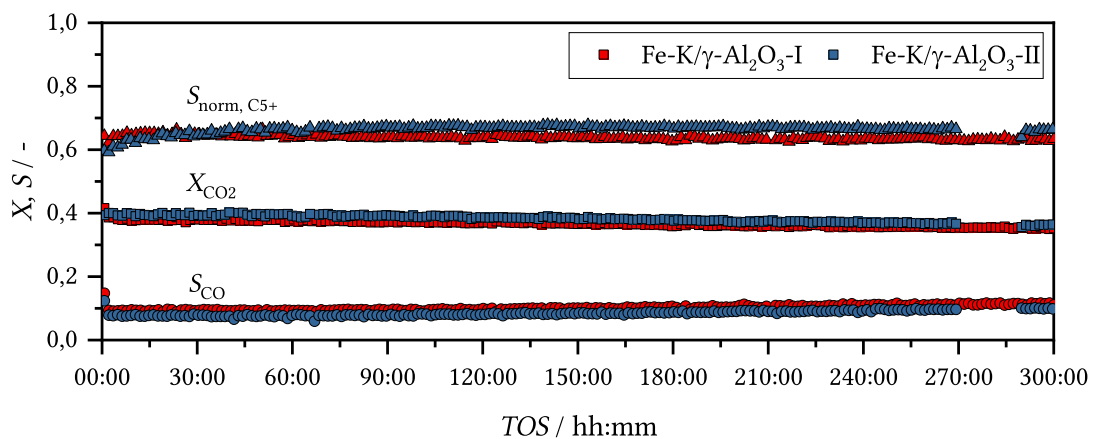


Abbildung 6.1: Entwicklung des CO₂-Umsatzes (X_{CO_2}), der CO-Selektivität (S_{CO}) und der CO-korrigierten Selektivität zu C₅₊ ($S_{\text{norm,C5+}}$) über die Versuchslaufzeit (TOS) für Fe-K/ γ -Al₂O₃-I und Fe-K/ γ -Al₂O₃-II. Bedingungen: $T = 300\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$, $H_2/\text{CO}_2 = 3$, $GHSV = 1800\text{ mL}_N\text{ h}^{-1}\text{ g}^{-1}$, Partikelfraktion: 100–200 μm . Die Lücke in den Daten von Fe-K/ γ -Al₂O₃-II wurde durch einen Fehler der Analytiksoftware verursacht. Die Versuchsanlage lief in diesem Zeitraum ohne Unterbrechung weiter.

Tabelle 6.3: Ergebnisse der Langzeitexperimente[†] von Fe-K/ γ -Al₂O₃-I und Fe-K/ γ -Al₂O₃-II

Katalysator	TOS / h	X _{CO₂} / %	S _{CO} / %	S _{norm,CH₄} / %	S _{norm,C₅₊} [‡] / %
Fe-K/ γ -Al ₂ O ₃ -I	100	36,8	9,4	9,5	63,3
	200	35,7	10,6	9,4	62,8
	300	34,7	11,8	9,5	62,3
Fe-K/ γ -Al ₂ O ₃ -II	100	39,0	8,1	8,1	67,1
	200	37,3	9,1	8,1	66,7
	300	36,3	10,1	8,1	66,3

[†]Bedingungen: $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 10\text{ bar}$, $GHSV = 1800\text{ mL}_N\text{ h}^{-1}\text{ g}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$,
Siebfraktion: 100–200 μm

[‡]Aus Gasphasenanalyse berechnet ($S_{\text{norm,C}_{5+}} = 1 - S_{\text{norm,C}_{1-4}}$)

6.3.2 Partikelgrößenvariation

Die experimentellen Ergebnisse der Partikelgrößenvariation von Fe-K/ γ -Al₂O₃-II sind in Tabelle 6.4 zusammengefasst. Der CO₂-Umsatz wurde durch die Partikelgröße nicht beeinflusst und lag bei allen Versuchen bei ca. 30%. Leichte Trends konnten für H₂ (Abnahme) und CO (Zunahme) beobachtet werden. Die Aussagekraft ist in Hinblick auf die Messgenauigkeit allerdings eher gering. Für CH₄ hingegen, das mit sehr hoher Genauigkeit mittels FID gemessen wurde, konnte ein Anstieg der Selektivität mit steigender Partikelgröße beobachtet werden. Dieser ging mit einem leichten Absinken der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen ($\alpha_{\text{C}_3-\text{C}_8}$) einher.

Eine mögliche Erklärung ist eine innere Stofftransportlimitierung für CO₂ und/oder CO. Die Diffusivität dieser Gase ist erheblich geringer als für H₂. Dadurch kann es im Inneren des Katalysators zu einem höheren H₂/CO₂- bzw. H₂/CO-Verhältnis kommen als in der Gasphase [233]. In Abschnitt 5.4.2 wurde bereits gezeigt, dass ein höheres H₂/CO₂-Verhältnis zu einem kurzkettigeren Produkt führt. Dies könnte dementsprechend auch den hier beobachteten Trend für größere Partikel erklären. Innere Stofftransportlimitierung wurde auch von Kim et al. [90] unter ähnlichen Bedingungen für Extrudate mit einem Durchmesser $\leq 2,5\text{ mm}$ eines Fe-K/ γ -Al₂O₃-Katalysators berichtet. Denkbar wäre aber auch eine innere oder äußere Wärmetransportlimitierung, die zu einer lokalen Überhitzung und einem dadurch kurzkettigeren Produkt führt. Zur besseren Einordnung der experimentellen Ergebnisse bietet sich die Analyse der modellierten Verläufe der Temperatur und Konzentrationen an.

Tabelle 6.4: Ergebnisse der Experimente[†] zur Partikelgrößenvariation

Siebfraktion / μm	X _{CO₂} / %	X _{H₂} / %	S _{CO} / %	S _{norm,CH₄} / %	$\alpha_{\text{C}_3-\text{C}_8}$ / -
50–100	30,0	23,6	32,2	9,4	0,72
100–200	29,8	23,3	32,2	9,9	0,72
300–400	29,1	22,8	34,3	11,9	0,70
500–1000	29,9	22,5	34,4	12,0	0,69

[†]Bedingungen: $T = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 10\text{ bar}$, $GHSV = 14\ 400\text{ mL}_N\text{ h}^{-1}\text{ g}^{-1}$,
 $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, TOS = 50 h, Katalysator: Fe-K/ γ -Al₂O₃-II

In Abbildung 6.2 sind modellierte Konzentrations- und Temperaturprofile für ein Katalysatorpartikel am Reaktoreintritt abgebildet. Die Simulationen wurden für verschiedene Partikelradien unter der Annahme von Kugelsymmetrie durchgeführt. Am Reaktoreintritt kommt es dem Modell nach mit wachsender Partikelgröße bereits bei einem Radius von ca. 150 μm zu einer inneren Stofftransportlimitierung für CO_2 (linker Graph, Unterschreiten von 95% der Gasphasenkonzentration). Für H_2 (mittlerer Graph) ist selbst bei einem Radius von 1000 μm aufgrund der höheren Diffusivität keine Limitierung zu erwarten. Eine äußere Wärme- oder Stofftransportlimitierung ist dem Modell nach unter den untersuchten Bedingungen unwahrscheinlich. Aufgrund der dominierenden endothermen RWGS zu Beginn der Reaktion kommt es zu einer leichten Abkühlung des Katalysators von bis zu ca. 1 K (rechter Graph). Im Partikelinneren kann es bei großen Partikeln auch zu einem Temperaturanstieg aufgrund der einsetzenden FT-Reaktion kommen, der bei einem Radius von 1000 μm zu erkennen ist.

Die Simulationen unterstützen die These, dass es bei größeren Partikeln aufgrund einer inneren Stofftransportlimitierung von CO_2 zu einem höheren H_2/CO_2 -Verhältnis im Inneren kommt, was die experimentell beobachteten Trends erklären könnte. Aufgrund der starken Produktinhibierung und dadurch fallenden Reaktionsraten nimmt diese Limitierung jedoch mit steigendem Umsatz rasch ab, was in Abbildung 6.3 zu erkennen ist. Hier sind modellierte Konzentrations- und Temperaturverläufe bei einer Gasphasenzusammensetzung abgebildet, die einem integralen CO_2 -Reaktorumsatz von 20% entspricht. Bei einem Umsatz von 20% liegt für einen Partikelradius von 500 μm (obere Grenze der experimentell untersuchten Fraktionen) dem Modell nach für CO_2 keine Stofftransportlimitierung mehr vor. Ebenso ist nicht mit einem deutlichen Gradienten der CO -Konzentration über den Partikelradius zu rechnen. Für den angenommenen Konzentrationsfall kommt es aufgrund der RWGS-Gleichgewichtslage noch zu einem Anstieg der CO -Konzentration im Partikel. Aufgrund der nun dominierenden FTS kommt es zu einer Erwärmung des Partikels gegenüber der Gasphase. Für einen Partikelradius von 500 μm ist jedoch mit einer Erwärmung < 1 K zu rechnen, die zu keiner messbaren Selektivitätsverschiebung führen sollte.

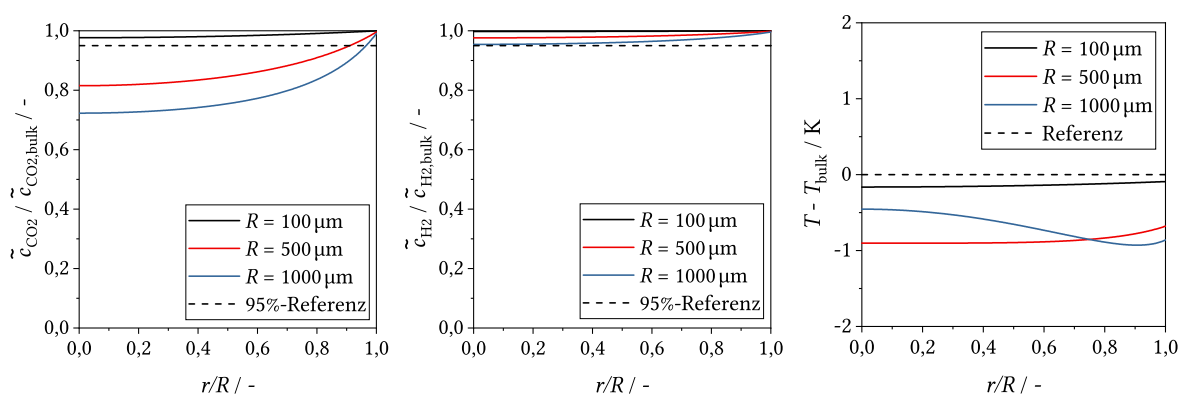


Abbildung 6.2: Modellierte Konzentrations- (CO_2 und H_2) und Temperaturverläufe für verschiedene Radien von kreisrunden Katalysatorpartikeln am Reaktoreintritt. Bedingungen s. Tabelle 6.2.

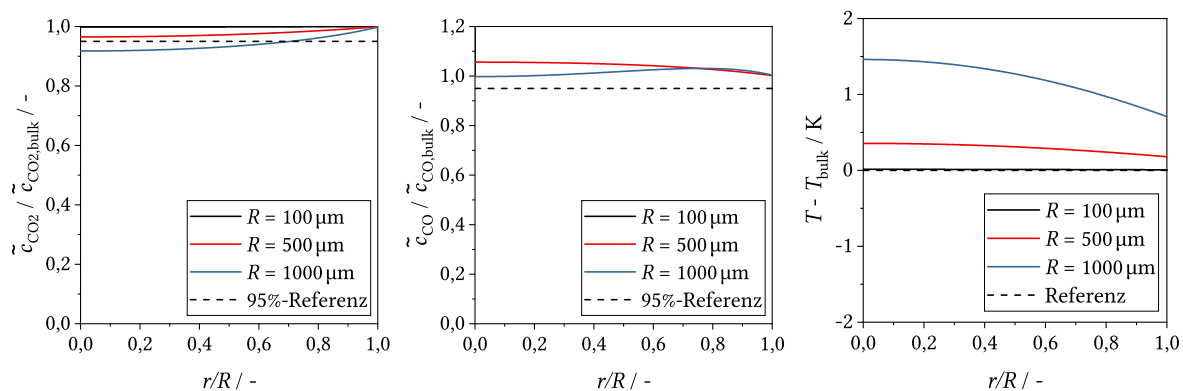


Abbildung 6.3: Modellerte Konzentrations- (CO_2 und CO) und Temperaturverläufe für verschiedene Radien von kreisrunden Katalysatorpartikeln bei einem CO_2 -Umsatz von 20% ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2\text{O}/\text{C}_4\text{H}_8 = 20,5/69,0/3,8/6,5/0,3$ (molar)). Bedingungen s. Tabelle 6.2.

Der Einfluss der Stofftransportlimitierung scheint unter den experimentell untersuchten Bedingungen gering zu sein, da es zu keiner Beeinflussung der Eduktumsätze kam. Für geringe Umsätze sollte aber beachtet werden, dass die Reaktion noch durch die RWGS dominiert wird, die eher thermodynamisch als kinetisch bestimmt ist. Eine Transportlimitierung von CO_2 am Eintritt könnte deshalb im Reaktionsverlauf teilweise "aufgeholt" werden und im Experiment für den CO_2 -Umsatz kaum sichtbar sein. Effektiv würde es hauptsächlich einen Einfluss auf die langsamere FTS haben. Dies würde sich, bezogen auf die Edukte, in einem geringen H_2 -Umsatz und einer höheren CO -Selektivität ausdrücken, was in den experimentellen Trends zumindest angedeutet wird. Gravierender ist hingegen die Selektivitätsverschiebung zu kürzeren Kohlenwasserstoffen, die nicht umkehrbar ist. Insbesondere Methan ist ein unerwünschtes Nebenprodukt, das minimiert werden sollte. Eine Stofftransportlimitierung sollte deshalb durch ein geeignetes Katalysatordesign möglichst vermieden werden.

6.4 Schlussfolgerungen

Durch die Modifikation der Katalysatorpräparation von einer Porenvolumenimprägnierung zu einer Nassimprägnierung konnte eine homogene Beschichtung der verwendeten γ - Al_2O_3 -Formkörper erreicht werden. Des Weiteren konnte dadurch eine verbesserte Katalysatorperformance hinsichtlich Aktivität und Selektivität erzielt werden. Die erreichte normierte Methanselektivität von nur 8% (s. Tabelle 6.3) ist ein gutes Ergebnis in Anbetracht der Tatsache, dass es sich um ein sehr einfaches Katalysatorsystem handelt. Bei einer weiteren Optimierung der Zusammensetzung und Präparation sollten noch niedrigere Selektivitäten möglich sein, was für eine tatsächliche industrielle Anwendung eine hohe Relevanz hat.

Analog zur konventionellen FTS muss bei der CO_2 -FTS bei der Verwendung von Katalysatorformkörpern das Auftreten von Stofftransportlimitierungen berücksichtigt werden. Da die Diffusivität von H_2 höher ist als die von CO_2 , kann es zur Ausbildung eines Gradienten des H_2/CO_2 -Verhältnisses über den Katalysatorquerschnitt kommen. Dies führt wiederum zu einer Selektivitätsverschiebung zu kürzeren Kohlenwasserstoffen, die insbesondere in Bezug auf Methan nicht gewünscht ist. Dieser Effekt wurde in dieser Arbeit bereits bei Katalysatorpartikeln mit einem Durchmesser <1 mm beobachtet.

Für eine technische Realisierung der CO_2 -FTS in Festbettreaktoren müsste das Katalysatordesign bei größeren Partikeln angepasst werden, um eine Transportlimitierung für CO_2 zu vermeiden. Verschiedene Ansätze wären hierbei denkbar: Schalenkontakte, eine geringere Beladung mit Aktivmaterial oder auch ein anderes Trägermaterial mit größeren Porenradien. Bei der Formgestaltung des Kontakts sollten bei starker Vergrößerung zudem Strömungsporen vorgesehen werden (z.B. Hohlzylinder), um die Diffusionswege der Reaktanden gering zu halten. Insgesamt ist eine Stofftransportlimitierung von CO_2 eine technisch lösbare Herausforderung, die kein grundsätzliches Problem für eine weitere Skalierung des Verfahrens darstellen sollte.

7 Einfluss von Kreislaufbetrieb

In Kapitel 5 wurde bereits gezeigt, dass der Umsatz pro Reaktordurchgang aufgrund von Produktinhibierung durch Wasser, aber auch starker Deaktivierung[†], begrenzt ist. Zum Erreichen von hohen Eduktumsätzen ist ein erneuter Kontakt der nicht abreagierten Edukte nach Wasserabtrennung deshalb unerlässlich. Hierfür bietet sich ein Kreislaufreaktorconcept an. Bei Kreislaufbetrieb werden jedoch nicht nur Edukte zurückgeführt, sondern auch unter den Kondensationsbedingungen gasförmige Kohlenwasserstoffe. Diese führen nicht nur zu einer Verdünnung, sondern können auch sekundäre Reaktionen eingehen, die wiederum die Produktverteilung beeinflussen. Zudem könnte es unter Kreislaufbedingungen zu einer beschleunigten Katalysatordeaktivierung kommen. Zur Untersuchung dieser Effekte wurden deshalb Versuche unter Kreislaufbedingungen in der in Kapitel 4 vorgestellten zweiten Versuchsanlage durchgeführt. Die Experimente wurden von Modellierungen begleitet, um zu untersuchen, ob die zuvor entwickelten Kinetikmodelle auch unter anwendungsnahen Bedingungen gültig sind.

7.1 Experimente

Eine Übersicht über die durchgeführten Kreislaufexperimente ist in Tabelle 7.1 gegeben. Bei den Versuchen wurde die Partikelfraktion 500–1000 μm von Fe-K/ γ -Al₂O₃-II eingesetzt. Es muss beachtet werden, dass die angegebene *GHSV* immer auf den frisch zugeführten Volumenstrom bezogen ist. Der frische Volumenstrom wurde innerhalb einer Messreihe nicht angepasst. Dementsprechend sank die Verweilzeit pro Reaktordurchgang mit steigendem Kreislaufverhältnis. Das H₂/CO₂-Verhältnis des Feeds, der Absolutdruck, sowie die äußere Reaktorwandtemperatur T_W wurden bei den Versuchen konstant gehalten. Innerhalb einer Messreihe wurde bei konstanter *GHSV* das Kreislaufverhältnis schrittweise erhöht. Hierbei kam es beim jeweils höchsten angegebenen Kreislaufverhältnis zu einer deutlichen, unter Reaktionsbedingungen irreversiblen Katalysatordeaktivierung[‡], die das Ende einer Messreihe bedeutete. Aufgrund der starken Deaktivierung werden die Ergebnisse dieser Bedingungen bei der Diskussion der

[†]Für den hier untersuchten Katalysator ab ca. 40% CO₂-Umsatz bei H₂/CO₂=3

[‡]Beim Zurückschalten auf vorher untersuchte Bedingungen wurde ein geringerer Umsatz beobachtet

Tabelle 7.1: Übersicht der Kreislaufexperimente[§]

Messreihe	<i>GHSV</i> / mL _N h ⁻¹ g ⁻¹	M_{cat} / g	M_{SiC} / g	<i>R</i> / -
0	1800, 3600, 7200	10	90	0
1	1800	20	64	1,2,4,8
2	3600	10	90	1,2,4,8
3	7200	10	90	1,2,4

[§]Katalysator: Fe-K/ γ -Al₂O₃-II (500–1000 μm), $p = 10$ bar, $T_W = 300$ °C, H₂/CO₂ = 3

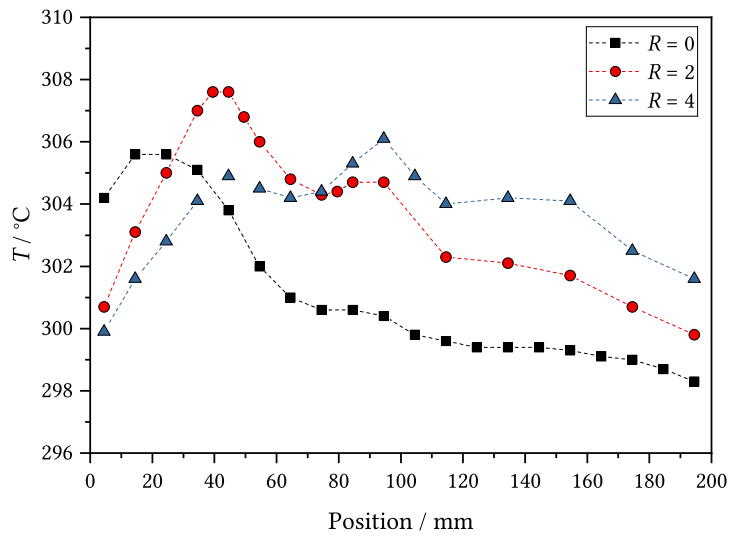


Abbildung 7.1: Temperaturprofile entlang des Katalysatorbetts (zentral gemessen) für verschiedene Kreislaufverhältnisse bei $GHSV = 1800 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Bedingungen: $T_W = 300 \text{ °C}$, $p = 10 \text{ bar}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, $R = 0-4$, Katalysator: 20 g Fe-K/ γ - Al_2O_3 -II (500–1000 μm), Verdünnung: 64 g SiC (1:3,2).

Produktselektivitäten nicht betrachtet. Die Referenzversuche für einen Betrieb ohne Kreislauf wurden aus organisatorischen Gründen in einer separaten Messreihe durchgeführt (Messreihe 0).

Die Größe des Reaktors erlaubte keinen isothermen Betrieb, trotz starker Verdünnung des Festbetts mit SiC. Die Temperaturprofile für die Versuche mit den ausgeprägtesten Gradienten ($GHSV = 1800 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$, Messreihe 1) sind in Abbildung 7.1 gezeigt[†]. Die Temperaturprofile der anderen Experimente waren flacher, da nur 10 g Katalysator (s. Tabelle 7.1), genutzt wurden. Die erhöhte Katalysatormasse bei Messreihe 1 war notwendig, um ausreichend hohe Probenmengen (Öl und Wachs) für die Produktanalyse zu erzeugen. Dadurch konnte die Unsicherheit der Quantifizierung bei der Probennahme reduziert werden. Die Kohlenstoffbilanz war in allen Versuchen zu 96 bis 99% erfüllt (s. Tabelle 7.2).

Tabelle 7.2: Kohlenstoffbilanzen der Kreislaufexperimente

$GHSV / \text{mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$	$R = 0$	$R = 1$	$R = 2$	$R = 4$
1800	97.6%	96.2% [†]	97.4%	97.2%
3600	99.0%	98.8%	96.6%	96.4%
7200	97.8%	96.6%	97.5%	

[†]Teile der Flüssigphase wurden verschüttet, nur die Ergebnisse der Gasphasenanalyse wurden berücksichtigt

[†]Das Temperaturprofil bei $R = 0$ stammt vom Anfahrpunkt aus Messreihe 1, s. auch Abbildung 7.3

7.2 Modellierung

Für die Modellierung wurde die Kreislaufanlage mit einem stationären Prozessmodell in MATLAB entsprechend Abbildung 7.2 abstrahiert. Im Modell wurden nur Stoff- bzw. Massenströme berechnet. Die Temperaturen der drei bilanzierten Apparate (Reaktor, Heißabscheider und Kaltabscheider) wurden als konstant angenommen und in der Simulation vorgegeben. Die Lösung des Modells erfolgte mit einem iterativen Ansatz: Beginnend mit der Frischfeedzusammensetzung wurde die Zusammensetzung des Recycles in jedem Schleifendurchlauf bis zur Konvergenz neu berechnet. Die Details der Simulation werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

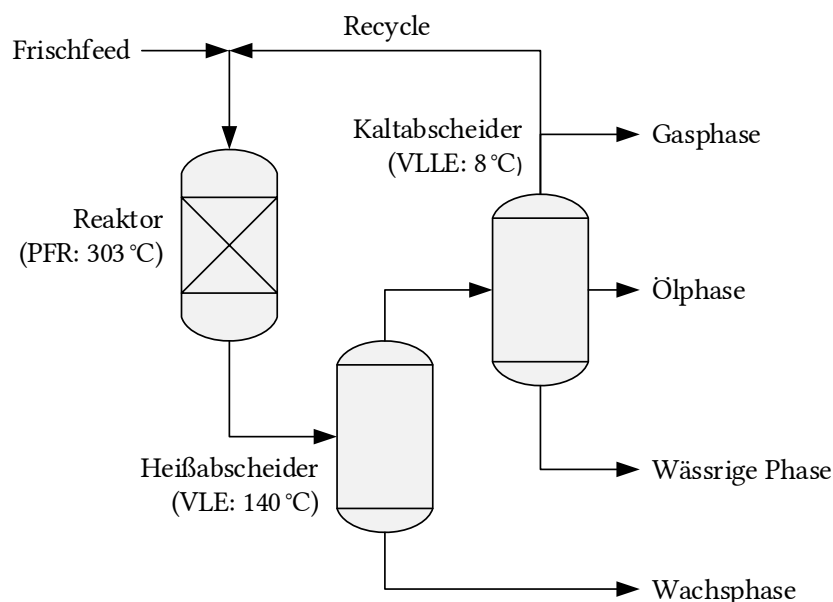


Abbildung 7.2: Schematische Abbildung des in MATLAB implementierten stationären Prozessmodells zur Beschreibung der Kreislaufanlage.

7.2.1 Reaktor

Der Reaktor wurde, analog zu Kapitel 5, als isothermer, pseudohomogener, isobarer und idealer PFR modelliert. Aufgrund der typischerweise geringen Temperaturgradienten im Katalysatorbett (bei 10 g Katalysator) wurde als Vereinfachung keine separate Enthalpiebilanz aufgestellt. Für alle Versuche wurde eine mittlere Temperatur von 303 °C (vgl. Abbildung 7.1) angenommen. Die übrigen Annahmen basieren auf den in Abschnitt A.6 erläuterten gängigen Kriterien ($Bo > 100$, $d_{\text{Bett}}/d_P > 8$ & Druckverlust $< 10\%$), sowie die Vernachlässigung der Partikelgrößenabhängigkeit gemäß Kapitel 6.

Die Berechnungen wurden mit dem detaillierten kinetischen Modell aus Abschnitt 5.4.1 durchgeführt, das die gleichzeitige Modellierung von Eduktverbrauch und Produktverteilung erlaubt. Die Berücksichtigung der Produktverteilung ist unter Kreislaufbedingungen besonders wichtig, da neben den Edukten auch Kohlenwasserstoffe zurückgeführt werden. Es muss beachtet werden, dass das Kinetikmodell für Fe-K/ γ -Al₂O₃-I, und nicht Fe-K/ γ -Al₂O₃-II, entwickelt wurde. Um die unterschiedliche Aktivität der beiden Katalysatoren zu berücksichtigen wurde in den Simulationen eine 20% erhöhte Katalysatormasse angenommen (s. auch Abschnitt 6.3).

7.2.2 Phasengleichgewicht

Für eine realistische Abbildung der Kreislaufanlage war es weiterhin notwendig das Phasengleichgewicht in den Produktbehältern zu modellieren. Hierfür wurde die Prädiktive Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung (PSRK) [238] angewandt, mit der verlässliche Ergebnisse für FT-Systeme erwartet werden können [239, 240]. PSRK ist eine gruppenbeitragsbasierte Zustandsgleichung, die die Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung (SRK) [241] mit dem ursprünglichen UNIFAC-Modell [242] verbindet. Diese Kombination erlaubt die konsistente Modellierung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten (VLE) und Dampf-Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichten (VLLE) für komplexe Gemische, die sowohl unter- als auch überkritische Komponenten enthalten. Es war nicht möglich das aktuellere Nachfolgemodell, die gruppenbeitragsbasierte volumentranslierte Peng-Robinson-Zustandsgleichung [243], zu verwenden, da die öffentlich zugänglichen Parameterdatenbanken für das hier untersuchte Stoffgemisch nicht ausreichten.

Details zu PSRK, den angewandten Algorithmen, Beispielrechnungen, sowie die verwendeten Stoffdaten sind im Anhang ab Seite 199 gegeben. Der Heißabscheider wurde als 2-Phasen-Flash (VLE) bei 140 °C und der Kaltabscheider als 3-Phasen-Flash (VLLE) bei 8 °C modelliert.

7.3 Ergebnisse und Diskussion

7.3.1 Eduktverbrauch und Katalysatordeaktivierung

Der Verlauf des CO_2 -Umsatzes für die Kreislaufexperimente bei $GHSV = 1800 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ über TOS ist in Abbildung 7.3 gezeigt. Der positive Einfluss des Kreislaufbetriebs auf den CO_2 -Gesamtumsatz ist deutlich erkennbar. Durch das Rückführen des Produktgases konnte der Umsatz von $X_{\text{CO}_2} \approx 40\%$ bei $R = 0$ (Geradeausbetrieb) auf $X_{\text{CO}_2} \approx 60\%$ bei $R = 1$ erhöht werden. Der Umsatz pro Reaktordurchgang sank hierbei. Es muss beachtet werden, dass der Frischfeed bei den Kreislaufexperimenten konstant gehalten wurde (s. Abschnitt 7.1). Der geringere Umsatz pro Reaktordurchgang wurde dementsprechend hauptsächlich durch die kürzere Verweilzeit pro Reaktordurchgang verursacht. Ein annähernd stabiler Betrieb konnte bis $R = 4$ bei einem CO_2 -Umsatz von $X_{\text{CO}_2} \approx 80\%$ aufrechterhalten werden. Bei $R = 8$ wurde eine deutliche und unter Reaktionsbedingungen irreversible Deaktivierung des Katalysators beobachtet. Das selbe wurde für die Experimente bei $GHSV = 3600 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ bei $R = 8$ und $GHSV = 7200 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ bei $R = 4$ beobachtet. Diese Daten wurden dementsprechend von der weiteren Analyse ausgeschlossen.

Beim Erhöhen des Kreislaufverhältnisses von 1 zu 2 (oder von 2 zu 4) konnte ein rascher Abfall des Gesamtumsatzes beobachtet werden, der nach ein paar Stunden abflachte. Dies wurde wahrscheinlich durch die Akkumulation von Kohlenwasserstoffen im Kreislaufvolumen verursacht, was einige Stunden zum Erreichen eines stationären Zustands benötigte. Die Gasphasenzusammensetzungen der entsprechenden

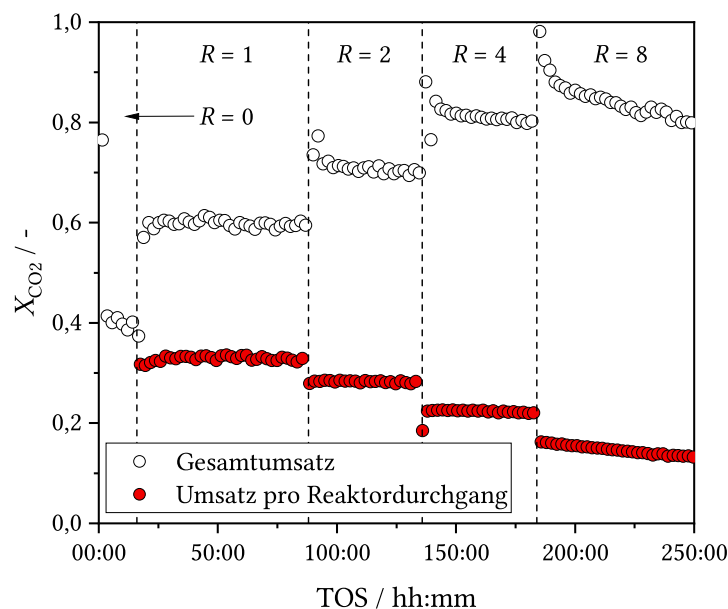


Abbildung 7.3: Verlauf des CO_2 -Umsatzes (X_{CO_2} , gesamt und pro Reaktordurchgang) über die Versuchslaufzeit (TOS) bei verschiedenen Kreislaufverhältnissen R ; Bedingungen: $T_W = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 10 \text{ bar}$, $GHSV = 1800 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, $R = 0-8$, Katalysator: Fe-K/ γ - Al_2O_3 -II (500–1000 μm).

Tabelle 7.3: Zusammensetzung der Gasphase nach dem Kaltabscheider (in Molanteilen) für verschiedene Kreislaufverhältnisse bei $GHSV = 1800 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$

Komponente	$R = 0$	$R = 1$	$R = 2$	$R = 4$
H ₂	0,723	0,691	0,666	0,617
CO ₂	0,234	0,226	0,217	0,203
CO	0,013	0,014	0,017	0,023
CH ₄	0,013	0,032	0,047	0,079
Ethen	0,004	0,008	0,011	0,013
Ethan	0,001	0,004	0,007	0,015
Propen	0,004	0,010	0,015	0,023
Propan	0,001	0,001	0,002	0,004
C ₄	0,003	0,007	0,010	0,014
C ₅	0,002	0,004	0,005	0,006
C ₆	0,001	0,001	0,002	0,002
C ₇	0,000	0,001	0,001	0,001
H ₂ O ¹	0,001	0,001	0,001	0,001
$100 \tilde{y}_{\text{CO}} / \tilde{y}_{\text{H}_2}^2$	2,482	2,981	3,833	6,043

¹Mit Raoultischem Gesetz approximiert

Experimente sind in Tabelle 7.3 gegeben. Es wird deutlich, dass es unter Kreislaufbedingungen zu einer Abnahme der Eduktanteile in der Gasphase kommt. Gleichzeitig kommt es zu einer Anreicherung von kurzkettingen Kohlenwasserstoffen (insb. CH₄), die das Reaktionsgemisch verdünnen und dadurch die Reaktionsgeschwindigkeit reduzieren. Der in Tabelle 7.3 angegebene molare Anteil von Wasser wurde über den Dampfdruck bei 10 °C nach dem Raoultischen Gesetz abgeschätzt. Das bei der Reaktion gebildete Wasser konnte im Kaltabscheider effektiv abgeschieden werden.

Der CO₂-Gesamtumsatz aller Kreislaufexperimente, sowie die Selektivität zu CO im Vergleich mit Modellvorhersagen des Prozessmodells sind in Abbildung 7.4 gezeigt. Eine Erhöhung der Kreislaufverhältnisse führte zu einem höheren Umsatz bei allen Experimenten. Das Modell kann die experimentellen Trends korrekt wiedergeben und ermöglicht eine Abschätzung des Umsatzes mit einem Fehler < 10%. Für CO konnte jedoch kein klarer Trend beobachtet werden. Die CO-Selektivität sank von $R = 0$ zu $R = 1$ für alle Experimente aber stieg bei höheren Kreislaufverhältnissen für $GHSV = 3600$ und $7200 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment ist für CO schlechter als für CO₂ und die Qualität der Modellvorhersagen schwierig zu beurteilen. Es ist möglich, dass das Modell für $R > 2$ und hohe $GHSV$ unzuverlässige Ergebnisse liefert und ist aufgrund der geringen Datenlage mit Bedacht zu verwenden.

Über den Grund für die verstärkte Deaktivierung bei hohen Kreislaufverhältnissen kann hier nur spekuliert werden, da dieses Phänomen nicht gezielt untersucht wurde. Es kann bislang nicht ausgeschlossen werden, dass diese durch ein technisches Problem der Versuchsanlage verursacht wurde, das nicht bekannt ist (z.B. ein Lufteintrag über die Gleitdichtungen an den Kolbenköpfen des Kompressors oder

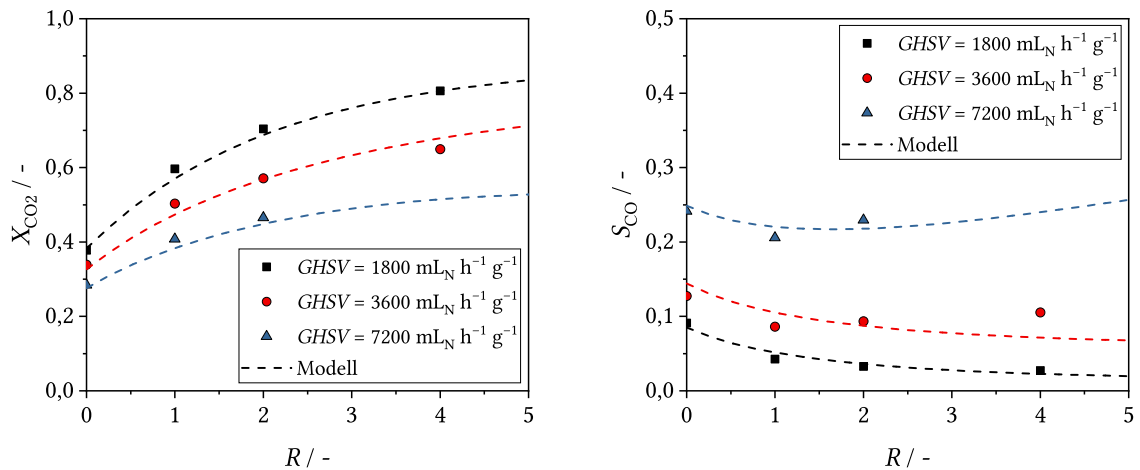


Abbildung 7.4: Gesamtumsatz von CO_2 (X_{CO_2} , links) und Selektivität zu CO (S_{CO} , rechts) für verschiedene $GHSV$ und Kreislaufverhältnisse (R). Datenpunkte stellen experimentelle Ergebnisse dar und gestrichelte Linien Modellergebnisse. Experimentelle Bedingungen: $T_W = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 10\text{ bar}$, $GHSV = 1800\text{--}7200\text{ mL}_N\text{ h}^{-1}\text{ g}^{-1}$, $(\text{H}_2/\text{CO}_2)_{\text{in}} = 3$, $R = 0\text{--}4$, Katalysator: $\text{Fe-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-II}$ ($500\text{--}1000\text{ }\mu\text{m}$). Abweichende Modellierungsbedingungen: $T = 303\text{ }^\circ\text{C}$, 20% erhöhte Katalysatormasse.

eine Inkompatibilität des beim Kompressor verwendeten Schmierfetts). Andere Autoren haben allerdings bereits das Deaktivierungsverhalten von $\text{Fe-K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Geradeausbetrieb untersucht. Die Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen (elementarer Kohlenstoff oder Koks) auf der Katalysatoroberfläche wurde von Hwang et al. [133] als Grund für die Deaktivierung genannt. Nach Lee et al. [244] ist Koksbildung durch sekundäre Reaktionen von Alkenen der dominante Deaktivierungsmechanismus am Rektorausgang. Am Reaktoreingang soll hingegen Phasenumwandlung (vor allem $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2 \rightarrow \theta\text{-Fe}_3\text{C}$) für den Aktivitätsverlust verantwortlich sein. Da der Anteil von Alkenen im Reaktionsgemisch unter Kreislaufbedingungen zunimmt (s. Tabelle 7.3) wäre es möglich, dass Koksbildung im Kreislaufbetrieb verstärkt auftritt.

Die Erfahrungen aus der HTFTS können an dieser Stelle für die Interpretation ebenfalls hilfreich sein. Die Bildung von elementarem Kohlenstoff ist bei der HTFTS eine signifikante Nebenreaktion (s. Abschnitt 3.3), dessen Bildungsrate nach Dry [96] mit dem Verhältnis $p_{\text{CO}}/p_{\text{H}_2}^2$ skaliert. Aufgrund der konsekutiven Abfolge von RWGS und FTS variiert dieses Verhältnis bei der CO_2 -FTS deutlich über die Reaktorlänge. Im Durchschnitt kommt es aber unter Kreislaufbedingungen zu einem Anstieg von $p_{\text{CO}}/p_{\text{H}_2}^2$ (s. Tabelle 7.3). Es ist also möglich, dass eine verstärkte Bildung von elementarem Kohlenstoff die Deaktivierung verursacht hat. Ein Anstieg des Druckverlusts über das Festbett wurde allerdings nicht beobachtet.

Iglesias [97] hat bei einem K-promotierten, Fe-basierten Fällungskatalysator ($100\text{Fe-}10\text{K}$) bei der CO_2 -FTS einen Anstieg des Druckverlusts von anfänglich ca. 0,3 bar auf ca. 2,5 bar nach 700 h TOS bei $286\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet. Es ist möglich, dass Kohlenstoffbildung bei einem geträgerten Katalysator in Hinblick auf eine Anwendung in einem Festbettreaktor ein geringeres Problem darstellt. Nach Dry [93] kommt es

bei Fe-Bulkkatalysatoren bei der Bildung von Kohlenstoffablagerungen zu einem Anschwellen und einer Desintegration der Katalysatorpartikel. Diese Pulverisierung führt dann zu einem Verstopfen des Festbetts. Eine Partikeldesintegration erscheint bei einem geträgerten Katalysator eher unwahrscheinlich. Wahrscheinlicher ist, dass es zu einer Verstopfung der Poren des Trägers kommt, wodurch die Aktivität abnimmt. Nach Hwang et al. [133] ist eine solche Deaktivierung durch kohlenstoffhaltige Spezies bei Fe-K/ γ -Al₂O₃ durch eine oxidative Behandlung (Abbrennen) und erneute Aktivierung des Katalysators reversibel.

Zum besseren Verständnis der Mechanismen, die der Deaktivierung zu Grunde liegen, ist eine detailliertere Studie (mit und ohne Kreislauf) notwendig. Dies könnte die Wahl von geeigneten Maßnahmen (Betriebsbedingungen oder Katalysatorzusammensetzung) zur Erhöhung der Langzeitstabilität erlauben. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass aus technischen Gesichtspunkten ein Betrieb bei einem Kreislaufverhältnis > 3 ungewöhnlich hoch ist. Es wird in den folgenden Abschnitten zudem gezeigt, dass ein Betrieb bei einem hohen Kreislaufverhältnis aufgrund der ablaufenden sekundären Reaktionen der 1-Alkene nicht sinnvoll ist.

7.3.2 Produktzusammensetzung

Eine typische Produktverteilung unter Kreislaufbedingungen ist in Abbildung 7.5 für einen CO₂-Gesamtumsatz von 70% gezeigt. Das Produktspektrum besteht hauptsächlich aus kurzkettigen Kohlenwasserstoffen mit einem hohen Anteil an linearen 1-Alkenen, sehr ähnlich zur HTFTS an Fe-basierten Schmelzkatalysatoren [39, 93, 167]. In Abbildung 7.6 ist beispielhaft ein Vergleich der gezeigten Pro-

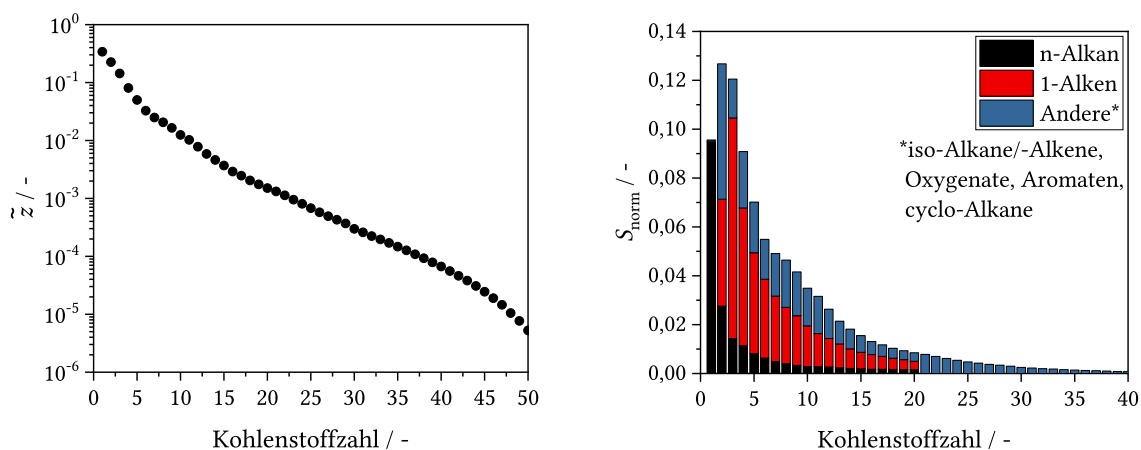


Abbildung 7.5: Molanteil \tilde{z} (ASF-Plot, links) und normierte Selektivität zu Kohlenwasserstoffen (rechts) über Kohlenstoffzahl für typische Bedingungen der Kreislaufanlage: $X_{\text{CO}_2} = 70\%$, $T_W = 300\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$, $GHSV = 1800\text{ mL}_N\text{ h}^{-1}\text{ g}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, $R = 2$, Katalysator: Fe-K/ γ -Al₂O₃-II (500–1000 μm).

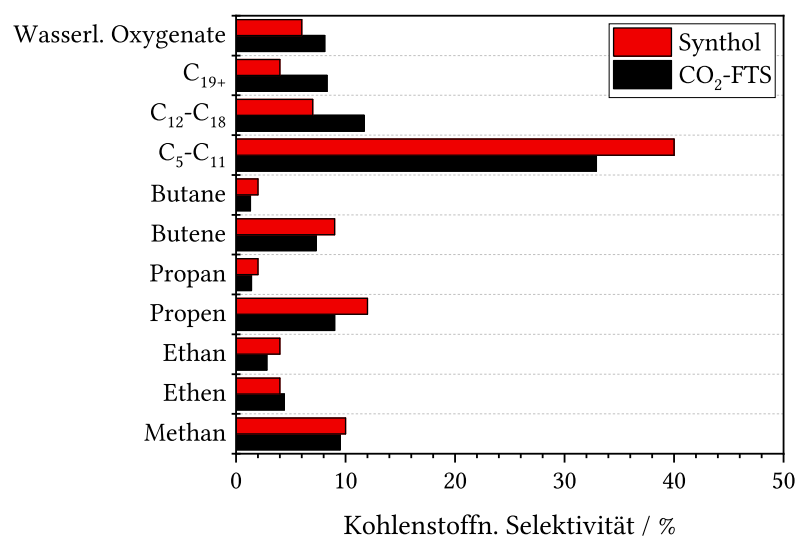


Abbildung 7.6: Vergleich der Produktselektivitäten der CO₂-FTS mit dem Synthol-Verfahren von Sasol [93]. Bedingungen der Kreislaufanlage: $X_{\text{CO}_2} = 70\%$, $T_W = 300\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$, $GHSV = 1800\text{ mL}_N\text{ h}^{-1}\text{ g}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, $R = 2$, Katalysator: Fe-K/ γ -Al₂O₃-II (500–1000 μm).

duktverteilung mit dem Synthol-Verfahren von Sasol[†] [93] dargestellt. Im direkten Vergleich zeigt das Produktspektrum der CO₂-FTS ein etwas langkettigeres Produkt und eine höhere Selektivität zu Oxygenaten. Die Unterschiede sind jedoch insgesamt gering. Für das aktuellere SAS-Verfahren[‡] (*Sasol Advanced Synthol*) stehen weniger Daten in der Literatur zur Verfügung, nach Steynberg et al. [245] ist das Produktspektrum aber sehr ähnlich. Durch die verbesserte Temperaturkontrolle im SAS-Reaktor soll allerdings die Methanselektivität bei nur 7% liegen.

Fe-K/ γ -Al₂O₃-II zeigt eine sehr hohe Selektivität zu C₂-Oxygenaten. Wenn diese Spezies in der ASF-Verteilung (7.5) berücksichtigt werden, verschwindet die oft beobachtete Abweichung für C₂-Kohlenwasserstoffe [39, 154]. Dies wurde auch für die HTFTS berichtet [167]. In der ASF-Verteilung ist weiterhin ein leichter Knick für die Kohlenstoffzahlen C₄–C₈ zu erkennen. Dies ist vermutlich ein experimentelles Artefakt, dass durch Verdunsten von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen aus der Ölphase während der Probenahme und Phasenseparation auftrat (sog. *Flash-Verluste*). Gao et al. [246] konnten zeigen, dass dieser Effekt bei der klassischen FTS insbesondere bei hohen Umsätzen und geringen Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten auftritt, was hier ebenfalls der Fall ist. Kreislaufbetrieb wirkt sich zusätzlich negativ auf dieses Phänomen aus, da der Anteil an kondensierten kurzkettigen Kohlenwasserstoffen in der Ölphase erhöht wird.

In Abbildung 7.7 ist eine genauere Zusammensetzung der wässrigen Phase im Vergleich mit den Zusammensetzungen der Synthol- und SAS-Verfahren [163] gezeigt. Die Ähnlichkeit der hier beobachteten Produktzusammensetzung mit denen der HTFTS wird erneut deutlich. Die Verteilung der Oxygenate unterscheidet sich nur geringfügig in den Anteilen bestimmter Komponenten. Fe-K/ γ -Al₂O₃-II weist

[†]HTFTS-Verfahren mit Fe-basiertem Schmelzkatalysator in einem Reaktor mit zirkulierender Wirbelschicht

[‡]HTFTS-Verfahren mit Fe-basiertem Schmelzkatalysator in einem Reaktor mit stationärer Wirbelschicht

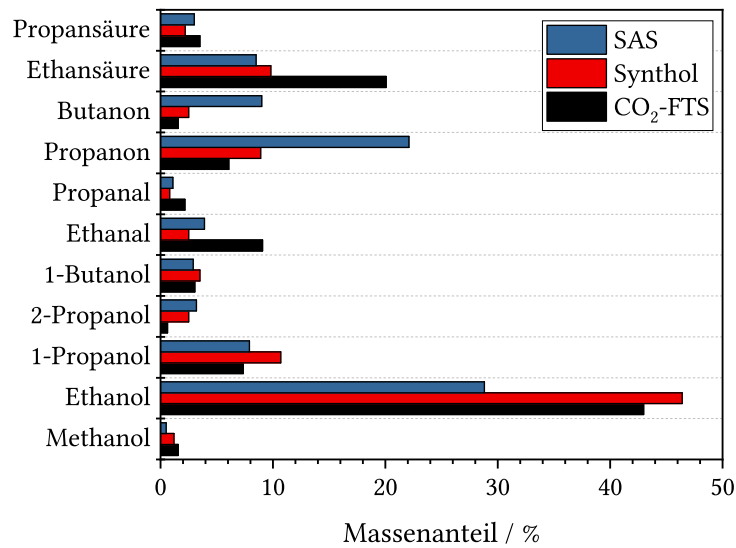


Abbildung 7.7: Zusammensetzung der sauerstoffhaltigen Komponenten in der wässrigen Produktphase für die CO₂-FTS im Vergleich mit Synthol und Sasol Advanced Synthol (SAS). Bei der selbst durchgeführten GC-Analyse konnten nicht alle gelösten Komponenten qualifiziert und quantifiziert werden (s. Abschnitt A.3). Bedingungen der Kreislaufanlage: $X_{\text{CO}_2} = 70\%$, $T_{\text{W}} = 300\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$, $GHSV = 1800\text{ mL}_N\text{ h}^{-1}\text{ g}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, $R = 2$, Katalysator: Fe-K/ γ -Al₂O₃-II (500–1000 μm).

unter den Bedingungen der CO₂-FTS einen deutlich höheren Anteil an Ethansäure und Ethanal auf, während bei SAS beispielsweise eine deutlich höhere Selektivität zu Ketonen (Propanon und Butanon) beobachtet wird. Die Kenntnis der Produktzusammensetzung ist von zentraler Bedeutung für die weitere Produktaufarbeitung, die in Kapitel 8 näher diskutiert wird. Aufgrund der sehr großen Ähnlichkeit zur HTFTS könnte die Aufarbeitung analog erfolgen.

7.3.3 Kettenlängenverteilung

Kreislaufbetrieb wurde in der Literatur auch zur Erhöhung der mittleren Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe mittels Oligomerisierung/sekundärem Wachstum von Alkenen vorgeschlagen [180, 203, 204]. Da das primäre Produktspektrum eher kurzkettig ist, könnte dieser Ansatz für Kraftstoffanwendungen interessant sein. Bisher wurden jedoch noch keine überzeugenden experimentellen Beweise für diese Theorie präsentiert. Für die konventionelle Fe-basierte FTS wurde von diesem Effekt ebenfalls noch nicht berichtet. Zur Beurteilung dieser Theorie werden zunächst Gesamtverteilungen der Kohlenwasserstoffe betrachtet, bevor im nächsten Abschnitt mögliche sekundäre Reaktionen von 1-Alkenen im Detail betrachtet werden.

Abbildung 7.8 zeigt die normierten Selektivitäten zu C₁–C₁₅-Spezies für verschiedene Kreislaufverhältnisse und Raumgeschwindigkeiten. Die Fraktion 1–15 deckt ca. $\approx 85\%$ (massenbezogen) des Kohlenwasserstoffprodukts ab und kann dementsprechend als repräsentativer Ausschnitt des Produktspektrums

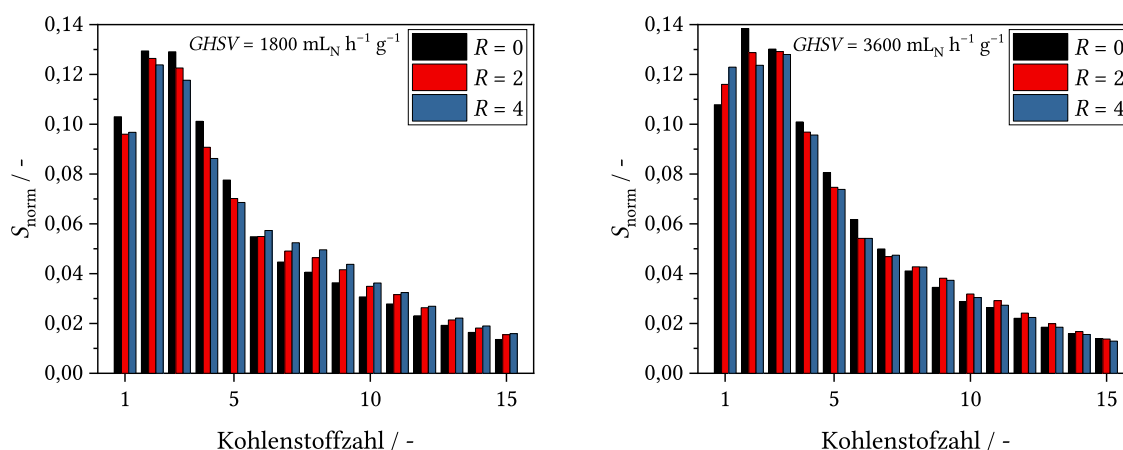


Abbildung 7.8: Kohlenwasserstoffselektivität über Kohlenstoffzahl bei verschiedenen Kreislaufverhältnissen R für $GHSV = 1800 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (links) und $3600 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (rechts). Bedingungen: $T_W = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 10 \text{ bar}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, Katalysator: Fe-K/ γ - Al_2O_3 -II (500–1000 μm).

angesehen werden. Der Vergleich von ASF-Plots wäre an dieser Stelle irreführend, da die Unterschiede für kurzkettenige Kohlenwasserstoffe kaum erkennbar und für lange Ketten ($> C_{20}$) stark übertrieben werden würden.

Die Betrachtung der Graphen macht deutlich, dass die Kohlenwasserstoffverteilungen für verschiedene Kreislaufverhältnisse nur geringfügig voneinander abwichen. Selbst für $R = 4$ konnte kein deutlicher Unterschied zum Geradeausbetrieb beobachtet werden. Die Messdaten scheinen einen leichten Anstieg der mittleren Kettenlänge unter Kreislaufbedingungen zu unterstützen (auch für $GHSV = 7200 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ erkennbar, nicht abgebildet). Anhand der vorliegenden integralen Daten ist es allerdings unmöglich zu beurteilen, ob der beobachtete Effekt durch Sekundärreaktionen von zurückgeführten Kohlenwasserstoffen oder durch eine Verschiebung des primär gebildeten Produkts hervorgerufen wurde. Unter Kreislaufbedingungen ist CO bereits am Reaktoreintritt vorhanden und es kam durch die Art der Versuchsdurchführung mit konstantem Frischfeedstrom zu einer Abnahme des mittleren H_2/CO -Verhältnisses über die Reaktorlänge (s. Tabelle 7.3). Dies könnte entsprechend der Ergebnisse aus Abschnitt 5.4.2 ebenfalls die Selektivitätsverschiebung zu längeren Kohlenwasserstoffen erklären. Unabhängig vom zu Grunde liegenden Mechanismus kann jedoch für die hier untersuchten Bedingungen bereits festgehalten werden, dass Kreislaufbetrieb kein sinnvoller Ansatz ist, um die Kettenlänge der Produkte signifikant zu erhöhen.

7.3.4 Sekundärreaktionen

Wie bereits erwähnt, erlauben die verfügbaren integralen Daten nicht die zweifelsfreie Unterscheidung zwischen Sekundärreaktionen und einer Verschiebung in der primären Produktselektivität unter Kreislaufbedingungen. Die Ergebnisse der Experimente von Kapitel 5 können allerdings zur Beurteilung

der Ergebnisse herangezogen werden. In Abschnitt 5.4.1 wurden die Veränderungen der Produktsammensetzung von Fe-K/ γ -Al₂O₃-I bei Geradeausbetrieb für einen weiten Verweilzeitbereich gezeigt. Leichte Veränderungen der mittleren Kettenlänge konnten dabei beobachtet werden. Die Zusammensetzung innerhalb einer Kohlenstoffzahl schien jedoch unabhängig von der Verweilzeit zu sein. Die Wahrscheinlichkeit ist also groß, dass die nachfolgend beschriebenen Ergebnisse tatsächlich das Ergebnis von Sekundärreaktionen der zurückgeführten 1-Alkene sind, abgesehen von den Veränderungen der Kettenlängenverteilung.

Bei der Diskussion von Sekundärreaktionen von 1-Alkenen bei der konventionellen Fe-basierten FTS wird i.d.R. die hohe Reaktivität von Ethen betont. Signifikante sekundäre Hydrierung von Ethen wurde in zahlreichen Studien beobachtet [170, 197, 247]. Der linke Graph in Abbildung 7.9 zeigt die Entwicklung der Selektivität zu Ethen und Ethan + Ethen für verschiedene Kreislaufverhältnisse und Raumgeschwindigkeiten. Es wird deutlich, dass die Selektivität zu Ethan + Ethen mit steigendem Kreislaufverhältnis nahezu konstant blieb oder leicht abnahm. Die Selektivität zu Ethen hingegen nahm bei allen Experimenten deutlich ab. Sekundäre Hydrierung von Ethen ist demnach unter Kreislaufbedingungen für die CO₂-FTS ebenfalls sehr relevant. Die Daten von Choi et al.[204] und Lee et al.[203] unterstützen dieses Ergebnis ebenfalls.

Der rechte Graph in Abbildung 7.9 zeigt den Anteil linearer 1-Alkene innerhalb einer Kohlenstoffzahl für verschiedene Kreislaufverhältnisse der Experimente bei $GHSV = 1800 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Der Anteil an 1-Alkenen nimmt unter Kreislaufbedingungen bis C₈ ab und scheint für höhere Kohlenstoffzahlen leicht zu steigen. Kohlenwasserstoffe bis C₈ werden teilweise zurückgeführt und können sekundäre Reaktionen

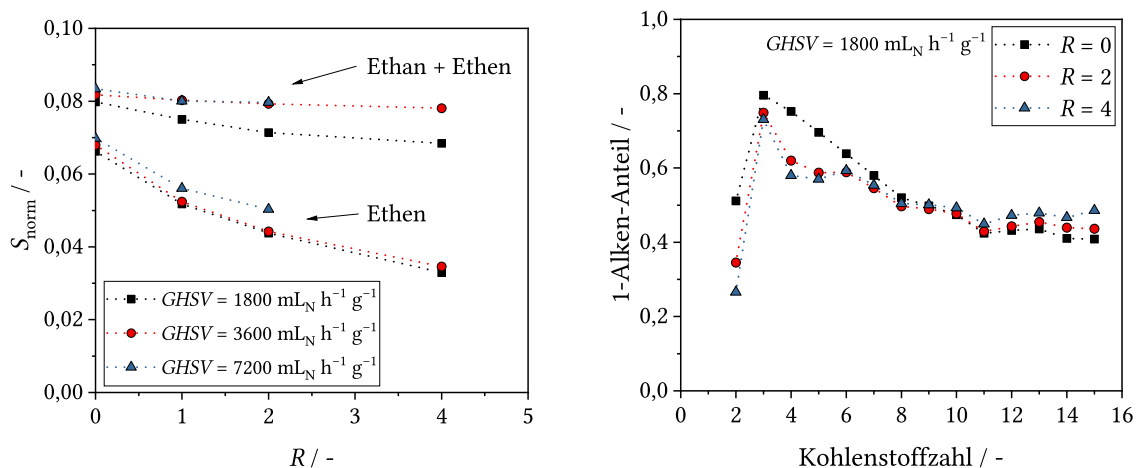


Abbildung 7.9: Entwicklung der normierten Selektivitäten zu Ethen und Ethan in Abhängigkeit des Kreislaufverhältnisses R (links) und Verteilung des linearen 1-Alken-Anteils innerhalb einer Kohlenstoffzahl für verschiedene R . Die gestrichelten Linien sollen lediglich die Lesbarkeit verbessern. Bedingungen: $T_W = 300 \text{ °C}$, $p = 10 \text{ bar}$, $GHSV = 1800\text{--}7200 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (links), $GHSV = 1800 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (rechts), $H_2/CO_2 = 3$, Katalysator: Fe-K/ γ -Al₂O₃-II (500–1000 μm).

eingehen (z.B. Hydrierung), während länger-kettige Produkte durch Kondensation aus der Gasschleife entfernt werden. Neben Ethen ist auch ein deutlicher Abfall für die Anteile von 1-Buten und 1-Penten zu erkennen. Eine detaillierte Analyse ist schwierig, da C_4 - und C_5 -Spezies teilweise kondensiert wurden und in den Chromatogrammen der Ölphase nicht zwischen allen Isomeren unterschieden werden konnte. Es war allerdings möglich die Anteile der C_4 -Isomere der Gasphasenanalyse (ohne Oxygenate) auszuwerten. Es ist unwahrscheinlich, dass die Verteilung der Isomere durch die leicht unterschiedlichen Volatilitäten verzerrt wurde.

Die molaren Anteile der Isomere innerhalb der C_4 -Fraktion der Gasphasenanalyse sind in Tabelle 7.4 für verschiedene Kreislaufverhältnisse bei $GHSV = 1800$ und $3600 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ gegeben. Eine deutliche Abnahme des 1-Buten-Anteils mit steigendem Kreislaufverhältnis ist klar erkennbar ($\approx 80\%$ bei $R = 0$ vs. $\approx 60\%$ bei $R = 4$). Ein Teil des 1-Butens scheint zu n-Butan hydriert worden zu sein. Der Großteil unterging jedoch scheinbar einer Doppelbindungsverschiebung zu trans-2-Buten und cis-2-Buten. 2-Butene waren im primären Produkt kaum vorhanden (jeweils $\approx 1\%$ bei $R = 0$). Bei $GHSV = 3600 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ stieg der Anteil auf fast 9% bei $R = 4$. Es schien dabei eine leichte Bevorzugung von trans-2-Buten unter Kreislaufbedingungen zu geben. Anhand der C_4 -Fraktion konnte keine Skelettisomerisierung beobachtet werden. Die Anteile von iso-Butan und iso-Buten blieben unter Kreislaufbedingungen konstant. Doppelbindungsverschiebung konnte qualitativ auch in den Ölphasenchromatogrammen für C_5 – C_8 beobachtet werden. Hanlon et al. [172] haben bei der Zugabe von 1-Buten bei der konventionellen Fe-basierten FTS (bei geringen CO-Partialdrücken) die selben Trends beobachtet.

Die Möglichkeit von sekundärem Wachstum von 1-Alkenen ist für die gegebenen experimentellen Daten schwieriger zu beurteilen. Lee et al. [203] und Meiri et al. [180] berichteten von Oligomerisierung von 1-Alkenen, die für einen Anstieg der mittleren Kettenlänge unter Kreislaufbedingungen oder bei mehreren Reaktoren in Serie verantwortlich sein soll. Vermutlich beziehen sich die Autoren dabei auf Alken-Reinkorporation bzw. sekundäres Wachstum von Alkenen, das auch als Oligomerisierungsreaktion aufgefasst werden kann. Heterogen katalysierte Oligomerisierung von Alkenen wird normalerweise an stark sauren Katalysatoren durchgeführt [39]. Dies ist für typische CO_2 -FTS-Katalysatoren nicht gegeben, da diese i.d.R. alkali-promotiert sind [66, 78, 248]. Es ist zwar möglich einen CO_2 -FTS-Katalystor mit einem stark sauren Katalysator für die direkte Umsetzung der gebildeten Alkene zu kombinieren

Tabelle 7.4: Molare Anteile der Isomere innerhalb der C_4 -Fraktion der Gasphasenanalyse für verschiedene Kreislaufverhältnisse und Raumzeiten

Komponente	$GHSV = 3600 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$				$GHSV = 1800 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$			
	$R = 0$	$R = 1$	$R = 2$	$R = 4$	$R = 0$	$R = 1$	$R = 2$	$R = 4$
1-Buten	78,9%	66,2%	62,3%	57,6%	79,2%	68,8%	66,6%	62,8%
n-Butan	10,8%	13,1%	14,6%	16,9%	11,0%	12,8%	13,4%	14,5%
trans-2-Buten	0,9%	6,4%	7,6%	8,9%	0,9%	5,1%	6,0%	7,3%
cis-2-Buten	1,4%	6,1%	7,3%	8,6%	1,4%	4,9%	5,7%	7,0%
iso-Buten	6,7%	6,9%	6,8%	6,7%	6,3%	6,9%	6,9%	6,9%
iso-Butan	1,3%	1,3%	1,4%	1,4%	1,2%	1,4%	1,4%	1,5%

(z.B. dem Zeolith H-ZSM5) [82, 94, 141]. Das ist jedoch ein komplett anderer Anwendungsfall, der hier explizit nicht betrachtet wird.

Inkorporation von Ethen in längere Ketten wurde für die konventionelle Fe-basierte FTS (LTFTS & HTFTS) in ^{14}C -Tracer-Studien bei der Zugabe von Ethen klar gezeigt [168, 170, 173]. Der Anteil des eingebauten Ethens lag dabei aber bei nicht mehr als 10% des umgesetzten Tracers. Hydrierung zu Ethan war die dominante Reaktion unter allen Bedingungen. Es ist also prinzipiell möglich, dass ein Anstieg der mittleren Kettenlänge durch sekundäre Reaktionen von zurückgeführten 1-Alkenen verursacht wird. Der Effekt wäre allerdings gering. Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt könnte der beobachtete leichte Anstieg unter Kreislaufbedingungen auch der Effekt eines günstigeren H_2/CO -Verhältnisses für die primäre Produktbildung gewesen sein.

Hydrogenolyse und Carbonylierung von Ethen wurden ebenfalls bei der CO-FTS zu einem geringen Anteil in ^{14}C -Tracer-Studien beobachtet [170, 173]. Die experimentellen Daten wiesen jedoch nicht auf einen signifikanten Beitrag einer dieser beiden Reaktionen hin.

7.3.5 Modellierung der Produktverteilung

Das detaillierte Kinetikmodell erlaubt bei der Modellierung der Kreislaufanlage nicht nur die Prädiktion des Eduktverbrauchs, sondern auch eine Abschätzung der Produktverteilung. In Abbildung 7.10 sind Simulationsergebnisse im Vergleich mit experimentellen Daten bei $GHSV = 1800 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ und $R = 2$ gezeigt: links als ASF-Plot und rechts als absolute Massenströme für die verschiedenen Produktphasen (Gas-, Öl- und Wachsphase) ohne die wässrige Phase.

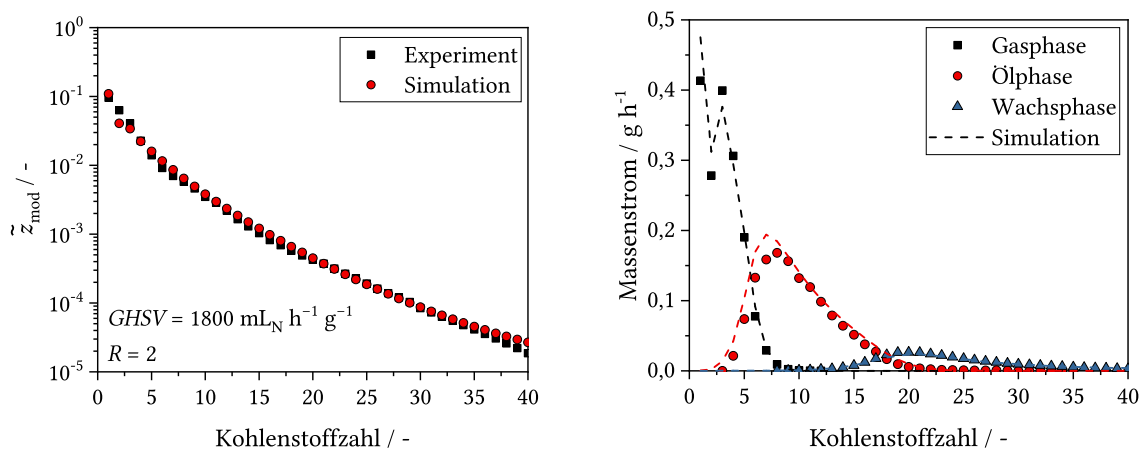


Abbildung 7.10: Vergleich der simulierten Produktverteilung mit experimentellen Ergebnissen als ASF-Plot (links) und als Massenstrom für die verschiedenen Produktphasen (rechts). Bedingungen: $T_W = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 10 \text{ bar}$, $GHSV = 1800 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, $R = 2$, Katalysator: Fe-K/ γ - Al_2O_3 -II (500–1000 μm). Abweichende Modellierungsbedingungen: $T = 303 \text{ }^\circ\text{C}$, 20% erhöhte Katalysatormasse.

Obwohl das Kinetikmodell für Fe-K/ γ -Al₂O₃-I entwickelt worden ist, erlaubt es auch für Fe-K/ γ -Al₂O₃-II unter Kreislaufbedingungen für den gezeigten Versuchspunkt eine sehr gute Abschätzung der Produktverteilung. Im ASF-Plot (Abbildung 7.10 links) ist eine deutliche Abweichung für C₁-C₃-Spezies zu erkennen. Dies ist für C₂ und C₃ hauptsächlich auf die fehlende Berücksichtigung von Oxygenaten im Modell zurückzuführen. Die Methanselektivität wird bei hohen Umsätzen vom Modell systematisch überschätzt, was bereits in Kapitel 5 angemerkt wurde. Abgesehen davon wird bis C₄₀ eine sinnvolle Produktverteilung vom Modell prädictiert. Anhand der Massenströme im rechten Graphen ist die gute Reproduktion der Phasenverteilungen zwischen Gas-, Öl- und Wachphase sichtbar. Die Phasengleichgewichte der unpolaren Kohlenwasserstoffe können für die CO₂-FTS somit mit PSRK sehr gut wiedergegeben werden. Für die Massenströme der Gasphase sind die bereits angesprochenen Abweichungen für C₁-C₃ erneut sichtbar.

Die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment ist jedoch nicht bei allen Versuchspunkten derart gut. In Abbildung 7.11 sind ASF-Plots für $GHSV = 3600$ und $7200 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ bei $R = 2$ gezeigt. Für $GHSV = 7200 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (rechts) kann mit dem Modell erneut eine gute Abschätzung erzielt werden. Für $GHSV = 3600 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ist ab C₁₅ jedoch eine deutliche Abweichung zu erkennen. Bei diesem Versuchspunkt ist in den experimentellen Daten ein Sprung in der Verteilung zu erkennen, der auf ein Problem bei der Quantifizierung der Wachphase hindeutet. Wie bereits in Abschnitt 7.3.3 erläutert, erscheinen die Abweichungen für sehr langkettige Kohlenwasserstoffe im ASF-Plot sehr groß. Da das Produktspektrum aber eigentlich eher kurzketzig ist, sind solche Abweichungen in absoluten Massenströmen eher gering. Insgesamt kann mit dem entwickelten Modell also eine sinnvolle Abschätzung der Produktverteilung erreicht werden, auch unter Kreislaufbedingungen.

Eine weitere Frage ist, ob das Modell den beobachteten Trend für die Kettenlängenverteilung unter Kreislaufbedingungen reproduzieren kann. In Abbildung 7.12 sind ASF-Plots für die Experimente (links)

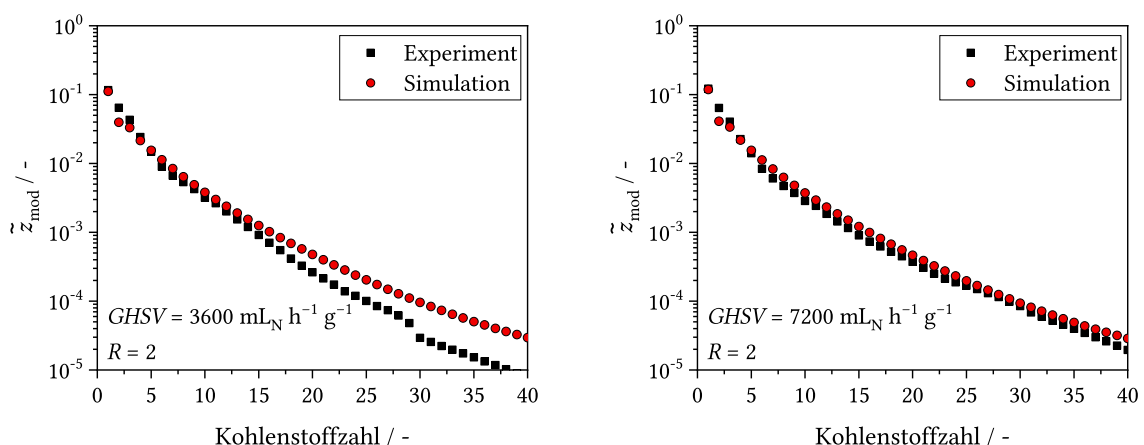


Abbildung 7.11: Vergleich der simulierten Produktverteilungen mit experimentellen Ergebnissen als ASF-Plot für $GHSV = 3600$ (links) und $7200 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (rechts). Bedingungen: $T_W = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 10 \text{ bar}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, $R = 2$, Katalysator: Fe-K/ γ -Al₂O₃-II (500–1000 μm). Abweichende Modellierungsbedingungen: $T = 303 \text{ }^\circ\text{C}$, 20% erhöhte Katalysatormasse.

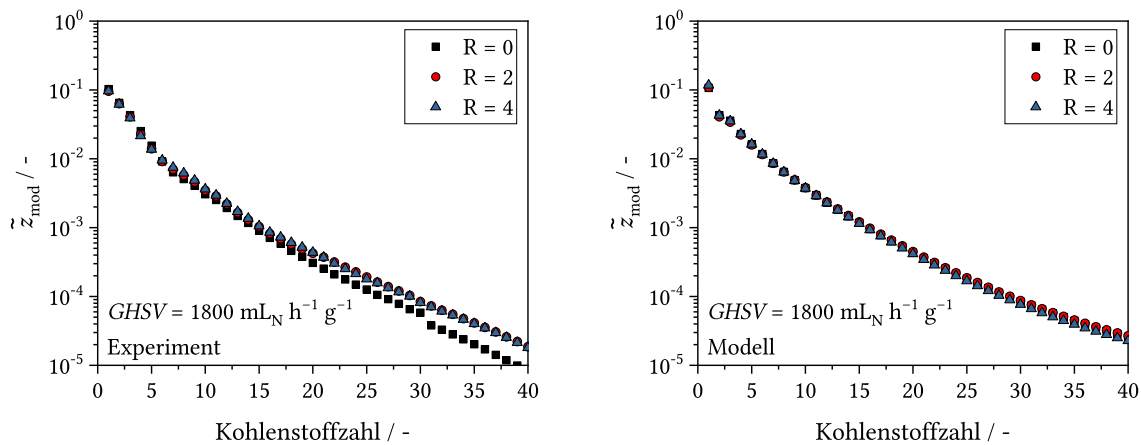


Abbildung 7.12: Produktverteilungen als ASF-Plots für Experimente (links) und Simulationen (rechts) bei $GHSV = 1800 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Bedingungen: $T_W = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 10 \text{ bar}$, $GHSV = 1800 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, $R = 0-4$, Katalysator: Fe-K/ γ - Al_2O_3 -II (500–1000 μm). Abweichende Modellierungsbedingungen: $T = 303 \text{ }^\circ\text{C}$, 20% erhöhte Katalysatormasse.

und Simulationsergebnisse (rechts) bei $GHSV = 1800 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ gezeigt. Bei den Experimenten ist für $R = 0$ erneut ein Sprung in der Verteilung zu erkennen, der die Verteilung wahrscheinlich nach unten verzerrt und die Unterschiede der Verteilungen im Wachsbereich dadurch unverhältnismäßig groß darstellt. Im ASF-Plot sind für die Experimente bis C_{15} nahezu keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Kreislaufverhältnissen erkennbar. Der in Abbildung 7.8 beschriebene Trend zu längeren Kohlenwasserstoffen unter Kreislaufbedingungen ist aber zumindest ansatzweise erkennbar. Die modellierten Verteilungen (Abbildung 7.12 rechts) weisen diesen Trend allerdings nicht auf. Für verschiedene Kreislaufverhältnisse sind die Verteilungen nahezu deckungsgleich. Das Modell zeigt jedoch einen leichten Trend zu kürzeren Ketten unter Kreislaufbedingungen. Das detaillierte Kinetikmodell kann diesen Trend somit nicht korrekt wiedergeben. Dieses Ergebnis ist überraschend. In Abschnitt 5.4.2 wurde gezeigt, dass das detaillierte Modell die Abhängigkeit der Produktverteilung von der lokalen Synthesegaszusammensetzung korrekt wiedergeben kann. Aufgrund des günstigeren H_2/CO -Verhältnisses unter Kreislaufbedingungen sollte das Modell deshalb eigentlich ein längerkettiges Produkt präzisieren. Die Komplexität des Modells kann jedoch wie bereits in Abschnitt 5.4.1 angemerkt sehr schnell zu unvorhersehbaren Ergebnissen führen. Sekundäre Reaktionen von 1-Alkenen wurden im detaillierten Kinetikmodell nicht implementiert. Die unter Kreislaufbedingungen beobachteten Trends (s. Abbildung 7.9) können dementsprechend vom Modell nicht wiedergegeben werden.

7.4 Schlussfolgerungen

Die Hauptmotivation für den Kreislaufbetrieb der CO₂-FTS ist die Erhöhung der Eduktumsätze. Da die Reaktion durch das gebildete Wasser stark inhibiert wird, ist die kontinuierliche Kondensation der Produkte und Rezyklierung der Edukte ein naheliegender Ansatz. Die Eignung dieses Ansatzes konnte hier experimentell klar demonstriert werden und dabei ein stabiler CO₂-Umsatz von bis zu 80% bei $R = 4$ und $GHSV = 1800 \text{ mL}_N \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ erreicht werden. Für eine Umsetzung der Reaktion in Rohrbündelreaktoren ist Kreislaufbetrieb auch für das Betriebsverhalten vorteilhaft, da dadurch gleichmäßigere Reaktionsbedingungen über die Reaktorlänge erreicht werden. Das kann das thermische Design des Reaktors erheblich vereinfachen [207]. Dieser Punkt wird im nächsten Kapitel bei der 2D-Simulation eines gekühlten Einzelrohrs noch einmal aufgegriffen.

Katalysatordeaktivierung ist eine Herausforderung für die weitere Entwicklung der CO₂-FTS. Die Experimente deuten auf eine verstärkte Deaktivierung unter Kreislaufbedingungen hin. Es ist notwendig eine detailliertere Studie zur Untersuchung der zu Grunde liegenden Mechanismen (mit und ohne Kreislauf) durchzuführen und geeignete Gegenmaßnahmen zu entwickeln. Falls Katalysatordeaktivierung nicht vermieden werden kann, wäre ein alternatives Reaktorkonzept ebenfalls eine Möglichkeit. Ein Wirbelschichtreaktor, wie bei der HTFTS eingesetzt, würde beispielsweise den kontinuierlichen Austausch und externe Regenerierung des Katalysators erlauben.

Die beobachteten sekundären Reaktionen von 1-Alkenen sind in guter Übereinstimmung mit Studienergebnissen der konventionellen Fe-basierten FTS. Auch bei der CO₂-FTS scheint dabei die sekundäre Hydrierung von Ethen die dominanteste Reaktion zu sein. Basierend auf der Verteilung der C₄-Isomere der Gasphasenanalyse konnte für höhere 1-Alkene Hydrierung und Doppelbindungsverschiebung nachgewiesen werden. Für ein tieferes Verständnis der dabei ablaufenden Mechanismen sind Experimente unter künstlicher Zugabe von 1-Alkenen notwendig. Diese sollten idealerweise mit nur geringen Mengen von radioaktiv markierten Kohlenwasserstoffen durchgeführt werden. Dadurch könnten die Versuche nahe an den üblichen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden und der Reaktionspfad genau nachvollzogen werden. Für die hier untersuchten Bedingungen wurde kein signifikanter Anstieg der durchschnittlichen Kettenlänge unter Kreislaufbedingungen beobachtet. Kreislaufbetrieb scheint somit kein sinnvoller Ansatz zu sein, um ein höhermolekulares Produkt zu erzeugen. Der Betrieb bei hohen Kreislaufverhältnissen führt hauptsächlich zu einem Verlust von primär gebildeten, hochwertigen 1-Alkenen, was nicht wünschenswert ist. Für Kraftstoffanwendungen, z.B. Kerosin, ist es sinnvoller die primär gebildeten 1-Alkene mit einer geeigneten Oligomerisierungstechnologie zu Mitteldestillaten zu konvertieren [39]. Mögliche Verfahren werden im nächsten Kapitel vorgestellt.

Das in Kapitel 5 entwickelte detaillierte Kinetikmodell erlaubt in Kombination mit PSRK eine komponentenaufgelöste Simulation des Kreislaufprozesses. Dies ist insbesondere für die Berechnung der Zusammensetzung des Kreislaufstroms erforderlich, um den verdünnenden Effekt von zurückgeführten

Kohlenwasserstoffen korrekt abbilden zu können. Dadurch konnten die experimentell ermittelten CO₂-Umsätze vom Modell mit einem relativen Fehler < 10% reproduziert werden. Gleichzeitig wird dabei aber auch die komplette Produktverteilung berechnet. Das Modell liefert für die Gesamtverteilung zwar eine sinnvolle Abschätzung, wird der realen Komplexität des Produktspektrums aber nicht vollständig gerecht. Insbesondere werden im Modell keine Oxygenate und Sekundärreaktionen von 1-Alkenen berücksichtigt. Der experimentell beobachtete leichte Trend zu länger-kettigen Kohlenwasserstoffen unter Kreislaufbedingungen kann vom Modell ebenfalls nicht reproduziert werden.

Aufgrund der bereits hohen Komplexität des Modells erscheint es nicht sinnvoll dieses noch zu erweitern. Die geringe Abhängigkeit der Produktzusammensetzung von den Reaktionsbedingungen stellt die Notwendigkeit eines so detaillierten Kinetikmodells ohnehin in Frage (s. Kapitel 5). Die erreichten Ergebnisse könnten auch mit einem einfachen hybriden Ansatz erreicht werden. Die Menge an gebildeten Kohlenwasserstoffen kann dabei mit einem einfachen global-kinetischen Ansatz berechnet werden. Die Verteilung könnte dann separat vorgegeben werden. Hierbei wäre es vermutlich ausreichend eine repräsentative experimentelle Verteilung zu nutzen. Die komponentenaufgelöste Simulation der Phasengleichgewichte mit einer Zustandsgleichung in den Produktabscheidern wäre aber weiterhin zwingend erforderlich, um die Zusammensetzung des Kreislaufstroms und die daraus resultierende Verdünnung korrekt vorhersagen zu können. PSRK hat sich hier für die CO₂-FTS als sehr geeignet gezeigt.

8 Konzeptionelle Skalierung in den industriellen Maßstab

Für eine weitere Entwicklung der CO₂-FTS ist es notwendig zu beurteilen, ob diese mit existierender Technologie in den industriellen Maßstab übertragbar wäre. Im Kontext dieser Arbeit muss zudem geklärt werden, ob und wie das Rohprodukt zu Kerosin raffiniert werden könnte. Für die konzeptionelle Betrachtung wird hier nur die Synthese und Produktaufbereitung berücksichtigt. Im Gesamtkontext einer PtL-Anlage werden H₂ und CO₂ als gegeben angenommen. Da in bisherigen technoökonomischen Studien von PtL-Prozessen die Produktkosten i.d.R. von der Eduktbereitstellung dominiert werden [15, 249, 250], wird hier eine maximale Eduktausnutzung angestrebt. Der Reaktor soll dabei als Rohrbündelreaktor ausgeführt werden. Kostenrechnungen werden nicht durchgeführt. Das im Folgenden vorgestellte Prozesslayout könnte jedoch die Basis dafür bilden.

8.1 Syntheseschleife

Aufgrund des limitierten Umsatzes pro Reaktordurchgang ist eine Rezyklierung der Edukte unerlässlich, um einen hohen Gesamtumsatz zu erreichen (s. auch Kapitel 7). Bei FTS-Anlagen kann dabei entsprechend Abbildung 8.1 zwischen einer inneren und äußeren Rezyklierung unterschieden werden [216]. Bei der inneren Rezyklierung wird ein Teil des Produktstroms (nach Abscheidung von Wasser und langkettiger Kohlenwasserstoffe) in die Synthese zurückgeführt, wie es auch in dieser Arbeit experimentell nachgestellt wurde. Bei der äußeren Rezyklierung werden Edukte, die in einer Gasaufbereitung von den kurzkettigen Kohlenwasserstoffen abgetrennt wurden, zurückgeführt.

Aufgrund der Ähnlichkeit der CO₂-FTS mit der HTFTS könnte auch das Design der Syntheseschleife analog sein (z.B. wie bei Sasol Synfuels [216]). Eine schematische Zeichnung eines möglichen Aufbaus

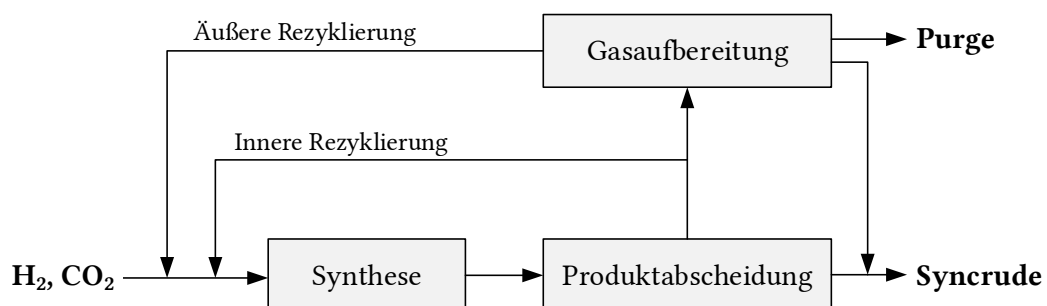


Abbildung 8.1: Vereinfachter schematischer Aufbau der Syntheseschleife eines CO₂-FTS-Prozesses.

ist in Abbildung 8.2 dargestellt. Das aus dem Reaktor austretende Reaktionsprodukt wird stufenweise kondensiert und das Kondensat (Wachs, Öl und wässrige Phase) in den Raffinerieteil der Anlage weitergeleitet. Edukte sowie nicht kondensierte Kohlenwasserstoffe werden zu einem Teil zurückgeführt (innere Rezyklierung), der Rest wird weiter aufbereitet. Für eine hohe stoffliche Effizienz des Prozesses ist der Einsatz einer kryogenen Separationseinheit notwendig [216]. Da CO_2 unter kryogenen Bedingungen ausfrieren würde, muss dieses vorher abgetrennt werden. Bei Sasol Synfuels kommt dafür eine heiße Kaliumcarbonatwäsche (BenField-Prozess) zum Einsatz [216]. Das Feedgas der BenField-Einheit muss frei von Oxygenaten sein, um die Bildung von organischen Salzen zu verhindern [251]. Deshalb ist eine vorgeschaltete Wäsche mit H_2O erforderlich. Nach der CO_2 -Abscheidung wird das restliche Gas weiter abgekühlt, um einen Teil der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe (ca. $\text{C}_3\text{--C}_5$) durch Kondensation abzutrennen. In der kryogenen Separation werden final die Permanentgase (CH_4 , C_2 , H_2 und CO) voneinander getrennt. CH_4 wird in einem Reformier zu Synthesegas umgesetzt, das in den Reaktor

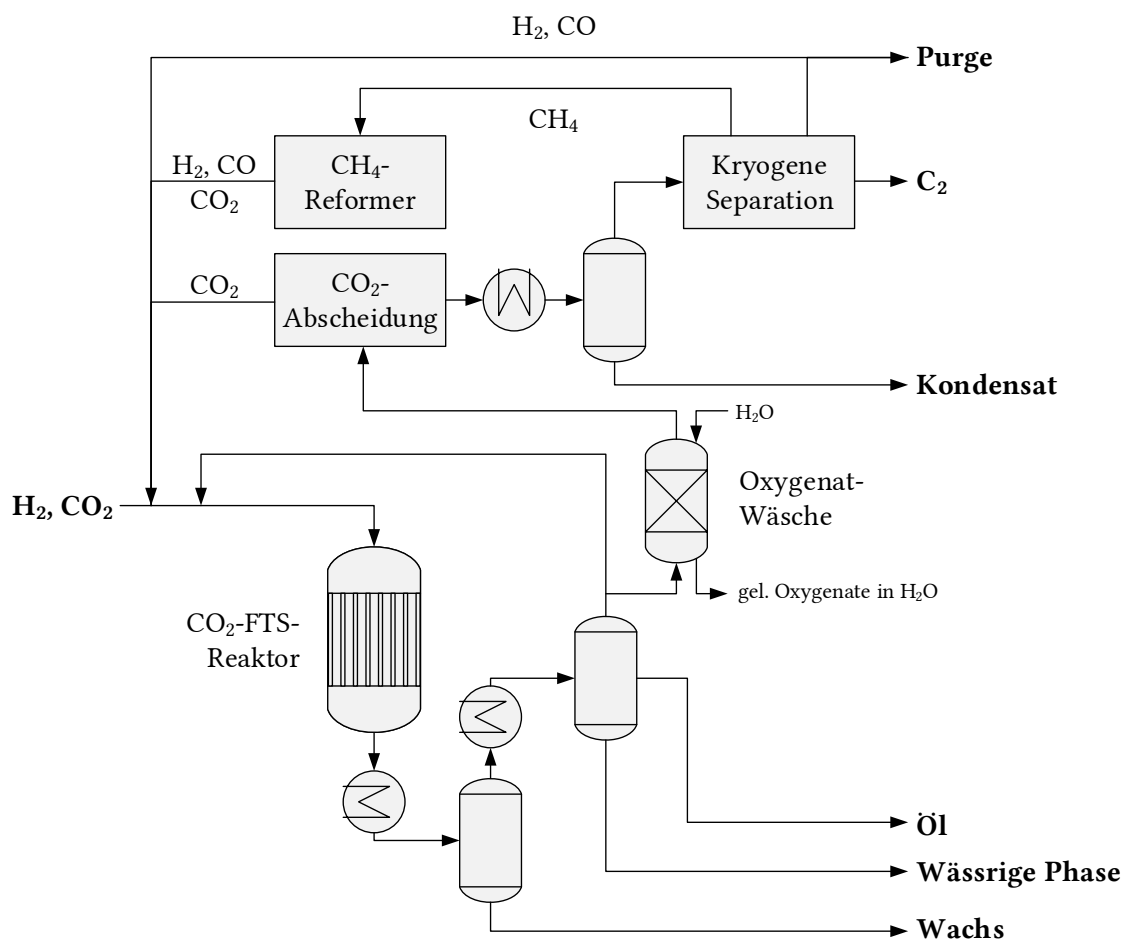


Abbildung 8.2: Vereinfachter schematischer Aufbau der Syntheseschleife einer CO_2 -FTS-Anlage adaptiert an das HTFTS-Design von Sasol Synfuels [216].

zurückgeführt wird. H_2 und CO werden direkt rezykliert, wobei ein Teil als Purge-Strom abgeführt wird, um die Aufkonzentration von Inertgasen (z.B. N_2) zu verhindern. Die Größe der äußeren Rezyklierung sollte prinzipiell minimiert werden, da diese im vorgestellten Konzept eine energieintensive kryogene Separation der gasförmigen Komponenten erfordert. Die innere Rezyklierung kann jedoch nicht beliebig groß ausgelegt werden, da sich ansonsten gasförmige Reaktionsprodukte (insb. CH_4) in der inneren Syntheseschleife anreichern. Zudem kann es bei hohen Kreislaufverhältnissen im Reaktor zu unerwünschten Sekundärreaktionen kommen (s. Kapitel 7). Im Folgenden wird deshalb ein CO_2 -Umsatz von 80% in der inneren Syntheseschleife verfolgt.

Das vorgestellte Verfahrensdesign dient lediglich als Beispiel wie mit bekannter Technologie die Peripherie eines CO_2 -FTS-Reaktors gestaltet werden könnte. Es wird deutlich, dass aufgrund der Ähnlichkeit zur HTFTS keine grundsätzlichen verfahrenstechnischen Hürden für eine weitere Skalierung bestehen. Es ist allerdings unwahrscheinlich, dass diese Konfiguration in der Realität tatsächlich die optimale Lösung darstellt. Hos et al. [252] schlagen beispielsweise in ihrer Verfahrenskonfiguration für die CO_2 -FTS statt einer Gasaufbereitung eine Verbrennung vor. Smejkal et al. [253] wiederum schlagen statt der kryogenen Separation eine Membraneinheit zur Rückgewinnung von H_2 vor. Die Bewertung verschiedener Verfahrenskonzepte geht weit über diese Arbeit hinaus und wird hier nicht weiter betrachtet. Eine optimale Verfahrenskonfiguration kann nur mit einer techno-ökonomischen Bewertung unter genauer Kenntnis der Randbedingungen gefunden werden.

8.2 2D-Simulation eines gekühlten Einzelrohres

Bei der Umsetzung des Verfahrens in einem Rohrbündelreaktor ist die thermische Auslegung einer der wichtigsten Aspekte. Ein sicherer und stabiler Betrieb ist nur bei einer effektiven Wärmeabfuhr möglich. Temperaturspitzen oder gar ein thermisches Durchgehen der Reaktion können zur Schädigung des Katalysators oder der Anlage führen. Zur Beurteilung der Temperaturgradienten im Katalysatorbett wurde deshalb eine pseudohomogene 2D-Simulation eines gekühlten Einzelrohres nach dem α_W -Modell [254] durchgeführt. Damit kann eine vorläufige Einschätzung abgegeben werden, ob die Umsetzung der CO_2 -FTS in einem Rohrbündelreaktor technisch möglich ist. Ähnliche Simulationen für die LTFTS wurden von Jess und Kern [255] veröffentlicht. Jess und Kern betonen, dass für stark exotherme Reaktionen eine 2D-Simulation für das Reaktordesign zu bevorzugen ist, da eine 1D-Simulation thermisches Durchgehen unterschätzen kann.

Eigentlich wäre im Vergleich zur konventionellen FTS ein einfacheres Reaktordesign zu erwarten, da die Reaktionsenthalpie um die endotherme RWGS reduziert ist. In Kapitel 5 wurde jedoch bereits eine Besonderheit des Reaktionssystems erwähnt: die Konzentration des Intermediärs CO ist durch das RWGS-Gleichgewicht ebenfalls temperaturabhängig. Thermisches Durchgehen ist dadurch begünstigt. Eine technische Anwendung der CO_2 -FTS erfordert deshalb eine sehr sorgfältige Reaktorauslegung.

8.2.1 Modellierung

Bei der Modellierung des Reaktionsrohres wurde angenommen, dass dieses von außen mit einem Kühlmedium (z.B. synthetisches Wärmeträgeröl) mit konstanter Temperatur temperiert wird. Eine Bilanzierung des Kühlmittels fand nicht statt. Für den Reaktor wurde angenommen, dass die Strömungsgeschwindigkeit in radialer Richtung konstant ist und die Transportkoeffizienten ortsunabhängig sind. Die Gasphase wurde als ideal angenommen und die Stoffdaten des Gasgemisches über die Eintrittsbedingungen des Reaktors (Index 0) entsprechend Abschnitt A.4 berechnet. Eine mögliche Transportlimitierung von Wärme oder Stoff zum bzw. im Inneren des Katalysators wurde vernachlässigt. Die daraus resultierende Pseudohomogenität ist daher eine Vereinfachung. Da im Folgenden aber nur die sichere thermische Auslegung des Reaktors geklärt werden soll, stellt diese Vereinfachung eher ein konservatives Szenario dar. Es wurde weiterhin angenommen, dass der Druckverlust im Reaktor nur durch die umströmte Schüttung verursacht wird. Die Bilanzgleichungen sind somit eine Komponentenbilanz für jede Spezies i , eine Enthalpiebilanz der Gasphase und eine Impulsgleichung der Strömung. Für den stationären Fall gilt dann [256–258]:

$$0 = -\frac{\partial(u_L \tilde{c}_i)}{\partial x} + \frac{D_{\text{eff,rad}}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial r} \right) + D_{\text{eff,ax}} \frac{\partial^2 \tilde{c}_i}{\partial x^2} + (1 - \epsilon_{\text{Bett}}) \rho_{\text{Kat}} \sum_j v_{i,j} r_j \quad (8.1)$$

$$0 = -\frac{\partial(T \rho_{\text{gem}} c_{p,\text{gem}} u_L)}{\partial x} + \frac{\lambda_{\text{eff,rad}}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \lambda_{\text{eff,ax}} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - (1 - \epsilon_{\text{Bett}}) \rho_{\text{Kat}} \sum_j \Delta \tilde{h}_{R,j} r_j \quad (8.2)$$

$$0 = -\frac{dp}{dx} - f \frac{\rho_{\text{gem}} u_L^2}{d_p} \quad (8.3)$$

Dabei ist u_L die Leerrohrgeschwindigkeit, ϵ_{Bett} die Porosität der Katalysatorschüttung, $D_{\text{eff,rad}}$ der effektive radiale Dispersionskoeffizient, $D_{\text{eff,ax}}$ der effektive axiale Dispersionskoeffizient, $\lambda_{\text{eff,rad}}$ die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit, $\lambda_{\text{eff,ax}}$ die effektive axiale Wärmeleitfähigkeit und f der Reibungsfaktor des Festbetts. f wurde hier über die Ergun-Gleichung berechnet [258]:

$$f = \frac{1 - \epsilon_{\text{Bett}}}{\epsilon_{\text{Bett}}^3} \left[1,75 + \frac{150 (1 - \epsilon_{\text{Bett}})}{Re_p} \right] \quad \text{mit} \quad (8.4)$$

$$Re_p = \frac{d_p \rho_{\text{gem},0} u_{L,0}}{\eta_{\text{gem},0}}. \quad (8.5)$$

Für technische Festbettreaktoren ist die axiale Ausdehnung i.d.R. so groß, dass axiale Dispersion vernachlässigt werden kann [256]. Da weiterhin der Massenstrom über die Reaktorlänge konstant ist ($\dot{M} = \rho_{\text{gem}} A u_L = \text{const.}$) und der Term ($u_L \tilde{c}_i$) durch einen Stoffstrom ersetzt werden kann, können die Gleichungen folgendermaßen umgeformt werden:

$$0 = \frac{\partial \dot{N}_i}{\partial x} + \frac{D_{\text{eff,rad}}}{u_{L,0} r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \dot{N}_i}{\partial r} \right) + A(1 - \epsilon_{\text{Bett}}) \rho_{Kat} \sum_j v_{i,j} r_j, \quad (8.6)$$

$$0 = -\frac{\dot{M} c_{p,\text{gem},0}}{A} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\lambda_{\text{eff,rad}}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) - (1 - \epsilon_{\text{Bett}}) \rho_{Kat} \sum_j \Delta \tilde{h}_{R,j} r_j. \quad (8.7)$$

Dabei ist A die Querschnittsfläche des Reaktionsrohres. Bei dieser Formulierung werden die Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit und Konzentrationen durch Stoffmengenänderung korrekt berücksichtigt. Man beachte, dass für den eindimensionalen, isothermen und isobaren Fall Gleichung 8.6 in Gleichung 5.2 übergeht, die zur Modellierung des Rohrreaktors der Laboranlage genutzt wurde. Die Randbedingungen zur Lösung des partiellen Differentialgleichungssystems lauten [256, 258]:

$$\dot{N}_i(r, x = 0) = \dot{N}_{i,0} \quad \left. \frac{\partial \dot{N}_i}{\partial r} \right|_{r=R} = 0 \quad \left. \frac{\partial \dot{N}_i}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (8.8)$$

$$T(r, x = 0) = T_0 \quad -\lambda_{\text{eff,rad}} \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} = U(T - T_K) \quad \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (8.9)$$

$$p(r, x = 0) = p_0 \quad \frac{\partial p}{\partial r} = 0 \quad (8.10)$$

Dabei ist U der auf den Innendurchmesser des Rohres bezogene Wärmedurchgangskoeffizient. Dieser setzt sich aus dem Wärmeübergangskoeffizienten an der Innenseite des Rohres (α_W), der Wärmeleitung durch das Rohr und dem Wärmeübergangskoeffizienten an der Außenseite des Rohres (α_a) zusammen (s. Gleichung 8.11). Die Kühlmitteltemperatur T_K wurde der Eintrittstemperatur des Gases gleichgesetzt. Die Korrelationen zur Berechnung von α_W , $D_{\text{eff,rad}}$ und $\lambda_{\text{eff,rad}}$ entsprechen den aktuellen Empfehlungen des VDI-Wärmeatlas [254] und sind im Anhang ab Seite 179 gegeben. α_a wurde als $1000 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$

angenommen.

$$\frac{1}{U} = \frac{d_i}{\alpha_a d_a} + \frac{d_i \ln \frac{d_a}{d_i}}{2\lambda_{\text{Stahl}}} + \frac{1}{\alpha_w} \quad (8.11)$$

Bei der Simulation wurden typische FTS-Bedingungen, ähnlich dem ARGE-Prozess[†] [93], angenommen. Als Katalysatorgeometrie wurden Extrudate mit einem Durchmesser von 1,5 mm und einer Länge von 5 mm (Äquivalentdurchmesser: 2,5 mm) verwendet. Der Reaktor wurde als Kreislaufreaktor mit einem volumetrischen Rücklaufverhältnis von 2 (gravimetrisch $\approx 2,5$) modelliert. Dabei wurde ein CO₂-Umsatz pro Reaktordurchgang von 30% angestrebt. Entsprechend des Kreislaufmodells aus Kapitel 7 entspricht dies unter Berücksichtigung des Verdünnungseffekts von rückgeführten Kohlenwasserstoffen einem Gesamtumsatz von 80%. Für die 2D-Simulation wurde das global-kinetische Modell aus Kapitel 5 verwendet. Kohlenwasserstoffe wurden vereinfacht mit n-Butan als Pseudokomponente modelliert. Eine realistische Eintrittszusammensetzung des Reaktors wurde mit dem Kreislaufmodell aus Kapitel 7 abgeschätzt: CO₂/H₂/CO/H₂O/C₄H₁₀: 0,196/0,616/0,014/0,001/0,173 (molar). Die Experimente dieser Arbeit wurden größtenteils bei 10 bar durchgeführt. Dementsprechend wurde auch die Reaktorsimulation für diesen Druck aufgesetzt, um in einem validierten Betriebsbereich zu bleiben. Alle relevanten Simulations- und Stoffparameter sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

Die Lösung des partiellen Differentialgleichungssystems erfolgte mit *pdepe* in MATLAB. Zur Gewährleistung von Gitterunabhängigkeit wurde die Simulation mit 1000 axialen und 100 radialen Stützstellen durchgeführt. Die Validierung des Modells anhand von experimentellen Daten der Kreislaufanlage war nicht möglich. Die Vernachlässigung der axialen Dispersion von Wärme ist für den vergleichsweise kurzen Reaktor der Kreislaufanlage (Länge der Reaktionszone: ca. 20 cm) nicht gerechtfertigt. Insbesondere wurde in den Experimenten nicht die Ausbildung eines *cold spot* am Reaktoreintritt beobachtet (vgl. Abbildung 7.1). Die Berücksichtigung der axialen Dispersion ist mit *pdepe* nicht möglich und hätte die Anwendung der deutlich komplexeren PDE-Toolbox in MATLAB erfordert. Zur Validierung wurden die Element- und Enthalpiebilanzen überprüft. Der Fehler der Elementbilanz war $\ll 0,001\%$ und damit im Bereich der numerischen Genauigkeit des Solvers. Der Fehler der Enthalpiebilanz lag bei 0,11% (Bilanzfehler relativ zum abgeführten Wärmestrom). In Anbetracht der Annahme, dass die thermophysikalischen Stoffdaten keine Temperaturabhängigkeit aufweisen, ist dies ein vertretbares Ergebnis.

[†]Fe-basierter LTFTS-Prozess in Rohrbündelreaktoren, der nach dem 2. Weltkrieg von der Arbeitsgemeinschaft Ruhrchemie-Lurgi (ARGE) entwickelt wurde und seit den 1950er Jahren von Sasol in Sasolburg eingesetzt wird

Tabelle 8.1: Übersicht der Simulationsparameter für die 2D-Simulation eines gekühlten Einzelrohres nach dem α_W -Modell (alle Werte für die Eintrittsbedingungen, Index 0, des Reaktors: $p_0 = 10$ bar und $T_0 = 563,15$ K)

Reaktionsbedingungen			Rohrdaten		
T_0	K	563,15	L	m	6
p_0	bar	10	d_i	mm	46
H_2/CO_2	mol mol ⁻¹	3,1	d_a	mm	56
R	m ³ m ⁻³	2	$\lambda_{\text{Stahl}}^\dagger$	W m ⁻¹ K ⁻¹	18
T_K	K	563,15	$u_{L,0}$	m s ⁻¹	0,51
Katalysatoreigenschaften			Gaseigenschaften		
d_p	mm	2,5	η_{gem}	Pa s	$1,977 \cdot 10^{-5}$
ρ_{Kat}	kg m ⁻³	1221	ρ_{gem}	kg m ⁻³	4,33
λ_{Kat}	W m ⁻¹ K ⁻¹	0,3	λ_{gem}	W m ⁻¹ K ⁻¹	0,138
ϵ_{Bett}	-	0,4	$c_{p,\text{gem}}$	J kg ⁻¹ K	2737
Reaktionsdaten			Transportparameter		
$\Delta \tilde{h}_{R,RWGS}$	kJ mol ⁻¹	39	α_W	W m ⁻² K ⁻¹	672
$\Delta \tilde{h}_{R,FTS}$	kJ mol ⁻¹	-170	α_a	W m ⁻² K ⁻¹	1000
			U	W m ⁻² K ⁻¹	391
			$\lambda_{\text{eff,rad}}$	W m ⁻¹ K ⁻¹	2,96
			$D_{\text{eff,rad}}$	m ² s ⁻¹	$2,299 \cdot 10^{-4}$
			f	-	19,4

[†]Das Rohprodukt ist durch die enthaltenen kurzkettigen Carbonsäuren stark korrosiv und erfordert den Einsatz von rostfreiem Stahl (hier: 1.4571 [259]) für die Reaktorrohre

8.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Simulation werden in den Abbildungen 8.3 und 8.4 gezeigt. Die Temperaturverteilung über das gesamte Rohr (Abbildung 8.3) und der Verlauf in der Reaktormitte (Abbildung 8.4 links) verdeutlichen, dass unter den angenommenen Bedingungen mit ausgeprägten axialen und radialen Temperaturgradienten zu rechnen ist. Es kommt zunächst am Reaktoreintritt zu einer Abkühlung auf ca. 285 °C (*cold spot*) und anschließend in der Reaktormitte zu einer deutlichen Erwärmung auf ca. 325 °C (*hot spot*). Der CO₂-Umsatz (Abbildung 8.4) steigt im vorderen Bereich des Reaktors zuerst schnell an und flacht dann ab 1 m Reaktorlänge deutlich ab. Für den modellierten Fall wird ein Umsatz pro Reaktordurchgang von ca. 30% erreicht, was einer Produktionskapazität pro Reaktionsrohr von ca. 15 kg Kohlenwasserstoffen pro Tag entspricht. Der Druckverlust beträgt dabei 0,46 bar (4,6% des Eingangsdrucks).

Der Grund für die charakteristischen Verläufe kann anhand des rechten Graphen in Abbildung 8.4 erläutert werden. Hier sind die radial gemittelten Reaktionsraten der RWGS und FTS logarithmisch über die Reaktorlänge aufgetragen. Am Reaktoreintritt ist die Reaktionsgeschwindigkeit der endothermen RWGS sehr hoch und liegt ca. eine Größenordnung über der FTS. Dadurch kommt es zu einer Abkühlung

des Reaktionsgemisches und der Ausbildung des *cold spot*. Die Reaktionsrate der RWGS nimmt aufgrund der Produktinhibierung und Gleichgewichtslimitierung (s. Abschnitt 5.3) sehr schnell ab, womit auch das Abflachen des CO₂-Umsatzes erklärt werden kann. Nach ca. 0,5 m Reaktorlänge dominiert die exotherme FTS das Reaktionsgeschehen und es kommt zur Ausbildung des *hot spot*. Nach dem *hot spot* kommt die Reaktion nahezu zum Erliegen und der CO₂-Umsatz steigt nur noch sehr leicht.

Die starke Variation der Reaktionsraten ist eine Herausforderung für das Reaktordesign und eine effektive Temperaturkontrolle. Die Wärmeabfuhr des Reaktors muss auf den *hot spot* ausgelegt werden und ist dadurch für den Großteil des Reaktors überdimensioniert. Das Ziel sollte aber eine möglichst gleichmäßige Wärmefreisetzung über die Reaktorlänge sein. Aus diesem Grund werden industrielle FTS-Festbettreaktoren als Kreislaufreaktor bei begrenztem Umsatz pro Reaktordurchgang (30–40%) betrieben [207]. Dieses Konzept wurde hier bereits angewandt. Unter den modellierten Bedingungen würde es bei einem reinen H₂/CO₂-Feed zu einer Maximaltemperatur von 370 °C kommen. Man könnte zwar die Wärmeabfuhr und dadurch die Temperaturkontrolle durch einen geringeren Rohrdurchmesser oder eine höhere Strömungsgeschwindigkeit verbessern. Dies würde aber vorerst nichts am ungleichmäßigen Reaktionsablauf ändern.

Ein sinnvollerer Ansatz wäre die Verwendung eines weniger aktiven Katalysators am Reaktoreintritt bzw. eine Verdünnung der Schüttung mit Inertmaterial. Dadurch kann die volumetrische Wärmefreisetzung gesteuert und besser über die Reaktorlänge verteilt werden. In Hinblick auf die in Kapitel 6 diskutierte innere Stofftransportlimitierung von CO₂ ist eine geringere Beladung des Katalysators mit Aktivmaterial (bzw. Gestaltung als Schalenkontakt) ohnehin sinnvoll. Dies würde die volumetrische Wärmefreisetzung der Reaktion bereits reduzieren. Eine Gleichstromführung der Reaktion mit dem Kühlmedium bietet ein weiteres Potenzial zur Homogenisierung des Reaktionsablaufs. Durch die kontinuierliche Erwärmung des Kühlmediums könnte die Temperatur am Reaktorende erhöht und dadurch die Reaktionsraten an dieser Stelle gesteigert werden. Falls dies sicherheitstechnisch zu riskant sein sollte, wäre auch die Auftrennung des Mantelraums des Festbettreaktors in zwei Zonen (alternativ zwei gestufte Reaktoren)

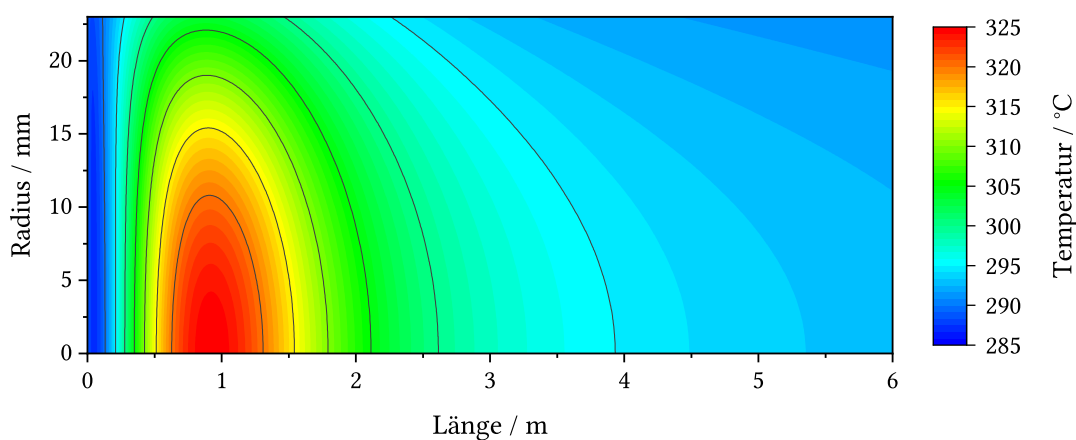


Abbildung 8.3: Simulierte Temperaturverteilung im betrachteten Einzelrohr. Bedingungen s. Tabelle 8.1.

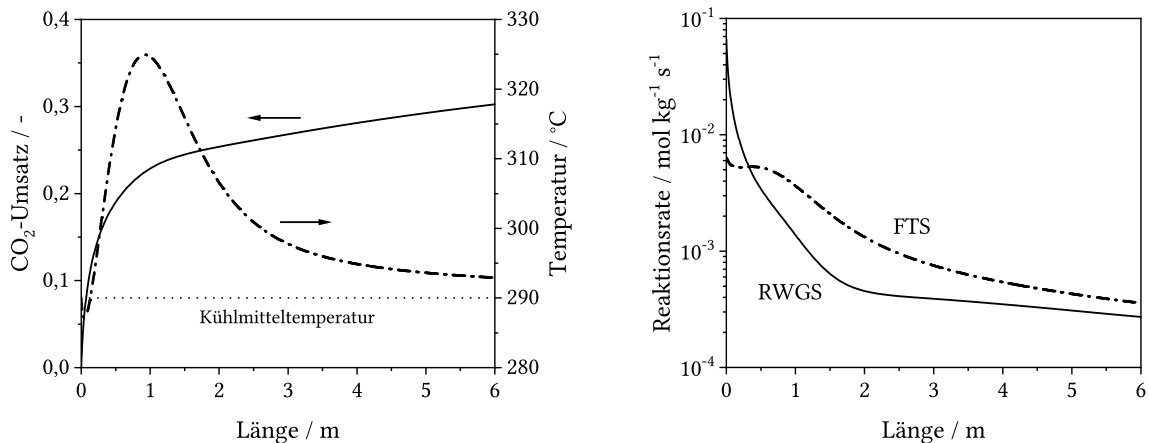


Abbildung 8.4: Simulierter, radial gemittelter CO_2 -Umsatz und simulierte Temperatur in der Reaktormitte über die Reaktorlänge (links). Simulierte, radial gemittelte Reaktionsraten von RWGS und FTS über die Reaktorlänge (rechts). Bedingungen s. Tabelle 8.1.

denkbar: Eine kühlere Zone im oberen Teil des Reaktors zur Kompensation des *hot spot* und eine wärmere Zone im unteren Teil zum Erreichen eines ausreichenden Umsatzes.

Die Kapazität von 15 kg Kohlenwasserstoffen pro Reaktionsrohr und Tag ist geringer als bei konventionellen Fe-basierten FTS-Festbettreaktoren. Das ursprüngliche ARGE-Design (Eingangsdruck: 27 bar) wies eine Kapazität von ca. 30 kg pro Reaktionsrohr und Tag auf (21 000 t pro Jahr bei 2050 Rohren [57]). Durch die Erhöhung des Eingangsdrucks auf 45 bar (bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit) konnte die Kapazität um weitere 50% gesteigert werden [260]. Eine Erhöhung des Drucks führt nicht nur zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch zu einer deutlichen Verbesserung der radialen Wärmeleitung im Festbett (bei gleicher Anströmgeschwindigkeit). Im hier modellierten Fall hängt die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit des Festbetts nahezu linear vom Absolutdruck ab (vgl. Gleichung A.35). Die höheren Reaktionsgeschwindigkeiten können dementsprechend durch eine verbesserte Wärmeabfuhr teilweise kompensiert werden. Insgesamt wird die Wärmeabfuhr aber immer die erreichbare Kapazität bestimmen.

Auch bei der CO_2 -FTS wäre zur Kapazitätssteigerung der Betrieb bei höheren Drücken wünschenswert. Der Grund für die Fokussierung auf 10 bar bei den Experimenten dieser Arbeit lag in der Fehlinterpretation von Ergebnissen von Vorversuchen bei 30 bar. Bei $T = 300\text{ °C}$, $p = 30\text{ bar}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ und $\text{GHSV} = 1800\text{ mL}_\text{N}\text{ h}^{-1}\text{ g}^{-1}$ kam es zu einer starken Katalysatordeaktivierung. Es wurden deshalb im Folgenden die Experimente hauptsächlich bei $p = 10\text{ bar}$ durchgeführt, bei denen der Katalysator stabil war. Der Grund für die Deaktivierung bei 30 bar lag jedoch nicht unbedingt am Druck, sondern vermutlich eher an der langen Verweilzeit (und dem daraus resultierenden Umsatz). Es wurde in späteren Messungen beobachtet, dass der Katalysator nur bis zu einem CO_2 -Umsatz von ca. 40% stabil betrieben werden kann (s. Kapitel 5). Diese Grenze wurde bei den Experimenten bei 30 bar deutlich überschritten. Das Katalysatorverhalten bei höheren Drücken sollte deshalb bei kürzeren Verweilzeiten genauer untersucht

werden. Sofern die Reaktion bei ≥ 30 bar betrieben werden kann, sollten dann für Rohrbündelreaktoren Produktionskapazitäten ähnlich der konventionellen Fe-basierten FTS möglich sein.

8.3 Produktraffinierung zu Kerosin

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf synthetischem paraffinischem Kerosin[†] (SPK) zur Nutzung in Flugturbinenkraftstoff für den internationalen, zivilen Luftverkehr entsprechend ASTM D7566 [26]. Die CO₂-FTS ist ein neuer Prozess, der in der Norm bisher nicht berücksichtigt wird. Für einen tatsächlichen Einsatz muss ein Zulassungsverfahren nach ASTM D4054 [45] durchlaufen werden, in dem die Tauglichkeit des damit produzierten SPK gezeigt wird. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung und vieler Gemeinsamkeiten mit der HTFTS ist jedoch nicht zu erwarten, dass es zu grundsätzlichen Problemen bei einer möglichen Zulassung kommen würde. Es wird deshalb im Folgenden davon ausgegangen, dass die gleichen Spezifikationen wie für ein SPK aus der klassischen FTS (FT-SPK) gelten würden.

8.3.1 Kraftstoffspezifikationen und Raffinierziel

ASTM 7566 definiert die Spezifikationen für Flugturbinenkraftstoff für die zivile Luftfahrt (Jet A[‡] & Jet A-1), der synthetische Kohlenwasserstoffe aus nichtkonventionellen Quellen enthält. Entsprechend Annex A1 darf FT-SPK zu einem Volumenanteil von bis zu 50% zu einem konventionellen Kerosin beigemischt werden. Dabei gelten sowohl für den FT-SPK-Batch, als auch für den final gemischten Flugturbinenkraftstoff, dedizierte Spezifikationen. Einige wichtige Parameter sind in Tabelle 8.2 zusammengefasst und werden im Folgenden diskutiert. Die Diskussion aller Spezifikationen geht weit über diese Arbeit hinaus und wird an dieser Stelle nicht erfolgen.

Volatilität

Die Volatilität wird über mehrere Destillationstemperaturen und den Flammpunkt festgelegt. Der Endpunkt der Destillation stellt mit 300 °C die obere Grenze des zulässigen Siedebereichs dar. Dementsprechend darf nur ein geringer Anteil der enthaltenen Kohlenwasserstoffe mehr als 16 Kohlenstoffatome aufweisen (vgl. Tabelle 8.3) [261]. Die untere Grenze des zulässigen Siedebereichs wird zum einen durch T_{10} festgelegt, die vorschreibt, dass mindestens 10 Vol.-% bei einer Destillationstemperatur von 205 °C aufgefangen werden. Der Anfangspunkt des Siedebereichs ist nicht vorgeschrieben, wird jedoch indirekt über den Flammpunkt von 38 °C bestimmt, der die untere Grenze der zulässigen Kohlenwasserstoffe ca.

[†]Die Begriffe *Flugturbinenkraftstoff* und *Kerosin* werden in dieser Arbeit nicht synonym verwendet. Flugturbinenkraftstoff bezeichnet einen spezifikationsgerechten Kraftstoff, der für die Nutzung in der zivilen Luftfahrt zugelassen ist (i.d.R. Jet A-1). Kerosin bezeichnet ein Kohlenwasserstoffgemisch, das ein Bestandteil von Flugturbinenkraftstoff ist bzw. zu diesem verarbeitet werden könnte.

[‡]Jet A wird hauptsächlich in den USA verwendet und hier vernachlässigt. Spezielle Spezifikationen wie Jet B nach ASTM D6615 oder TS-1 nach GOST 10227-62 für Polarregionen sowie Militärspezifikationen werden hier ebenfalls nicht betrachtet.

Tabelle 8.2: Auszug der Spezifikationen von Jet A-1 und FT-SPK nach ASTM D7655 [26]

Parameter		Jet A-1	FT-SPK
Destillationstemperaturen / °C:			
10% Ausbeute (T_{10})	max.	205	205
Endpunkt	max.	300	300
$T_{50} - T_{10}$	min.	15	n.a.
$T_{90} - T_{10}$	min	40	22
Flammpunkt / °C	min.	38	38
Dichte bei 15 °C / kg m ⁻³		775–840	730–770
Gefrierpunkt / °C	max.	-47	-40
Viskosität bei -20 °C / mm ² s ⁻¹	max.	8	n.a.
Viskosität bei -40 °C / mm ² s ⁻¹	max.	12	n.a.
Säurezahl / mg KOH g ⁻¹	max.	0,10	0,015
Chemische Zusammensetzung:			
Aromaten	min.	8 Vol.-%	n.a.
	max.	25 Vol.-%	0,5 Gew.-%
Cyclo-Alkane	max.	n.a.	15 Gew.-%

bei C₉ festlegt [261]. Des Weiteren existieren Minimalanforderungen an die Steigung der Destillationskurve ($T_{50} - T_{10}$ und $T_{90} - T_{10}$), die einen zu engen Siedebereich verhindern. Insgesamt entsprechen die Anforderungen in etwa einem Kohlenwasserstoffbereich von C₉-C₁₆.

Dichte

Die Spezifikationen für die Dichte des FT-SPK und des finalen Flugturbinenkraftstoffes unterscheiden sich erheblich (s. Tabelle 8.2: 730–770 kg m⁻³ für FT-SPK vs. 775–840 kg m⁻³ für Jet A-1). Ein FT-SPK, das ausschließlich lineare und verzweigte Alkane enthält, kann die Anforderungen an die Dichte von Jet A-1 nicht erfüllen (vgl. die Stoffdaten einiger Alkane im Kerosinbereich in Tabelle 8.3) [261]. Diese erfordert das Vorhandensein von Cyclo-Alkanen oder Aromaten [261]. Je nach Zusammensetzung des FT-SPK und des konventionellen Kerosins kann die Dichte ein limitierender Faktor für den möglichen Beimischanteil sein und in der Praxis deutlich unter 50 Vol.-% liegen [26]. Dies ist auch ein Sicherheitsfaktor, der es physikalisch schwierig macht einen höheren SPK-Anteil als 50 Vol.-% zu erreichen [262].

Tieftemperatureigenschaften

Die Spezifikationen für Gefrierpunkt und Viskosität garantieren bei einem Flugturbinenkraftstoff die Pumpfähigkeit bei niedrigen Temperaturen und damit die Einsatzfähigkeit bei hohen Flughöhen [261]. Die Tieftemperatureanforderungen erfordern eine deutliche chemische Modifikation eines FT-Syncrudes. Hydriertes FT-Rohprodukt besteht überwiegend aus linearen Alkanen, die einen sehr hohen Gefrierpunkt aufweisen (s. Tabelle 8.3). Durch geeignete Raffinierverfahren muss deshalb der Anteil an iso-Alkanen deutlich erhöht werden. Moses [262] gibt eine Übersicht über die Zusammensetzung und Eigenschaften

einiger FT-SPKs. Beispielsweise hat Syntroleum S-8, das einen Siedebereich von 144–276 °C aufweist, einen iso-Alkan-Anteil von >80 Gew.-% bei einem Gefrierpunkt von –51 °C [261, 262]. Die Art und Position der Verzweigung von iso-Alkanen hat einen Einfluss auf den Gefrierpunkt und ist für langkettige Kohlenwasserstoffe sehr relevant (vgl. Isomere von Pentadecan in Tabelle 8.3). Cyclo-Alkane weisen ebenfalls niedrige Gefrierpunkte auf, sind jedoch in FT-SPK auf 15 Gew.-% begrenzt. Bei einem Gefrierpunkt deutlich unterhalb der Spezifikation werden in der Regel auch die Anforderungen an die Viskosität erfüllt [261].

Zusammensetzung

Jet A-1 nach ASTM D7566 muss einen Mindestanteil von 8 Vol.-% Aromaten[†] aufweisen. Dies ist notwendig, um die Kompatibilität von Dichtungen in Kraftstoffsystemen von existierenden Flugzeugen zu gewährleisten und dadurch Leckagen durch unterschiedliches Schwellverhalten zu verhindern [261, 262]. FT-SPK darf wiederum maximal 0,5 Gew.-% Aromaten aufweisen. Dementsprechend kann je nach Zusammensetzung des konventionellen Kraftstoffanteils auch der Mindestanteil von Aromaten den Beimischanteil von FT-SPK auf unter 50 Vol.-% limitieren. Der Anteil von Cyclo-Alkanen ist in FT-SPK auf 15 Gew.-% limitiert, für Jet A-1 jedoch nicht vorgegeben.

Für FT-SPK gelten strengere Spezifikationen für die Säurezahl, die thermische Stabilität und Verunreinigungen mit "nicht-Kohlenwasserstoffen" (N₂, H₂O, S, Metalle und Halogene) als für Jet A-1. FT-Syncrude enthält, anders als Erdöl, einen hohen Anteil an sauerstoffhaltigen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen [216]. Diese würden zu einer geringen thermischen Stabilität führen und müssen durch Hydrierverfahren abgesättigt werden. Die strengen Anforderungen gewährleisten dabei, dass eine ausreichende Hydrierung stattgefunden hat. Die Grenzen für Verunreinigungen dienen als wichtiges Kriterium für den Nachweis der Qualitätssicherung [261].

Raffinierziel

Das Raffinierziel ist entsprechend der Spezifikationen für FT-SPK somit die selektive Erzeugung von Alkanen (vor allem iso-Alkane) im Bereich C₉–C₁₆. Es sollte berücksichtigt werden, dass die Raffinierung zwar auf die Maximierung dieser Fraktion ausgelegt werden kann, Nebenprodukte aber aufgrund der komplexen Zusammensetzung des Rohprodukts nicht vermieden werden können. Es wäre möglich die Nebenprodukte durch weitere Verfahren (z.B. Reformierung der leichteren Fraktionen und Spaltung der Dieselfraktion) weiter aufzuarbeiten. Ohne eine Kostenrechnung kann jedoch nicht beurteilt werden, ob dies sinnvoll ist und wird hier nicht betrachtet. Eine reale Raffinerie müsste hinsichtlich ökonomischer Aspekte optimiert werden. Kraftstoffe aus PtL-Verfahren sind zum aktuellen Zeitpunkt nicht konkurrenzfähig zur erdölbasierten Herstellung [78]. Mithilfe von Quoten und dadurch garantierten

[†]Diese Spezifikation gilt nicht für Jet A-1 nach ASTM D1655

Abnahmepreisen (wie für PtL-Kerosin geplant, s. Kapitel 1.2) könnten solche Verfahren aber in den nächsten Jahren wirtschaftlich werden.

Tabelle 8.3: Stoffdaten einiger Alkane im Kerosinbereich [263, 264]

Komponente	Normalsiede- punkt / °C	Gefrier- punkt / °C	Dichte, 15 °C / kg m ⁻³	Flamm- punkt / °C
n-Oktan	125,7	-56,8	706,3	13,3
n-Nonan	150,8	-53,5	721,1	31,1
n-Decan	174,1	-29,6	733,5	46,1
n-Undecan	195,9	-25,6	743,8	65,0
n-Dodecan	216,3	-9,6	752,0	73,9
n-Tridecan	235,5	-5,4	761,0	
n-Tetradecan	253,6	5,9	762,6	
n-Pentadecan	270,7	9,9	771,4	
n-Hexadecan	286,9	18,2	776,5	
n-Heptadecan	302,0	22,0	778,9	
2-Methyloktan	148,8	-80,4	717,0	
2-Methylnonan	167,0	-74,7	729,9	
3-Methylnonan	167,8	-84,8	736,8	
4-Methylnonan	165,7	-98,7	735,7	
2-Methyldecan [†]	189,9	-49,5	736,9	
3-Methyldecan [†]	190,9	-79,5	742,3	
4-Methyldecan [†]	186,9	-77,5	741,8	
2,3-Dimethylnonan [†]	186,8	-117,7	747,1	
2-Methyldodecan [†]	229,4	-26,0	753,3	
3-Methyldodecan [†]	230,2	-59,5	759,7	
4-Methyldodecan [†]	227,6	-52,8	758,1	
2-Methyltetradecan [†]	264,0	-8,9	766,0	
3-Methyltetradecan [†]	265,0	-36,0	770,5	
4-Methyltetradecan [†]	262,7	-30,5	771,3	
2,3-Dimethyltridecan [†]	263,7	-42,3	773,4	
2,4,6-Trimethyldodecan [†]	235,0	-112,0	767,4	
Ethylcyclohexan	131,8	-111,3	791,3	
n-Propylcyclohexan	156,7	-94,9	797,3	
n-Butylcyclohexan	180,9	-74,7	802,6	

[†]Dichte bei 20 °C

8.3.2 Raffineriedesign

In Abbildung 8.5 ist eine vereinfachte schematische Zeichnung eines möglichen Raffineriekonzepts mit einem Fokus auf paraffinische Kerosinkomponenten dargestellt. Das Konzept basiert auf einer konzeptionellen Studie von de Klerk [39] für einen HTFTS-Prozess. Die Produktion von Benzin und Chemikalien wird im vorgestellten Konzept nicht betrachtet, könnte allerdings in einer industriellen Anwendung in Hinblick auf eine bessere Kohlenstoffausnutzung (insbesondere effizientere Nutzung der Naphthafraktion) und Wirtschaftlichkeit sinnvoll sein.

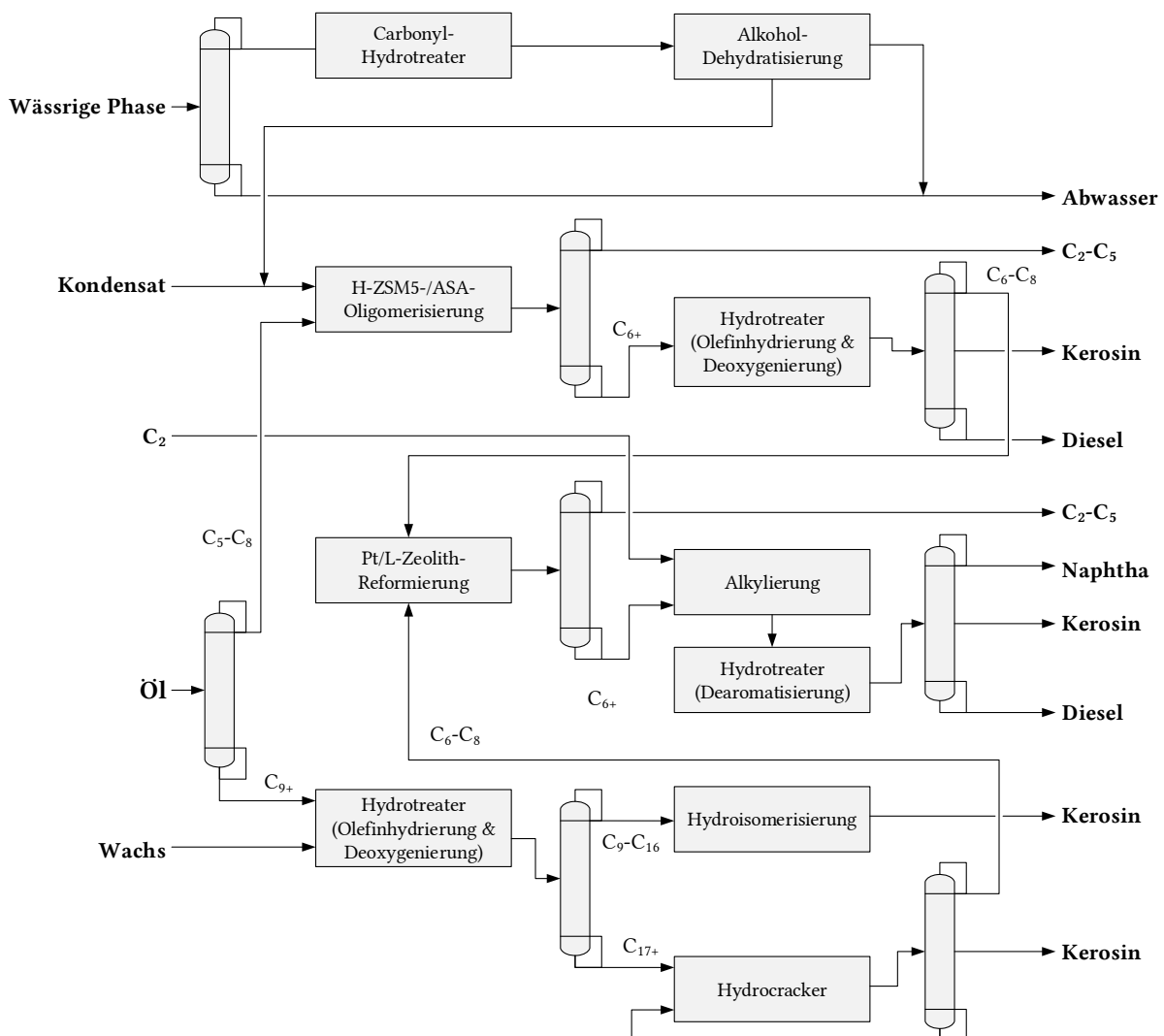


Abbildung 8.5: Vereinfachtes Schema einer möglichen Produktaufbereitung des Rohprodukts der CO₂-FTS mit Fokus auf paraffinischem Kerosin, angelehnt an de Klerk [39].

Das Raffineriekonzept sieht grundsätzlich die Maximierung der C₉-C₁₆-Fraktion vor. Kohlenwasserstoffe mit einer geringeren Kohlenstoffzahl müssen dafür mit einer geeigneten Technologie zu längeren Ketten verknüpft werden. Die Kohlenwasserstoffe, die bereits im gewünschten Kettenlängenbereich liegen, müssen hydriert und ggf. zusätzlich isomerisiert werden. Die langkettige Produktfraktion (C₁₇₊) muss mit einer geeigneten Spalttechnologie in den gewünschten Kettenlängenbereich konvertiert werden. Für hohe Mitteldestillatausbeuten ist Hydrocracken an bifunktionalen Edelmetallkatalysatoren die industriell etablierte Spalttechnologie [206, 216]. Dabei kommt es simultan auch zu einer Isomerisierung des Produkts.

Da das vorgestellte Rohprodukt einen hohen Anteil an Alkenen aufweist, ist Oligomerisierung die sinnvollste Technologie für die C₃-C₈-Fraktion. Für eine hohe Mitteldestillatausbeute eignen sich insbesondere die Oligomerisierung an H-ZSM5-Zeolith oder amorphem Aluminiumsilikat (ASA) [39, 206]. PetroSA setzt in Mossel Bay (Südafrika) beispielsweise den H-ZSM5-basierten COD-Prozess (*Conversion of Olefines to Distillate*) ein [265], der von Süd-Chemie (heute Clariant) und dem South African Central Energy Fund speziell zur Raffinierung von HTFTS-basierten Alkenen zu Diesel entwickelt wurde [265]. ASA-Oligomerisierung ermöglicht ähnliche Mitteldestillatausbeuten, die Cetanzahl des produzierten Diesels ist jedoch aufgrund des stärker verzweigten Produkts geringer [39]. Falls in der Kerosinfraktion eine stärkere Isomerisierung zur Verbesserung der Kaltfließigenschaften notwendig sein sollte, wäre eine ASA-Oligomerisierung zu Lasten der Dieselqualität vorzuziehen.

Da Cycloparaffine ebenfalls unter ASTM D7566 zugelassen sind, könnte es zur Erhöhung der Kerosin-ausbeute sinnvoll sein, die C₆-C₈-Naphthafraktion ebenfalls zu nutzen. Die Umsetzung könnte durch Pt/L-Zeolith-Reformierung des Naphthas zu Aromaten, Alkylierung der Aromaten mit Ethen und anschließende Hydrierung (Dearomatisierung) erfolgen [39].

Ein Großteil der bei der Reaktion gebildeten Oxygenate liegt in der wässrigen Produktphase vor und stellt einige Gewichtsprozent des Kohlenwasserstoffprodukts dar (s. Kapitel 7). Für eine hohe Kohlenstoffeffizienz ist es deshalb notwendig auch diese Produktfraktion zu raffinieren. Ein einfacher Ansatz ist die partielle Hydrierung der Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren zu Alkoholen und die anschließende Dehydratisierung der Alkohole zu Alkenen [39, 163]. Diese können anschließend ebenfalls oligomerisiert werden. Das restliche wässrige Produkt muss mit Klärverfahren aufgearbeitet werden, bevor es in Oberflächenwasser eingeleitet werden kann oder für die Elektrolyse aufbereitet wird.

Eine große Herausforderung bei der Raffinierung des Rohprodukts der Fe-basierten FTS ist die hohe Selektivität zu Oxygenaten. Für die CO₂-FTS unter den hier untersuchten Bedingungen wurde bereits in Kapitel 7 gezeigt, dass eine vergleichbare Menge an sauerstoffhaltigen Verbindungen wie bei der HTFTS zu erwarten ist. Insbesondere Carbonsäuren stellen ein großes Problem bei der Wahl der Hydrierkatalysatoren dar. Diese können bei nicht sulfidierten Katalysatoren (z.B. Nickelkatalysatoren) zum Metallaustrag führen. Industriell werden bei eisenbasierten FT-Prozessen deshalb sulfidierte, geträgerte Metallkatalysatoren eingesetzt (z.B. NiMo/Al₂O₃ oder CoMo/Al₂O₃) [206, 266, 267]. Dies ist allerdings nicht besonders intuitiv, da FT-Rohprodukt quasi schwefelfrei ist und die Katalysatoren die

Zugabe von Schwefelkomponenten (z.B. H_2S) zur Aufrechterhaltung der Sulfidierung erfordern. Die Entwicklung von alternativen, Sauerstoff-toleranten Hydrierkatalysatoren ist Gegenstand der aktuellen Forschung [268]. Die Motivation ist dabei jedoch eher die Hydrodeoxygenierung von Biomasse-basierten Kohlenwasserstoffgemischen, die ebenfalls einen hohen Anteil an Oxygenaten aufweisen.

8.4 Schlussfolgerungen

Die konzeptionelle Skalierung der CO₂-FTS in den industriellen Maßstab hat gezeigt, dass keine grundsätzlichen verfahrenstechnischen Hürden für eine weitere Skalierung eines Kreislaufreaktor-konzepts existieren. Aufgrund der zahlreichen Gemeinsamkeiten mit der HTFTS könnten größtenteils existierende technische Konzepte adaptiert werden.

Die 2D-Simulation eines gekühlten Einzelrohrs hat dabei gezeigt, dass ein Rohrbündelreaktor prinzipiell eingesetzt werden könnte. Die stark variierenden Reaktionsraten von RWGS und FTS stellen zwar für das Design eine Herausforderung dar, es existieren jedoch mehrere technische Ansätze mit denen ein homogener Reaktionsablauf über die Reaktorlänge erreicht werden kann. Für die Anwendung eines Festbetts bestehen allerdings noch ungeklärte Fragen bzgl. eines Langzeitbetriebs. Für die konventionelle FTS ist bekannt, dass es bei erhöhten Temperaturen bei Fe-basierten Katalysatoren zur Bildung von elementarem Kohlenstoff kommt, der zu einem Anstieg des Druckverlusts und auch zu einer Verstopfung des Festbetts führen kann. Bei den Untersuchungen dieser Arbeit (max. 400 h TOS) trat dieses Problem nicht auf, die Versuchslaufzeit war für eine abschließende Beurteilung jedoch nicht ausreichend. Zudem erfordert die mäßige Langzeitstabilität (einige Monate) von Fe-basierten FTS-Katalysatoren einen regelmäßigen Katalysatortausch bzw. eine Regenerierung. Zur Begegnung dieser Probleme werden bei der HTFTS deshalb Wirbelschichtreaktoren eingesetzt, die einen Katalysatortausch während des Betriebs ermöglichen und resistent gegenüber Kohlenstoffbildung sind. Für eine industrielle Anwendung der CO₂-FTS sollten diese ebenfalls in Betracht gezogen werden.

Aufgrund der zahlreichen Analogien des Produktspektrums mit der HTFTS existieren bereits ausgereifte Verfahren zur Raffinierung des Rohprodukts der CO₂-FTS. Die selektive Aufarbeitung zu SPK ist dabei möglich und Ausbeuten von > 60 Gew.-% (Ausbeute an SPK in Bezug auf die eintretenden Kohlenwasserstoffströme in Abbildung 8.5) scheinen technisch bereits möglich zu sein [39]. Die Komplexität der Aufarbeitung erfordert jedoch eine großtechnische, komplexe Raffinerie. Eine dezentrale, kleinskalige Anwendung, wie sie im Rahmen von PtL-Konzepten teilweise verfolgt wird [208], ist für die CO₂-FTS aktuell unrealistisch. Der hohe Anteil an linearen 1-Alkenen im Rohprodukt macht die CO₂-FTS aber auch eigentlich viel attraktiver für eine Chemieanwendung. Lineare 1-Alkene sind wichtige Ausgangsstoffe für Kunststoffe und Chemikalien, die für eine Klimawende langfristig ebenfalls über einen CO₂-neutralen Weg bereitgestellt werden müssen. Eine kombinierte Chemie-/Kraftstoffanwendung wäre deshalb vorstellbar. Die Produktfraktionen mit denen eine höhere Wertschöpfung in einer Chemieanwendung erzielt werden kann, könnten gezielt abgetrennt werden. Der Rest könnte dann zu Kraftstoffen mit einem Fokus auf Kerosin raffiniert werden.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Motivation und Zielsetzung

Die anthropogene Klimaerwärmung stellt eine existenzielle Bedrohung für die menschliche Zivilisation dar und sollte entsprechend des Pariser Klimaschutzabkommens auf deutlich unter 2 °C (möglichst 1,5 °C) begrenzt werden. Dies erfordert einen deutlichen Rückgang der globalen Treibhausgasemissionen, von denen CO₂ den größten Beitrag leistet. Mit einem Anteil von ca. 20% ist der Verkehrssektor einer der Hauptemittenten von CO₂. Eine erfolgreiche Klima- und Energiewende erfordert somit auch eine Transformation des Verkehrssektors.

Die Transformation des Verkehrssektors erfordert grundsätzliche systemische Veränderungen, insbesondere im Individualverkehr, mit einem starken Fokus auf Elektromobilität. Bestimmte Verkehrsmittel, insbesondere der internationale Flugverkehr, werden aber auch langfristig auf kohlenwasserstoffbasierte Kraftstoffe angewiesen sein. Die Reduktion von Treibhausgasemissionen ist dann nur durch eine möglichst CO₂-neutrale Bereitstellung dieser Kraftstoffe möglich. Für den internationalen Flugverkehr wird langfristig die strombasierte Synthese (Power-to-Liquid: PtL) von Kerosin (PtL-Kerosin) zur Produktion von Flugturbinenkraftstoff favorisiert. Eine mögliche Produktionsroute, die in einigen aktuellen Projekten für PtL-Kerosin verfolgt wird, basiert auf der Fischer-Tropsch-Synthese (FTS).

Bei der FTS-Route wird aus H₂, der mittels Elektrolyse mit regenerativ erzeugtem Strom erzeugt wird, und CO₂, das beispielsweise aus der Umgebungsluft abgetrennt wird, zunächst ein Synthesegas (ein Gemisch aus H₂ und CO) erzeugt. Das Synthesegas reagiert anschließend bei der FTS in einer polymerisationsähnlichen Reaktion zu einem Kohlenwasserstoffgemisch, das final zu verschiedenen Kraftstoffen raffiniert werden kann. Die FTS und nachgeschaltete Raffinierung sind etablierte Verfahren, die bereits großtechnisch umgesetzt wurden. Für eine PtL-Anwendung ist die Synthesegasbereitstellung jedoch bzgl. des technologischen Reifegrads aktuell ein kritischer Punkt.

Eine enorme technische Vereinfachung wäre möglich, wenn CO₂ in einer modifizierten FTS direkt zu langkettigen Kohlenwasserstoffen hydriert werden könnte (sog. CO₂-FTS). Dadurch würde die Synthesegaserzeugung in einem separaten Verfahrensschritt obsolet werden. In dieser Arbeit wurde deshalb die technische Umsetzbarkeit der CO₂-FTS im Kontext eines PtL-Verfahrens untersucht. Dabei wurde als Zielprodukt ein besonderer Fokus auf Kerosin gelegt. Hierfür wurden zwei Versuchsanlagen konzipiert und neu aufgebaut, die detaillierte Untersuchungen der Reaktion unter sowohl streng kontrollierten, als auch anwendungsnahen Kreislaufbedingungen erlaubten.

CO₂-basierte Fischer-Tropsch-Synthese

Die CO₂-FTS erlaubt die direkte Umsetzung von CO₂ und H₂ zu höheren Kohlenwasserstoffen in einem Reaktor. Die Reaktion läuft dabei aber trotzdem in zwei konsekutiven Schritten ab. CO₂ wird zunächst in der reversen Wassergaskonvertierungsreaktion (RWGS) zu CO reduziert. CO reagiert anschließend mit H₂ in der FTS zu einem Kohlenwasserstoffgemisch. Die CO₂-FTS sollte deshalb als Sonderfall der FTS mit vorgelagerter RWGS betrachtet werden. Beide Reaktionen werden heterogen katalysiert und erfordern deshalb geeignete Katalysatoren. Aktuell werden eisenbasierte Katalysatoren für die CO₂-FTS favorisiert, da sie beide Reaktionen simultan katalysieren und bei entsprechender Promotierung eine hohe Flexibilität gegenüber der Eduktgaszusammensetzung aufweisen. Eine Herausforderung ist die starke Inhibierung durch das bei der Reaktion gebildete Wasser, das den maximal möglichen Umsatz pro Reaktordurchgang begrenzt. Ein technisches Konzept erfordert deshalb eine effektive Abtrennung des Wassers.

Katalysatorperformance und kinetische Modellierung

Für die Experimente wurde zunächst anhand einer Literaturstudie ein auf γ -Al₂O₃ geträgerter, mit Kalium promotierter, eisenbasierter Katalysator (Fe-K/ γ -Al₂O₃) als Modellkatalysator für die Untersuchungen dieser Arbeit ausgewählt. Dieser wurde in einer neu konzipierten Laboranlage in einem weiten Parameterbereich hinsichtlich Aktivität, Stabilität und Selektivität detailliert charakterisiert. Mit einer zweistufigen Aktivierungsprozedur, bestehend aus Hydrierung und anschließender Carbidierung mit verdünntem Synthesegas, konnte ein über 300 h stabiler Katalysator hergestellt werden, der dabei eine höhere Aktivität als in der Ursprungsliteratur aufwies. Die Produktverteilung ähnelte einer Hochtemperatur-FTS mit einem großen Anteil an linearen 1-Alkenen im Kettenlängenbereich 2–10 und wies nur eine geringe Abhängigkeit von den Prozessbedingungen auf. Die normierte Selektivität zu Methan lag dabei i.d.R. unter 10%.

Die Daten der Parameterstudie wurden zur Entwicklung von kinetischen Modellen genutzt. Zunächst wurde anhand von Elementarschritten ein einfaches globales Modell auf Basis von Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson-Ausdrücken hergeleitet. Dabei wurde jeweils ein expliziter Ausdruck für die RWGS und FTS entwickelt. Mit dem Modell konnte der Eduktverbrauch präzise modelliert werden, die Produktverteilung wurde jedoch nicht berücksichtigt. Mit den gleichen Elementarschritten und Daten wurde deshalb ein detailliertes Kinetikmodell entwickelt, das die gleichzeitige Modellierung von Eduktverbrauch und Produktverteilung unter Auflösung der Katalysatorbedeckung erlaubte. Innerhalb des validierten Parameterbereichs konnten mit diesem Modell ebenfalls eine gute Reproduktion der experimentellen Daten erreicht werden. Die Komplexität des semi-expliziten Modells schränkt die Anwendbarkeit allerdings erheblich ein. Aus praktischer Sicht ist eine getrennte Modellierung von Eduktverbrauch und Produktverteilung vorzuziehen.

Skalierungseffekte auf Katalysatorebene

Analog zur konventionellen FTS muss bei der CO₂-FTS bei der Verwendung von Katalysatorformkörpern das Auftreten von Stofftransportlimitierungen berücksichtigt werden. Da die Diffusivität von H₂ höher ist als die von CO₂, kann es zur Ausbildung eines Gradienten des H₂/CO₂-Verhältnisses über den Katalysatorquerschnitt kommen. Dies kann wiederum zu einer Selektivitätsverschiebung zu kürzeren Kohlenwasserstoffen führen, die insbesondere in Bezug auf Methan nicht gewünscht ist. Dieser Effekt wurde in dieser Arbeit bereits bei Katalysatorpartikeln mit einem Durchmesser <1 mm beobachtet. Für eine technische Realisierung der CO₂-FTS in Festbettreaktoren müsste das Katalysatordesign bei größeren Partikeln angepasst werden, um eine Transportlimitierung für CO₂ zu vermeiden. Insgesamt sollte dieses Problem eine technische lösbare Herausforderung sein, für die bereits zahlreiche Lösungsansätze existieren (z.B. Schalenkontakte oder Strömungsporen).

Einfluss von Kreislaufbetrieb

Für anwendungsnahe Untersuchungen der Reaktion wurde eine Kreislaufanlage konzipiert und aufgebaut, die die teilweise Rezyklierung des Produktgases nach Abtrennung der kondensierbaren Komponenten erlaubte. Das Kreislaufkonzept ermöglichte eine deutliche Erhöhung des Gesamtumsatzes und es konnte in der Anlage ein stabiler Betrieb bei einem CO₂-Umsatz von bis zu 80% demonstriert werden. Bei der Modellierung des Kreislaufkonzepts hat sich gezeigt, dass eine detaillierte Simulation des Kreislaufstroms notwendig ist. Es werden nämlich nicht nur Edukte, sondern auch kurzketige Kohlenwasserstoffe im Kreislauf geführt. Dadurch kommt es zu einer Aufkonzentration von Kohlenwasserstoffen (insbesondere Methan) im Kreislauf, die vor allem einen verdünnenden Effekt haben. Daneben wurden aber auch Sekundärreaktionen von 1-Alkenen beobachtet, die einen signifikanten Einfluss auf die Selektivität des Prozesses haben. Dabei war die sekundäre Hydrierung von Ethen zu Ethan die relevanteste Reaktion.

Skalierung in den industriellen Maßstab

Aufbauend auf den Ergebnissen wurde eine konzeptionelle Skalierung in den industriellen Maßstab auf Basis eines Rohrbündelreaktors mit Kerosin als Zielprodukt erarbeitet. Anhand einer 2D-Simulation eines gekühlten Einzelrohres unter Kreislaufbedingungen wurde dabei die Umsetzbarkeit der Reaktion demonstriert. Die Simulation hat jedoch gezeigt, dass die um mehrere Größenordnungen variierenden Reaktionsraten von RWGS und FTS eine Herausforderung für das Reaktordesign sind. Um eine gleichmäßige Wärmeabfuhr über die Reaktorlänge zu erreichen, wäre in einem realen Reaktor wahrscheinlich ein Katalysatorgradient notwendig. Aufgrund der zahlreichen Analogien der CO₂-FTS mit der Hochtemperatur-FTS könnte ein Gesamtverfahrenskonzept analog gestaltet werden. Für die Raffinierung des Rohprodukts stünden ebenfalls etablierte Verfahren zur Verfügung. Aufgrund des hohen Anteils

von kurzkettigen Alkenen wäre dabei die Oligomerisierung zu Mitteldestillaten ein zentrales Verfahren. Aufgrund der Komplexität der Zusammensetzung des Rohprodukts wäre für eine kohlenstoffeffiziente Aufarbeitung allerdings eine komplexe, integrierte Raffinerie notwendig.

Ausblick

Die Untersuchungen haben klar gezeigt, dass die CO₂-FTS mit einem eisenbasierten Katalysator im Kontext einer PtL-Anlage als Kreislaufreaktor technisch umsetzbar ist. Die selektive Aufarbeitung des Rohprodukts zu Kerosin für Flugturbinenkraftstoff wäre dabei ebenfalls möglich. Für eine Anwendung in einem Rohrbündelreaktor bestehen allerdings noch ungeklärte Fragen bzgl. eines Langzeitbetriebs. Für die konventionelle FTS ist bekannt, dass es bei erhöhten Temperaturen bei eisenbasierten Katalysatoren zur Bildung von elementarem Kohlenstoff kommt, der zu einem Anstieg des Druckverlusts und auch zu einer Verstopfung des Festbetts führen kann. Bei den Untersuchungen dieser Arbeit (max. 400 h TOS) trat dieses Problem nicht auf, die Versuchslaufzeit war für eine abschließende Beurteilung jedoch nicht ausreichend. Zudem erfordert die mäßige Langzeitstabilität (einige Monate) von eisenbasierten FTS-Katalysatoren einen regelmäßigen Katalysatortausch bzw. eine Regenerierung. Eine in der Literatur bereits vorgeschlagene oxidative Behandlung sollte ebenfalls in einer Langzeitstudie genauer untersucht werden. Zur Begegnung dieser Probleme werden bei der Hochtemperatur-FTS Wirbelschichtreaktoren eingesetzt. Für eine industrielle Anwendung der CO₂-FTS sollten diese ebenfalls in Betracht gezogen werden.

Für PtL-Anwendungen werden teilweise kleinskalige, dezentrale, statt zentralen, großindustriellen Anlagen favorisiert. Diese sind für fluktuierend anfallenden erneuerbaren Strom, der einen lastflexiblen Betrieb nötig machen könnte, besser geeignet. Der lastflexible Betrieb eines CO₂-FTS-Reaktors sollte prinzipiell möglich sein. Die Komplexität der Produktzusammensetzung mit einem hohen Anteil an gasförmigen Komponenten und damit verbundene aufwendige Raffinierung macht eine kleinskalige, dezentrale PtL-Anlage allerdings zum aktuellen Zeitpunkt unrealistisch. Der hohe Anteil an linearen 1-Alkenen im Rohprodukt macht die CO₂-FTS auch eigentlich viel attraktiver für eine Chemieanwendung. Lineare 1-Alkene sind wichtige Ausgangsstoffe für Kunststoffe und Spezialchemikalien, die für eine Klimawende langfristig ebenfalls über einen CO₂-neutralen Weg bereitgestellt werden müssen. Eine kombinierte Chemie-/Kraftstoffanwendung in einer großindustriellen Anlage wäre deshalb eher vorstellbar. Die Produktfraktionen mit denen eine höhere Wertschöpfung in einer Chemieanwendung erzielt werden kann, könnten gezielt abgetrennt werden. Der Rest könnte dann selektiv zu Kraftstoffen mit einem Fokus auf Kerosin raffiniert werden.

10 Literatur

- [1] L. Brübach, D. Hodonj und P. Pfeifer. “Kinetic Analysis of CO₂ Hydrogenation to Long-Chain Hydrocarbons on a Supported Iron Catalyst”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 61.4 (2022), S. 1644–1654.
- [2] L. Brübach, D. Hodonj, L. Biffar et al. “Detailed Kinetic Modeling of CO₂-Based Fischer–Tropsch Synthesis”. In: *Catalysts* 12.6 (2022), S. 630.
- [3] L. Brübach, D. Trützler, D. Hodonj et al. “Influence of Recycle Operation on the Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Long-Chain Hydrocarbons”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 62.1 (2023), S. 199–210.
- [4] Vereinte Nationen. *Übereinkommen von Paris*. 2015. URL: https://treaties.un.org/Pages/ViewDetails.aspx?src=IND&mtdsg_no=XXVII-7-d&chapter=27&clang=_en (besucht am 07. 12. 2022).
- [5] J. G. Olivier. *Trends in Global CO₂ and Total Greenhouse Gas Emissions: 2021 Summary Report*. Hrsg. von PBL Netherlands Environmental Assessment Agency. Den Haag, 2022. URL: <https://www.pbl.nl/en/publications/trends-in-global-co2-and-total-greenhouse-gas-emissions-2021-summary-report> (besucht am 02. 12. 2022).
- [6] M. Crippa, D. Guizzardi, M. Banja et al. *CO₂ emissions of all world countries: JRC/IEA/PBL 2022 report*. Luxemburg: Publications Office of the European Union, 2022. URL: https://edgar.jrc.ec.europa.eu/report_2022 (besucht am 02. 12. 2022).
- [7] Deutscher Bundestag. *Bundes-Klimaschutzgesetz vom 12. Dezember 2019 (BGBl. I S. 2513), das durch Artikel 1 des Gesetzes vom 18. August 2021 (BGBl. I S. 3905) geändert worden ist*.
- [8] Umweltbundesamt, Hrsg. *Erneuerbare Energien in Deutschland: Daten zur Entwicklung im Jahr 2021*. 2022. URL: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/erneuerbare-energien-in-deutschland-2021> (besucht am 02. 12. 2022).
- [9] M. Schmied, P. Wüthrich, R. Zah et al. *Postfossile Energieversorgungsoptionen für einen treibhausgasneutralen Verkehr im Jahr 2050: Eine verkehrsträgerübergreifende Bewertung*. Hrsg. von Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau, 2015. URL: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/texte_30_2015_postfossile_energieversorgungsoptionen.pdf (besucht am 07. 12. 2022).
- [10] V. Batteiger, K. Ebner, A. Habersetzer et al. *Power-to-Liquids: A scalable and sustainable fuel supply perspective for aviation*. Hrsg. von Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau, 2022. URL: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/376/publikationen/background_paper_power-to-liquids_aviation_2022.pdf (besucht am 08. 12. 2022).

- [11] Bundesregierung der Bundesrepublik Deutschland, Hrsg. *PtL-Roadmap: Nachhaltige strombasierte Kraftstoffe für den Luftverkehr in Deutschland*. 2021. URL: https://bmdv.bund.de/SharedDocs/DE/Anlage/LF/ptl-roadmap.pdf?__blob=publicationFile (besucht am 02. 12. 2022).
- [12] P. Kasten, M. Mottschall, W. Köppel et al. *Erarbeitung einer fachlichen Strategie zur Energieversorgung des Verkehrs bis zum Jahr 2050*. Hrsg. von Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau, 2016. URL: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/377/publikationen/2016-11-10_endbericht_energieversorgung_des_verkehrs_2050_final.pdf (besucht am 02. 12. 2022).
- [13] P. Schmidt, W. Weindorf, A. Roth et al. *Power-to-Liquids: Potentials and Perspectives for the Future Supply of Renewable Aviation Fuel*. Dessau-Roßlau: Umweltbundesamt, 2016. URL: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/377/publikationen/161005_uba_hintergrund_ptl_barrierefrei.pdf (besucht am 08. 12. 2022).
- [14] A. Bauen, N. Bitossi, L. German et al. “Sustainable Aviation Fuels”. In: *Johnson Matthey Technology Review* 64.3 (2020), S. 263–278.
- [15] P. Schmidt, V. Batteiger, A. Roth et al. “Power-to-Liquids as Renewable Fuel Option for Aviation: A Review”. In: *Chemie Ingenieur Technik* 90.1-2 (2018), S. 127–140.
- [16] Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz, Hrsg. *Zeitreihen zur Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland unter Verwendung von Daten der Arbeitsgruppe Erneuerbare Energien-Statistik (AGEE-Stat)*. 2022. URL: https://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Downloads/zeitreihen-zur-entwicklung-der-erneuerbaren-energien-in-deutschland-1990-2021.pdf;jsessionid=AF703A103B1873A64B3949CF3BDA0F4B?__blob=publicationFile&v=35 (besucht am 02. 12. 2022).
- [17] D. S. Lee, D. W. Fahey, A. Skowron et al. “The contribution of global aviation to anthropogenic climate forcing for 2000 to 2018”. In: *Atmospheric Environment* 244 (2021), S. 117834.
- [18] C. Voigt, J. Kleine, D. Sauer et al. “Cleaner burning aviation fuels can reduce contrail cloudiness”. In: *Communications Earth & Environment* 2.1 (2021), S. 114. URL: <https://doi.org/10.1038/s43247-021-00174-y>.
- [19] R. Teoh, U. Schumann, C. Voigt et al. “Targeted Use of Sustainable Aviation Fuel to Maximize Climate Benefits”. In: *Environmental Science & Technology* 56.23 (2022), S. 17246–17255.
- [20] J. Holladay, Z. Abdullah und J. Heyne. *Sustainable Aviation Fuel: Review of Technical Pathways: Report No. DOE/EE-2041*. Washington, DC: U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, 2020. (Besucht am 17. 06. 2021).
- [21] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Hrsg. *Die Nationale Wasserstoffstrategie*. Berlin, 2020. URL: https://www.bmwk.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/die-nationale-wasserstoffstrategie.pdf?__blob=publicationFile&v=20 (besucht am 08. 12. 2022).
- [22] Deutscher Bundestag. *Bundes-Immissionsschutzgesetz in der Fassung der Bekanntmachung vom 17. Mai 2013 (BGBl. I S. 1274; 2021 I S. 123), das zuletzt durch Artikel 2 Absatz 3 des Gesetzes vom 19. Oktober 2022 (BGBl. I S. 1792) geändert worden ist*.

- [23] Europäisches Parlament. *ReFuelEU Aviation initiative: Sustainable aviation fuels and the 'fit for 55' package*. 2022. URL: [https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2022/698900/EPRS_BRI\(2022\)698900_EN.pdf](https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2022/698900/EPRS_BRI(2022)698900_EN.pdf) (besucht am 12. 12. 2022).
- [24] ASTM International. *D1655-22a: Standard Specification for Aviation Turbine Fuels*. West Conshohocken, PA, 2022.
- [25] United Kingdom Ministry of Defence. *Defence Standard 91-091 Issue 11: Turbine Fuel, Kerosene Type, Jet A-1; NATO Code: F-35; Joint Service Designation: AVTUR*. 2019.
- [26] ASTM International. *D7566-22a: Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons*. West Conshohocken, PA, 2022.
- [27] Sasol Ltd. *Sasol takes to the skies with the world's first fully synthetic jet fuel*. 2010. URL: <https://www.sasol.com/media-centre/media-releases/sasol-takes-skies-world-s-first-fully-synthetic-jet-fuel> (besucht am 26. 01. 2023).
- [28] S. A. Tabak, F. J. Krambeck und W. E. Garwood. "Conversion of propylene and butylene over ZSM-5 catalyst". In: *AIChE Journal* 32.9 (1986), S. 1526–1531.
- [29] A. A. Avidan. "Gasoline and Distillate Fuels From Methanol". In: *Methane conversion*. Hrsg. von D. M. Bibby. Bd. 36. Studies in surface science and catalysis. Amsterdam und New York: Elsevier, 1988, S. 307–323.
- [30] Chemieranlagenbau Chemnitz GmbH. *Synthetischer Flugkraftstoff aus Strom, Wasser und CO₂*. URL: <https://www.cac-synfuel.com/de/kerosin> (besucht am 08. 12. 2022).
- [31] Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt. *Neues Verfahren für nachhaltiges Kerosin aus Methanol*. 2022. URL: https://www.dlr.de/content/de/artikel/news/2022/04/20221117_neues-verfahren-fuer-nachhaltiges-kerosin-aus-methanol.html (besucht am 08. 12. 2022).
- [32] Exxon Mobil Corporation. *ExxonMobil methanol to jet technology to provide new route for sustainable aviation fuel production*. 2022. URL: <https://www.exxonmobilchemical.com/dfsmedia/f743208d804841f6ab89a60202cc3f56/101116-source/options/download/exxonmobil-methanol-to-jet-technology-to-provide-new-route-for-sustainable-aviati?extension=pdf> (besucht am 08. 12. 2022).
- [33] MissionGreenFuels. *Methanol-to-jet: Methanol-to-jet fuel process development*. 2022. URL: <https://missiongreenfuels.dk/methanol-to-jet/> (besucht am 08. 12. 2022).
- [34] atmosfair gGmbH. *atmosfair FairFuel: Produktion von Power-to-Liquid Kerosin*. 2021. URL: https://fairfuel.atmosfair.de/wp-content/uploads/2021/10/Kurzbeschreibung_atmosfair_PtL-Kerosin_092021.pdf (besucht am 09. 12. 2022).
- [35] InfraserV GmbH & Co. Höchst KG. *Bau der weltweit größten Power-to-Liquid-Pionieranlage im Industriepark Höchst*. URL: <https://www.infraserV.com/de/unternehmen/nachhaltigkeit/power-to-liquid-pionieranlage/> (besucht am 12. 12. 2022).

- [36] Uniper SE. *Green Fuels Hamburg*. URL: <https://www.green-fuels-hamburg.de/> (besucht am 12. 12. 2022).
- [37] Synkero B.V. *Synkero: Futureproof Aviation*. URL: <https://synkero.com/wp-content/uploads/2021/06/Synkero-White-Paper.pdf> (besucht am 12. 12. 2022).
- [38] Norsk e-Fuel AS. URL: <https://www.norsk-e-fuel.com> (besucht am 12. 12. 2022).
- [39] A. de Klerk. "Fischer–Tropsch fuels refinery design". In: *Energy & Environmental Science* 4.4 (2011), S. 1177–1205.
- [40] Y. Zheng, J. Wang, B. Yu et al. "A review of high temperature co-electrolysis of H₂O and CO₂ to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): advanced materials and technology". In: *Chemical Society reviews* 46.5 (2017), S. 1427–1463.
- [41] P. Kaiser, R. B. Unde, C. Kern et al. "Production of Liquid Hydrocarbons with CO₂ as Carbon Source based on Reverse Water-Gas Shift and Fischer-Tropsch Synthesis". In: *Chemie Ingenieur Technik* 85.4 (2013), S. 489–499.
- [42] Haldor Topsoe A/S. *Renewable synthetic fuels technology: White paper*. URL: <https://info.topsoe.com/en/erwgs-wp-dlp-0> (besucht am 09. 12. 2022).
- [43] F. Fischer, T. Bahr und A. Meusel. "Über die katalytische Reduktion des Kohlendioxyds zu Methan und höheren Kohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck". In: *Brennstoff-Chemie* 16.24 (1935), S. 466–469.
- [44] H. Küster. "Über die Reduktion der Kohlensäure zu höheren Kohlenwasserstoffen bei Atmosphärendruck an Katalysatoren der Eisengruppe". In: *Brennstoff-Chemie* 17.12 (1936), S. 221–228.
- [45] ASTM International. *D4054-22: Standard Practice for Evaluation of New Aviation Turbine Fuels and Fuel Additives*. West Conshohocken, PA, 2022.
- [46] P. M. Maitlis. "What is Fischer–Tropsch?" In: *Greener Fischer-Tropsch processes for fuels and feedstocks*. Hrsg. von P. M. Maitlis und A. de Klerk. Weinheim: Wiley-VCH, 2013, S. 1–15.
- [47] F. Fischer und H. Tropsch. "Über die Herstellung synthetischer Ölgemische (Synthol) durch Aufbau aus Kohlenoxyd und Wasserstoff". In: *Brennstoff-Chemie* 4.18 (1923), S. 276–285.
- [48] F. Fischer und H. Tropsch. "Über die Herstellung von Synthol durch Aufbau aus Kohlenoxyd und Wasserstoff". In: *Brennstoff-Chemie* 5.14 (1924), S. 217–227.
- [49] F. Fischer und H. Tropsch. "Über die direkte Synthese von Erdöl–Kohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck." In: *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* 59.4 (1926), S. 832–836.
- [50] F. Fischer und H. Tropsch. "Die Erdölsynthese bei gewöhnlichem Druck aus den Vergasungsprodukten der Kohlen". In: *Brennstoff-Chemie* 7.7 (1926), S. 97–104.
- [51] S. T. Sie, M. Senden und H. van Wechem. "Conversion of natural gas to transportation fuels via the shell middle distillate synthesis process (SMDS)". In: *Catalysis Today* 8.3 (1991), S. 371–394.

- [52] P. J. Flory. "Molecular Size Distribution in Linear Condensation Polymers". In: *Journal of the American Chemical Society* 58.10 (1936), S. 1877–1885.
- [53] G. V. Schulz. "Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. V". In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 43B.1 (1939), S. 25–46.
- [54] R. B. Anderson. "Schulz-Flory equation". In: *Journal of Catalysis* 55.1 (1978), S. 114–115.
- [55] M. Martinelli, M. K. Gnanamani, S. LeViness et al. "An overview of Fischer-Tropsch Synthesis: XtL processes, catalysts and reactors". In: *Applied Catalysis A: General* 608 (2020), S. 117740.
- [56] M. E. Dry. "Chapter 7 - FT catalysts". In: *Fischer-Tropsch Technology*. Hrsg. von A. Steynberg und M. Dry. Studies in surface science and catalysis. Amsterdam: Elsevier, 2004, S. 533–600.
- [57] A. P. Steynberg, M. E. Dry, B. H. Davis et al. "Chapter 2 - Fischer-Tropsch Reactors". In: *Fischer-Tropsch Technology*. Hrsg. von A. Steynberg und M. Dry. Studies in surface science and catalysis. Amsterdam: Elsevier, 2004, S. 64–195.
- [58] A. de Klerk, Y.-W. Li und R. Zennaro. "Fischer-Tropsch Technology". In: *Greener Fischer-Tropsch processes for fuels and feedstocks*. Hrsg. von P. M. Maitlis und A. de Klerk. Bd. 3. Weinheim: Wiley-VCH, 2013, S. 53–79.
- [59] H. Kölbel und P. Ackermann. "Process for catalytic reduction of carbon dioxide with hydrogen". U.S. Patent 2,692,274. 1954.
- [60] W. W. Russell und G. H. Miller. "Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Higher Hydrocarbons". In: *Journal of the American Chemical Society* 72.6 (1950), S. 2446–2454.
- [61] G. D. Weatherbee und C. H. Bartholomew. "Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: IV. Specific activities and selectivities of silica-supported Co, Fe, and Ru". In: *Journal of Catalysis* 87.2 (1984), S. 352–362.
- [62] R. A. Fiato, S. L. Soled, G. W. Rice et al. "Method for producing olefins from H₂ and CO₂ using an iron carbide based catalyst". U.S. Patent 5,140,049A. 1992.
- [63] M.-D. Lee, J.-F. Lee und C.-S. Chang. "Hydrogenation of Carbon Dioxide on Unpromoted and Potassium-Promoted Iron Catalysts". In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 62.8 (1989), S. 2756–2758.
- [64] J.-F. Lee, W.-S. Chern, M.-D. Lee et al. "Hydrogenation of carbon dioxide on iron catalysts doubly promoted with manganese and potassium". In: *Canadian Journal of Chemical Engineering* 70.3 (1992), S. 511–515.
- [65] R. W. Dorner, D. R. Hardy, F. W. Williams et al. "Heterogeneous catalytic CO₂ conversion to value-added hydrocarbons". In: *Energy & Environmental Science* 3.7 (2010), S. 884.
- [66] J. Wei, R. Yao, Y. Han et al. "Towards the development of the emerging process of CO₂ heterogeneous hydrogenation into high-value unsaturated heavy hydrocarbons". In: *Chemical Society Reviews* 50.19 (2021), S. 10764–10805.

- [67] T. A. Atsbha, T. Yoon, P. Seongho et al. "A review on the catalytic conversion of CO₂ using H₂ for synthesis of CO, methanol, and hydrocarbons". In: *Journal of CO₂ Utilization* 44 (2021), S. 101413.
- [68] S. Saeidi, N. A. S. Amin und M. R. Rahimpour. "Hydrogenation of CO₂ to value-added products—A review and potential future developments". In: *Journal of CO₂ Utilization* 5 (2014), S. 66–81.
- [69] P. S. Sai Prasad, J. W. Bae, K.-W. Jun et al. "Fischer–Tropsch Synthesis by Carbon Dioxide Hydrogenation on Fe-Based Catalysts". In: *Catalysis Surveys from Asia* 12.3 (2008), S. 170–183.
- [70] D. Wang, Z. Xie, M. D. Porosoff et al. "Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to produce olefins and aromatics". In: *Chem* 7.9 (2021), S. 2277–2311.
- [71] Q. Yang, A. Skrypnik, A. Matvienko et al. "Revealing property-performance relationships for efficient CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons over Fe-based catalysts: Statistical analysis of literature data and its experimental validation". In: *Applied Catalysis B: Environmental* 282 (2021), S. 119554.
- [72] R.-P. Ye, J. Ding, W. Gong et al. "CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis". In: *Nature Communications* 10.1 (2019), S. 5698.
- [73] Z. Zhou und P. Gao. "Direct carbon dioxide hydrogenation to produce bulk chemicals and liquid fuels via heterogeneous catalysis". In: *Chinese Journal of Catalysis* 43.8 (2022), S. 2045–2056.
- [74] T. Fan, H. Liu, S. Shao et al. "Cobalt Catalysts Enable Selective Hydrogenation of CO₂ toward Diverse Products: Recent Progress and Perspective". In: *The journal of physical chemistry letters* 12.43 (2021), S. 10486–10496.
- [75] P. Gao, L. Zhang, S. Li et al. "Novel Heterogeneous Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Liquid Fuels". In: *ACS Central Science* 6.10 (2020), S. 1657–1670.
- [76] C. Kim, C.-J. Yoo, H.-S. Oh et al. "Review of carbon dioxide utilization technologies and their potential for industrial application". In: *Journal of CO₂ Utilization* 65 (2022), S. 102239.
- [77] W. Li, H. Wang, X. Jiang et al. "A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts". In: *RSC Advances* 8.14 (2018), S. 7651–7669.
- [78] C. Panzone, R. Philippe, A. Chappaz et al. "Power-to-Liquid catalytic CO₂ valorization into fuels and chemicals: focus on the Fischer-Tropsch route". In: *Journal of CO₂ Utilization* 38 (2020), S. 314–347.
- [79] G. Prieto. "Carbon Dioxide Hydrogenation into Higher Hydrocarbons and Oxygenates: Thermodynamic and Kinetic Bounds and Progress with Heterogeneous and Homogeneous Catalysis". In: *ChemSusChem* 10.6 (2017), S. 1056–1070.
- [80] E. C. Ra, K. Y. Kim, E. H. Kim et al. "Recycling Carbon Dioxide through Catalytic Hydrogenation: Recent Key Developments and Perspectives". In: *ACS Catalysis* 10.19 (2020), S. 11318–11345.
- [81] T. Riedel, G. Schaub, K.-W. Jun et al. "Kinetics of CO₂ Hydrogenation on a K-Promoted Fe Catalyst". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40.5 (2001), S. 1355–1363.

- [82] J. Wei, Q. Ge, R. Yao et al. "Directly converting CO₂ into a gasoline fuel". In: *Nature Communications* 8 (2017), S. 15174.
- [83] C. G. Visconti, M. Martinelli, L. Falbo et al. "CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over Co and Fe-based Fischer-Tropsch catalysts". In: *Catalysis Today* 277 (2016), S. 161–170.
- [84] C. G. Visconti, M. Martinelli, L. Falbo et al. "CO₂ hydrogenation to lower olefins on a high surface area K-promoted bulk Fe-catalyst". In: *Applied Catalysis B: Environmental* 200 (2017), S. 530–542.
- [85] S. Geng, F. Jiang, Y. Xu et al. "Iron-Based Fischer-Tropsch Synthesis for the Efficient Conversion of Carbon Dioxide into Isoparaffins". In: *ChemCatChem* 8.7 (2016), S. 1303–1307.
- [86] T. Riedel, H. Schulz, G. Schaub et al. "Fischer-Tropsch on Iron with H₂/CO and H₂/CO₂ as Synthesis Gases: The Episodes of Formation of the Fischer-Tropsch Regime and Construction of the Catalyst". In: *Topics in Catalysis* 26.1-4 (2003), S. 41–54.
- [87] T. Riedel, M. Claeys, H. Schulz et al. "Comparative study of Fischer-Tropsch synthesis with H₂/CO and H₂/CO₂ syngas using Fe- and Co-based catalysts". In: *Applied Catalysis A: General* 186.1-2 (1999), S. 201–213.
- [88] M. V. Landau, R. Vidruk und M. Herskowitz. "Sustainable production of green feed from carbon dioxide and hydrogen". In: *ChemSusChem* 7.3 (2014), S. 785–794.
- [89] H. D. Willauer, R. Ananth, M. T. Olsen et al. "Modeling and kinetic analysis of CO₂ hydrogenation using a Mn and K-promoted Fe catalyst in a fixed-bed reactor". In: *Journal of CO₂ Utilization* 3-4 (2013), S. 56–64.
- [90] J.-S. Kim, S. Lee, S.-B. Lee et al. "Performance of catalytic reactors for the hydrogenation of CO₂ to hydrocarbons". In: *Catalysis Today* 115.1-4 (2006), S. 228–234.
- [91] N. Meiri, Y. Dinburg, M. Amoyal et al. "Novel process and catalytic materials for converting CO₂ and H₂ containing mixtures to liquid fuels and chemicals". In: *Faraday Discussions* 183 (2015), S. 197–215.
- [92] M. Iglesias G., C. de Vries, M. Claeys et al. "Chemical energy storage in gaseous hydrocarbons via iron Fischer-Tropsch synthesis from H₂/CO₂—Kinetics, selectivity and process considerations". In: *Catalysis Today* 242 (2015), S. 184–192.
- [93] M. E. Dry. "The Fischer-Tropsch Synthesis". In: *Catalysis*. Hrsg. von J. R. Anderson und M. Boudart. Berlin: Springer, 1981, S. 159–255.
- [94] C.-K. Kuei und M.-D. Lee. "Hydrogenation of carbon dioxide by hybrid catalysts, direct synthesis of aromatics from carbon dioxide and hydrogen". In: *Canadian Journal of Chemical Engineering* 69.1 (1991), S. 347–354.
- [95] L. Torrente-Murciano, D. Mattia, M. D. Jones et al. "Formation of hydrocarbons via CO₂ hydrogenation – A thermodynamic study". In: *Journal of CO₂ Utilization* 6 (2014), S. 34–39.
- [96] M. E. Dry. "Predict Carbonation Rate on Iron Catalyst". In: *Hydrocarbon Processing* 59.2 (1980), S. 92–94.

- [97] M. Iglesias Gonzalez. "Gaseous Hydrocarbon Synfuels from H₂/CO₂ based on Renewable Electricity - Kinetics, Selectivity and Fundamentals of Fixed-Bed Reactor Design for Flexible Operation". Dissertation. Karlsruher Institut für Technologie, 2015.
- [98] J. Liu, G. Zhang, X. Jiang et al. "Insight into the role of Fe₅C₂ in CO₂ catalytic hydrogenation to hydrocarbons". In: *Catalysis Today* 371 (2021), S. 162–170.
- [99] J.-S. Hong, J. S. Hwang, K.-W. Jun et al. "Deactivation study on a coprecipitated Fe-Cu-K-Al catalyst in CO₂ hydrogenation". In: *Applied Catalysis A: General* 218.1 (2001), S. 53–59.
- [100] M. K. Khan, P. Butolia, H. Jo et al. "Selective Conversion of Carbon Dioxide into Liquid Hydrocarbons and Long-Chain alpha-Olefins over Fe-Amorphous AlO_x Bifunctional Catalysts". In: *ACS Catalysis* 10.18 (2020), S. 10325–10338.
- [101] C. Schmidt und S. Kureti. "CO₂ Conversion by Fischer–Tropsch Synthesis Using Na–Modified Fe Catalysts". In: *Chemie Ingenieur Technik* 94.11 (2022), S. 1747–1755.
- [102] M. K. Gnanamani, G. Jacobs, H. H. Hamdeh et al. "Hydrogenation of Carbon Dioxide over Co–Fe Bimetallic Catalysts". In: *ACS Catalysis* 6.2 (2016), S. 913–927.
- [103] L. Guo, Y. Cui, P. Zhang et al. "Enhanced Liquid Fuel Production from CO₂ Hydrogenation: Catalytic Performance of Bimetallic Catalysts over a Two-Stage Reactor System". In: *ChemistrySelect* 3.48 (2018), S. 13705–13711.
- [104] F. Jiang, B. Liu, S. Geng et al. "Hydrogenation of CO₂ into hydrocarbons: enhanced catalytic activity over Fe-based Fischer–Tropsch catalysts". In: *Catalysis Science & Technology* 8.16 (2018), S. 4097–4107.
- [105] B. Liang, T. Sun, J. Ma et al. "Mn decorated Na/Fe catalysts for CO₂ hydrogenation to light olefins". In: *Catalysis Science & Technology* 9.2 (2019), S. 456–464.
- [106] B. Liang, H. Duan, T. Sun et al. "Effect of Na Promoter on Fe-Based Catalyst for CO₂ Hydrogenation to Alkenes". In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7.1 (2019), S. 925–932.
- [107] J. Wei, J. Sun, Z. Wen et al. "New insights into the effect of sodium on Fe₃O₄ - based nanocatalysts for CO₂ hydrogenation to light olefins". In: *Catalysis Science & Technology* 6.13 (2016), S. 4786–4793.
- [108] J. Zhang, S. Lu, X. Su et al. "Selective formation of light olefins from CO₂ hydrogenation over Fe–Zn–K catalysts". In: *Journal of CO₂ Utilization* 12 (2015), S. 95–100.
- [109] Y. H. Choi, E. C. Ra, E. H. Kim et al. "Sodium-Containing Spinel Zinc Ferrite as a Catalyst Precursor for the Selective Synthesis of Liquid Hydrocarbon Fuels". In: *ChemSusChem* 10.23 (2017), S. 4764–4770.
- [110] Y. H. Choi, Y. J. Jang, H. Park et al. "Carbon dioxide Fischer-Tropsch synthesis: A new path to carbon-neutral fuels". In: *Applied Catalysis B: Environmental* 202 (2017), S. 605–610.
- [111] L. Zhang, Y. Dang, X. Zhou et al. "Direct conversion of CO₂ to a jet fuel over CoFe alloy catalysts". In: *The Innovation* 2.4 (2021), S. 100170.

- [112] M. Albrecht, U. Rodemerck, M. Schneider et al. "Unexpectedly efficient CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons over non-doped Fe₂O₃". In: *Applied Catalysis B: Environmental* 204 (2017), S. 119–126.
- [113] D. Schröder. "Herstellung kurz- und mittelkettiger Olefine durch Fischer-Tropsch-Synthese". Dissertation. Universität Bayreuth, 2022.
- [114] D. B. Bukur und C. Sivaraj. "Supported iron catalysts for slurry phase Fischer–Tropsch synthesis". In: *Applied Catalysis A: General* 231.1 (2002), S. 201–214.
- [115] K. Keyvanloo, W. C. Hecker, B. F. Woodfield et al. "Highly active and stable supported iron Fischer–Tropsch catalysts: Effects of support properties and SiO₂ stabilizer on catalyst performance". In: *Journal of Catalysis* 319 (2014), S. 220–231.
- [116] K. Keyvanloo, M. K. Mardkhe, T. M. Alam et al. "Supported Iron Fischer–Tropsch Catalyst: Superior Activity and Stability Using a Thermally Stable Silica-Doped Alumina Support". In: *ACS Catalysis* 4.4 (2014), S. 1071–1077.
- [117] R. J. O'Brien, L. Xu, S. Bao et al. "Activity, selectivity and attrition characteristics of supported iron Fischer–Tropsch catalysts". In: *Applied Catalysis A: General* 196.2 (2000), S. 173–178.
- [118] J. Xu, C. H. Bartholomew, J. Sudweeks et al. "Design, Synthesis, and Catalytic Properties of Silica-Supported, Pt-Promoted Iron Fischer–Tropsch Catalysts". In: *Topics in Catalysis* 26.1-4 (2003), S. 55–71.
- [119] P. H. Choi, K.-W. Jun, S.-J. Lee et al. "Hydrogenation of carbon dioxide over alumina supported Fe-K catalysts". In: *Catalysis Letters* 40.1 (1996), S. 115–118.
- [120] W. Wang, X. Wang, G. Zhang et al. "CO₂ Hydrogenation to Olefin-Rich Hydrocarbons Over Fe-Cu Bimetallic Catalysts: An Investigation of Fe-Cu Interaction and Surface Species". In: *Frontiers in Chemical Engineering* 3 (2021).
- [121] C. Panzone, R. Philippe, C. Nikitine et al. "Catalytic and Kinetic Study of the CO₂ Hydrogenation Reaction over a Fe-K/Al₂O₃ Catalyst toward Liquid and Gaseous Hydrocarbon Production". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 60.46 (2021), S. 16635–16652.
- [122] C. Panzone, R. Philippe, C. Nikitine et al. "Development and Validation of a Detailed Microkinetic Model for the CO₂ Hydrogenation Reaction toward Hydrocarbons over an Fe-K/Al₂O₃ Catalyst". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2022).
- [123] B. Liu, S. Geng, J. Zheng et al. "Unravelling the New Roles of Na and Mn Promoter in CO₂ Hydrogenation over Fe₃O₄ -Based Catalysts for Enhanced Selectivity to Light alpha-Olefins". In: *ChemCatChem* 10.20 (2018), S. 4718–4732.
- [124] R. Sathawong, N. Koizumi, C. Song et al. "Bimetallic Fe–Co catalysts for CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons". In: *Journal of CO₂ Utilization* 3-4 (2013), S. 102–106.

- [125] R. Saththawong, N. Koizumi, C. Song et al. "Comparative Study on CO₂ Hydrogenation to Higher Hydrocarbons over Fe-Based Bimetallic Catalysts". In: *Topics in Catalysis* 57.6-9 (2014), S. 588–594.
- [126] R. Saththawong, N. Koizumi, C. Song et al. "Light olefin synthesis from CO₂ hydrogenation over K-promoted Fe–Co bimetallic catalysts". In: *Catalysis Today* 251 (2015), S. 34–40.
- [127] M.-J. Choi, J.-S. Kim, H.-K. Kim et al. "Hydrogenation of CO₂ over Fe-K based catalysts in a fixed bed reactors at elevated pressure". In: *Korean Journal of Chemical Engineering* 18.5 (2001), S. 646–651.
- [128] W. Ning, B. Li, B. Wang et al. "Enhanced Production of C₅+ Hydrocarbons from CO₂ Hydrogenation by the Synergistic Effects of Pd and K on gamma-Fe₂O₃ Catalyst". In: *Catalysis Letters* 149.2 (2019), S. 431–440.
- [129] T. Numpilai, T. Witoon, N. Chanlek et al. "Structure–activity relationships of Fe-Co/K-Al₂O₃ catalysts calcined at different temperatures for CO₂ hydrogenation to light olefins". In: *Applied Catalysis A: General* 547 (2017), S. 219–229.
- [130] U. Rodemerck, M. Holeňá, E. Wagner et al. "Catalyst Development for CO₂ Hydrogenation to Fuels". In: *ChemCatChem* 5.7 (2013), S. 1948–1955.
- [131] W. Wang, X. Jiang, X. Wang et al. "Fe–Cu Bimetallic Catalysts for Selective CO₂ Hydrogenation to Olefin-Rich C₂+ Hydrocarbons". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57.13 (2018), S. 4535–4542.
- [132] Y. Xu, C. Shi, B. Liu et al. "Selective production of aromatics from CO₂". In: *Catalysis Science & Technology* 9.3 (2019), S. 593–610.
- [133] J. S. Hwang, K.-W. Jun und K.-W. Lee. "Deactivation and regeneration of Fe-K/alumina catalyst in CO₂ hydrogenation". In: *Applied Catalysis A: General* 208.1-2 (2001), S. 217–222.
- [134] Z. Shi, H. Yang, P. Gao et al. "Direct conversion of CO₂ to long-chain hydrocarbon fuels over K-promoted CoCu/TiO₂ catalysts". In: *Catalysis Today* 311 (2018), S. 65–73.
- [135] Z. Shi, H. Yang, P. Gao et al. "Effect of alkali metals on the performance of CoCu/TiO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation to long-chain hydrocarbons". In: *Chinese Journal of Catalysis* 39.8 (2018), S. 1294–1302.
- [136] N. Fischer, R. Henkel, B. Hettel et al. "Hydrocarbons via CO₂ Hydrogenation Over Iron Catalysts: The Effect of Potassium on Structure and Performance". In: *Catalysis Letters* 146.2 (2016), S. 509–517.
- [137] M. Martinelli, C. G. Visconti, L. Lietti et al. "CO₂ reactivity on Fe–Zn–Cu–K Fischer–Tropsch synthesis catalysts with different K-loadings". In: *Catalysis Today* 228 (2014), S. 77–88.
- [138] M. Amoyal, R. Vidruk-Nehemya, M. V. Landau et al. "Effect of potassium on the active phases of Fe catalysts for carbon dioxide conversion to liquid fuels through hydrogenation". In: *Journal of Catalysis* 348 (2017), S. 29–39.

- [139] N. Boreriboon, X. Jiang, C. Song et al. "Higher Hydrocarbons Synthesis from CO₂ Hydrogenation Over K- and La-Promoted Fe–Cu/TiO₂ Catalysts". In: *Topics in Catalysis* 61.15-17 (2018), S. 1551–1562.
- [140] J. Liu, A. Zhang, X. Jiang et al. "Selective CO₂ Hydrogenation to Hydrocarbons on Cu-Promoted Fe-Based Catalysts: Dependence on Cu–Fe Interaction". In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6.8 (2018), S. 10182–10190.
- [141] C. Dai, X. Zhao, B. Hu et al. "Hydrogenation of CO₂ to Aromatics over Fe–K/Alkaline Al₂O₃ and P/ZSM-5 Tandem Catalysts". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 59.43 (2020), S. 19194–19202.
- [142] L. Falbo, M. Martinelli, C. G. Visconti et al. "Effects of Zn and Mn Promotion in Fe-Based Catalysts Used for CO_x Hydrogenation to Long-Chain Hydrocarbons". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56.45 (2017), S. 13146–13156.
- [143] A. Ramirez, A. Dutta Chowdhury, A. Dokania et al. "Effect of Zeolite Topology and Reactor Configuration on the Direct Conversion of CO₂ to Light Olefins and Aromatics". In: *ACS Catalysis* 9.7 (2019), S. 6320–6334.
- [144] Y. Wang, S. Kazumi, W. Gao et al. "Direct conversion of CO₂ to aromatics with high yield via a modified Fischer-Tropsch synthesis pathway". In: *Applied Catalysis B: Environmental* 269 (2020), S. 118792.
- [145] C. Wen, J. Jiang, C. Chilibu et al. "Single-Step Selective Conversion of Carbon Dioxide to Aromatics over Na-Fe₃O₄ /Hierarchical HZSM-5 Zeolite Catalyst". In: *Energy & Fuels* 34.9 (2020), S. 11282–11289.
- [146] P. R. Khangale, R. Meijboom und K. Jalama. "CO₂ hydrogenation to liquid hydrocarbons via modified Fischer–Tropsch over alumina-supported cobalt catalysts: Effect of operating temperature, pressure and potassium loading". In: *Journal of CO₂ Utilization* 41 (2020), S. 101268.
- [147] H. Jo, M. K. Khan, M. Irshad et al. "Unraveling the role of cobalt in the direct conversion of CO₂ to high-yield liquid fuels and lube base oil". In: *Applied Catalysis B: Environmental* 305 (2022), S. 121041.
- [148] X. Nie, H. Wang, M. J. Janik et al. "Computational Investigation of Fe-Cu Bimetallic Catalysts for CO₂ Hydrogenation". In: *The Journal of Physical Chemistry C* 120.17 (2016), S. 9364–9373.
- [149] X. Nie, H. Wang, M. J. Janik et al. "Mechanistic Insight into C-C Coupling over Fe-Cu Bimetallic Catalysts in CO₂ Hydrogenation". In: *The Journal of Physical Chemistry C* 121.24 (2017), S. 13164–13174.
- [150] S.-M. Hwang, S. J. Han, J. E. Min et al. "Mechanistic insights into Cu and K promoted Fe-catalyzed production of liquid hydrocarbons via CO₂ hydrogenation". In: *Journal of CO₂ Utilization* 34 (2019), S. 522–532.

- [151] S. J. Han, S.-M. Hwang, H.-G. Park et al. "Identification of active sites for CO₂ hydrogenation in Fe catalysts by first-principles microkinetic modelling". In: *Journal of Materials Chemistry A* 8.26 (2020), S. 13014–13023.
- [152] M. Claeys und E. van Steen. "Chapter 8 - Basic studies". In: *Fischer-Tropsch Technology*. Hrsg. von A. Steynberg und M. Dry. Studies in surface science and catalysis. Amsterdam: Elsevier, 2004, S. 601–680.
- [153] B. H. Davis. "Fischer-Tropsch Synthesis: Reaction mechanisms for iron catalysts". In: *Catalysis Today* 141.1 (2009), S. 25–33.
- [154] D. Chakrabarti, V. Prasad und A. de Klerk. "Mechanism of the Fischer-Tropsch Process". In: *Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis*. Hrsg. von B. H. Davis und M. L. Occelli. Bosa Roca: CRC Press, 2016, S. 183–222.
- [155] M. Ojeda, R. Nabar, A. U. Nilekar et al. "CO activation pathways and the mechanism of Fischer-Tropsch synthesis". In: *Journal of Catalysis* 272.2 (2010), S. 287–297.
- [156] O. R. Inderwildi, S. J. Jenkins und D. A. King. "Fischer-Tropsch Mechanism Revisited: Alternative Pathways for the Production of Higher Hydrocarbons from Synthesis Gas". In: *The Journal of Physical Chemistry C* 112.5 (2008), S. 1305–1307.
- [157] M. O. Ozbek und J. W. Niemantsverdriet. "Elementary reactions of CO and H₂ on C-terminated chi-Fe₅C₂(001) surfaces". In: *Journal of Catalysis* 317 (2014), S. 158–166.
- [158] T. H. Pham, X. Duan, G. Qian et al. "CO Activation Pathways of Fischer-Tropsch Synthesis on chi-Fe₅C₂ (510): Direct versus Hydrogen-Assisted CO Dissociation". In: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.19 (2014), S. 10170–10176.
- [159] M. A. Petersen und W. J. van Rensburg. "CO Dissociation at Vacancy Sites on Hägg Iron Carbide: Direct Versus Hydrogen-Assisted Routes Investigated with DFT". In: *Topics in Catalysis* 58.10 (2015), S. 665–674.
- [160] H. Schulz, K. Beck und E. Erich. "Kinetics of Fischer-Tropsch selectivity". In: *Fuel Processing Technology* 18.3 (1988), S. 293–304.
- [161] H. Schulz, E. Erich, H. Gorre et al. "Regularities of selectivity as a key for discriminating FT-surface reactions and formation of the dynamic system". In: *Catalysis Letters* 7.1 (1990), S. 157–167.
- [162] H. Schulz. "Principles of Fischer-Tropsch synthesis - Constraints on essential reactions ruling FT-selectivity". In: *Catalysis Today* 214 (2013), S. 140–151.
- [163] R. J. J. Nel und A. de Klerk. "Fischer-Tropsch Aqueous Phase Refining by Catalytic Alcohol Dehydration". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46.11 (2007), S. 3558–3565.
- [164] H. T. Luk, C. Mondelli, D. C. Ferré et al. "Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas". In: *Chemical Society reviews* 46.5 (2017), S. 1358–1426.

- [165] W. E. Cady, P. J. Launer und A. W. Weitkamp. "Product of Hydrogenation of Carbon Monoxide - Aromatic Hydrocarbons". In: *Industrial & Engineering Chemistry* 45.2 (1953), S. 350–353.
- [166] A. W. Weitkamp und C. G. Frye. "Products of Hydrogenation of Carbon Monoxide - Relation of Product Composition to Reaction Mechanism". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45.2 (1953), S. 363–367.
- [167] A. W. Weitkamp, H. S. Seelig, N. J. Bowman et al. "Products of the Hydrogenation of Carbon Monoxide over an Iron Catalyst - Aliphatic and Alicyclic Hydrocarbons". In: *Industrial & Engineering Chemistry* 45.2 (1953), S. 343–349.
- [168] H. Pichler und H. Schulz. "Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H₂". In: *Chemie Ing. Techn. (Chemie Ingenieur Technik)* 42.18 (1970), S. 1162–1174.
- [169] H. Schulz. "Molekülaufbau bei der Fischer-Tropsch Synthese". In: *Erdoel & Kohle Erdgas, Petrochemie* 30.3 (1977), S. 123–131.
- [170] H. Schulz, B. R. Rao und M. Elstner. "¹⁴C-Studien zum Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese". In: *Erdoel & Kohle Erdgas, Petrochemie* 23.10 (1970), S. 651–655.
- [171] F. G. Botes. "Proposal of a New Product Characterization Model for the Iron-Based Low-Temperature Fischer-Tropsch Synthesis". In: *Energy & Fuels* 21.3 (2007), S. 1379–1389.
- [172] R. T. Hanlon und C. N. Satterfield. "Reactions of selected 1-olefins and ethanol added during the Fischer-Tropsch synthesis". In: *Energy & Fuels* 2.2 (1988), S. 196–204.
- [173] L. M. Tau, H. A. Dabbagh und B. H. Davis. "Fischer-Tropsch synthesis: carbon-14 tracer study of alkene incorporation". In: *Energy & Fuels* 4.1 (1990), S. 94–99.
- [174] G. P. van der Laan und A. A. C. M. Beenackers. "Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review". In: *Catalysis Reviews - Science and Engineering* 41.3-4 (1999), S. 255–318.
- [175] X. Zhang, Y. Liu, G. Liu et al. "Product distributions including hydrocarbon and oxygenates of Fischer-Tropsch synthesis over mesoporous MnO₂-supported Fe catalyst". In: *Fuel* 92.1 (2012), S. 122–129.
- [176] H. Schulz und M. Claeys. "Kinetic modelling of Fischer-Tropsch product distributions". In: *Applied Catalysis A: General* 186.1 (1999), S. 91–107.
- [177] F. G. Botes, J. W. Niemantsverdriet und J. van de Loosdrecht. "A comparison of cobalt and iron based slurry phase Fischer-Tropsch synthesis". In: *Catalysis Today* 215 (2013), S. 112–120.
- [178] R. E. Owen, D. Mattia, P. Plucinski et al. "Kinetics of CO₂ Hydrogenation to Hydrocarbons over Iron-Silica Catalysts". In: *ChemPhysChem* 18.22 (2017), S. 3211–3218.
- [179] S. Najari, G. Gróf, S. Saeidi et al. "Modeling and optimization of hydrogenation of CO₂: Estimation of kinetic parameters via Artificial Bee Colony (ABC) and Differential Evolution (DE) algorithms". In: *International Journal of Hydrogen Energy* 44.10 (2019), S. 4630–4649.

- [180] N. Meiri, R. Radus und M. Herskowitz. "Simulation of novel process of CO₂ conversion to liquid fuels". In: *Journal of CO₂ Utilization* 17 (2017), S. 284–289.
- [181] A. N. Pour, M. R. Housaindokht und H. Monhemi. "A new LHHW kinetic model for CO₂ hydrogenation over an iron catalyst". In: *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* 41.2 (2016), S. 159–169.
- [182] A. N. Pour und M. R. Housaindokht. "A new kinetic model for direct CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons on a precipitated iron catalyst: Effect of catalyst particle size". In: *Journal of Energy Chemistry* 26.3 (2017), S. 359–367.
- [183] T. Olewski, B. Todici, L. Nowicki et al. "Hydrocarbon selectivity models for iron-based Fischer-Tropsch catalyst". In: *Chemical Engineering Research and Design* 95 (2015), S. 1–11.
- [184] O. M. Basha, L. Sehabiague, A. Abdel-Wahab et al. "Fischer-Tropsch Synthesis in Slurry Bubble Column Reactors: Experimental Investigations and Modeling - A Review". In: *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 13.3 (2015), S. 201–288.
- [185] J. Patzlaff, Y. Liu, C. Graffmann et al. "Studies on product distributions of iron and cobalt catalyzed Fischer-Tropsch synthesis". In: *Applied Catalysis A: General* 186.1 (1999), S. 109–119.
- [186] G. P. van der Laan und A. A. C. M. Beenackers. "Hydrocarbon Selectivity Model for the Gas-Solid Fischer-Tropsch Synthesis on Precipitated Iron Catalysts". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38.4 (1999), S. 1277–1290.
- [187] L. Nowicki, S. Ledakowicz und D. B. Bukur. "Hydrocarbon selectivity model for the slurry phase Fischer-Tropsch synthesis on precipitated iron catalysts". In: *Chemical Engineering Science* 56.3 (2001), S. 1175–1180.
- [188] E. S. Lox und G. F. Froment. "Kinetics of the Fischer-Tropsch reaction on a precipitated promoted iron catalyst. 2. Kinetic modeling". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32.1 (1993), S. 71–82.
- [189] J. Yang, Y. Liu, J. Chang et al. "Detailed Kinetics of Fischer-Tropsch Synthesis on an Industrial Fe-Mn Catalyst". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42.21 (2003), S. 5066–5090.
- [190] B.-T. Teng, J. Chang, C.-H. Zhang et al. "A comprehensive kinetics model of Fischer-Tropsch synthesis over an industrial Fe-Mn catalyst". In: *Applied Catalysis A: General* 301.1 (2006), S. 39–50.
- [191] G. Lozano-Blanco, J. W. Thybaut, K. Surla et al. "Single-Event Microkinetic Model for Fischer-Tropsch Synthesis on Iron-Based Catalysts". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47.16 (2008), S. 5879–5891.
- [192] L. Zhou, G. F. Froment, Y. Yang et al. "Advanced fundamental modeling of the kinetics of Fischer-Tropsch synthesis". In: *AIChE Journal* 62.5 (2016), S. 1668–1682.

- [193] H. Schulz und M. Claeys. "Reactions of alpha-olefins of different chain length added during Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst in a slurry reactor". In: *Applied Catalysis A: General* 186.1-2 (1999), S. 71–90.
- [194] G. A. Huff und C. N. Satterfield. "Evidence for two chain growth probabilities on iron catalysts in the Fischer-Tropsch synthesis". In: *Journal of Catalysis* 85.2 (1984), S. 370–379.
- [195] L. König und J. Gaube. "Fischer-Tropsch-Synthese. Neuere Untersuchungen und Entwicklungen". In: *Chemie Ingenieur Technik* 55.1 (1983), S. 14–22.
- [196] J. Gaube und H.-F. Klein. "Studies on the reaction mechanism of the Fischer-Tropsch synthesis on iron and cobalt". In: *Journal of Molecular Catalysis* 283.1 (2008), S. 60–68.
- [197] F. G. Botes und N. S. Govender. "Secondary Reactions of Ethylene As Studied in a Laboratory-Scale Recycle Slurry Reactor". In: *Energy & Fuels* 21.6 (2007), S. 3095–3101.
- [198] G. H. Graaf, P. Sijtsema, E. J. Stamhuis et al. "Chemical equilibria in methanol synthesis". In: *Chemical Engineering Science* 41.11 (1986), S. 2883–2890.
- [199] M. P. Rohde, D. Unruh und G. Schaub. "Membrane Application in Fischer-Tropsch Synthesis to Enhance CO₂ Hydrogenation". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44.25 (2005), S. 9653–9658.
- [200] M. P. Rohde, D. Unruh und G. Schaub. "Membrane application in Fischer-Tropsch synthesis reactors—Overview of concepts". In: *Catalysis Today* 106.1-4 (2005), S. 143–148.
- [201] M. P. Rohde, G. Schaub, S. Khajavi et al. "Fischer-Tropsch synthesis with in situ H₂O removal – Directions of membrane development". In: *Microporous and Mesoporous Materials* 115.1-2 (2008), S. 123–136.
- [202] C. Li, Y. Li, M. Xu et al. "Studies on pathways to carbon neutrality for indirect coal liquefaction in China". In: *Clean Energy* 5.4 (2021), S. 644–654.
- [203] S.-B. Lee, J.-S. Kim, W.-Y. Lee et al. "Product Distribution Analysis for Catalytic Reduction of CO₂ in a Bench Scale Fixed Bed Reactor". In: *Carbon dioxide utilization for global sustainability*. Hrsg. von S.-E. Park, J.-S. Chang und K.-W. Lee. Studies in surface science and catalysis. Elsevier, 2004, S. 73–78.
- [204] M. J. Choi, J. Kim, S. Lee et al. "Promotion of CO₂ Hydrogenation in Fixed Bed Recycle Reactors". In: *Greenhouse gas control technologies*. Hrsg. von J. Gale und Y. Kaya. Amsterdam und Oxford: Pergamon, 2003, S. 1491–1496.
- [205] H. D. Willauer, M. J. Bradley, J. W. Baldwin et al. "Evaluation of CO₂ Hydrogenation in a Modular Fixed-Bed Reactor Prototype". In: *Catalysts* 10.9 (2020), S. 970.
- [206] A. de Klerk und E. Furimsky. *Catalysis in the refining of Fischer-Tropsch syncrude*. Cambridge: RSC, 2010.
- [207] S. T. Sie und R. Krishna. "Fundamentals and selection of advanced Fischer-Tropsch reactors". In: *Applied Catalysis A: General* 186.1 (1999), S. 55–70.

- [208] H. Kirsch, L. Brübach, M. Loewert et al. "CO₂ -neutrale Fischer-Tropsch-Kraftstoffe aus dezentralen modularen Anlagen: Status und Perspektiven". In: *Chemie Ingenieur Technik* 92.1-2 (2020), S. 91–99.
- [209] S. LeViness, S. R. Deshmukh, L. A. Richard et al. "Velocys Fischer-Tropsch Synthesis Technology—New Advances on State-of-the-Art". In: *Topics in Catalysis* 57.6 (2014), S. 518–525.
- [210] C. H. Bartholomew und R. J. Farrauto. *Fundamentals of industrial catalytic processes*. 2. Aufl. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2006.
- [211] J. van de Loosdrecht, F. G. Botes, I. M. Ciobica et al. "7.20 - Fischer-Tropsch Synthesis: Catalysts and Chemistry". In: *Comprehensive Inorganic Chemistry II*. Hrsg. von J. Reedijk und K. Poeppelmeier. Amsterdam: Elsevier, 2013, S. 525–557.
- [212] J. Xu, Y. Yang und Y.-W. Li. "Fischer-Tropsch synthesis process development: steps from fundamentals to industrial practices". In: *Current Opinion in Chemical Engineering* 2.3 (2013), S. 354–362.
- [213] J. Xu, Y. Yang und Y.-W. Li. "Recent development in converting coal to clean fuels in China". In: *Fuel* 152 (2015), S. 122–130.
- [214] R. Zennaro. "Fischer-Tropsch Process Economics". In: *Greener Fischer-Tropsch processes for fuels and feedstocks*. Hrsg. von P. M. Maitlis und A. de Klerk. Bd. 5. Weinheim: Wiley-VCH, 2013, S. 149–169.
- [215] E. Kohler, F. Schmidt, H. Wernicke et al. "Converting olefins to diesel: the COD process". In: *Hydrocarbon technology international* 95.2 (1995), S. 37–40.
- [216] A. de Klerk. *Fischer-Tropsch refining*. 1. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [217] Y. W. Li und A. de Klerk. "Industrial Case Studies". In: *Greener Fischer-Tropsch processes for fuels and feedstocks*. Hrsg. von P. M. Maitlis und A. de Klerk. Weinheim: Wiley-VCH, 2013, S. 107–129.
- [218] Z. Li, Y. Deng, N. Dewangan et al. "High Temperature Water Permeable Membrane Reactors for CO₂ Utilization". In: *Chemical Engineering Journal* 420 (2021), S. 129834.
- [219] C. O'Reilly. *Uzbekistan GTL complex produces synthetic oil*. Hydrocarbon Engineering, 2022. URL: <https://www.hydrocarbonengineering.com/gas-processing/22062022/uzbekistan-gtl-complex-produces-synthetic-oil/> (besucht am 10. 10. 2022).
- [220] A. Glück und D. Hunold. "D4.3 Thermophysikalische Stoffwerte von Wärmeträgern auf Mineralölbasis und von synthetischen Wärmeträgern". In: *VDI-Wärmeatlas*. Hrsg. von P. Stephan, S. Kabelac, M. Kind et al. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2019, S. 551–602.
- [221] S.-R. Yan, K.-W. Jun, J.-S. Hong et al. "Promotion effect of Fe-Cu catalyst for the hydrogenation of CO₂ and application to slurry reactor". In: *Applied Catalysis A: General* 194-195 (2000), S. 63–70.
- [222] K. Dettmer-Wilde und W. Engewald. "Quantitative Analysis". In: *Practical Gas Chromatography: A Comprehensive Reference*. Hrsg. von K. Dettmer-Wilde und W. Engewald. Berlin, Heidelberg: Springer, 2014, S. 271–302.

- [223] M. V. Landau, N. Meiri, N. Utsis et al. "Conversion of CO₂, CO, and H₂ in CO₂ Hydrogenation to Fungible Liquid Fuels on Fe-Based Catalysts". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56.45 (2017), S. 13334–13355.
- [224] R. Güttel und T. Turek. *Chemische Reaktionstechnik*. 1. Aufl. 2021. Berlin, Heidelberg: Springer, 2021.
- [225] L. V. Gurvich, Iorish V. S., V. S. Yungman et al. "Thermodynamic Properties as a Function of Temperature". In: *CRC handbook of chemistry and physics*. Hrsg. von W. M. Haynes, D. R. Lide und T. J. Bruno. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2013, S. 543–565.
- [226] D. M. Bates und D. G. Watts. *Nonlinear regression analysis and its applications*. 1. Aufl. New York, NY: Wiley, 1988.
- [227] D. A. Ratkowsky. "A statistically suitable general formulation for modelling catalytic chemical reactions". In: *Chemical Engineering Science* 40.9 (1985), S. 1623–1628.
- [228] C. G. Visconti, E. Tronconi, L. Lietti et al. "Development of a complete kinetic model for the Fischer-Tropsch synthesis over Co/Al₂O₃ catalysts". In: *Chemical Engineering Science* 62.18-20 (2007), S. 5338–5343.
- [229] C. G. Visconti, E. Tronconi, L. Lietti et al. "Detailed Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis on Cobalt Catalysts Based on H-Assisted CO Activation". In: *Topics in Catalysis* 54.13-15 (2011), S. 786–800.
- [230] A. N. Pour, Y. Zamani, A. Tavasoli et al. "Study on products distribution of iron and iron-zeolite catalysts in Fischer-Tropsch synthesis". In: *Fuel* 87.10 (2008), S. 2004–2012.
- [231] T. J. Donnelly und C. N. Satterfield. "Product distributions of the Fischer-Tropsch synthesis on precipitated iron catalysts". In: *Applied Catalysis* 52.1 (1989), S. 93–114.
- [232] A. Steynberg und M. Dry, Hrsg. *Fischer-Tropsch Technology*. Bd. 152. Studies in surface science and catalysis. Amsterdam: Elsevier, 2004.
- [233] D. Vervloet, F. Kapteijn, J. Nijenhuis et al. "Fischer-Tropsch reaction-diffusion in a cobalt catalyst particle: aspects of activity and selectivity for a variable chain growth probability". In: *Catalysis Science & Technology* 2.6 (2012), S. 1221–1233.
- [234] J. Solsvik und H. A. Jakobsen. "Modeling of multicomponent mass diffusion in porous spherical pellets: Application to steam methane reforming and methanol synthesis". In: *Chemical Engineering Science* 66.9 (2011), S. 1986–2000.
- [235] F. Pöhlmann. "Zusammenspiel von chemischer Reaktion und Porendiffusion bei der kobaltkatalysierten Fischer-Tropsch-Synthese unter Einsatz von CO₂-haltigem Synthesegas". Dissertation. Universität Bayreuth, 2017.
- [236] D. F. Fairbanks und C. R. Wilke. "Diffusion Coefficients in Multicomponent Gas Mixtures". In: *Industrial & Engineering Chemistry* 42.3 (1950), S. 471–475.

- [237] D. J. Gunn. "Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidised beds". In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 21.4 (1978), S. 467–476.
- [238] T. Holderbaum und J. Gmehling. "PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC". In: *Fluid Phase Equilibria* 70.2 (1991), S. 251–265.
- [239] J. Gmehling. "Present status and potential of group contribution methods for process development". In: *Journal of Chemical Thermodynamics* 41.6 (2009), S. 731–747.
- [240] J. Gmehling, B. Kolbe, M. Kleiber et al. *Chemical thermodynamics for process simulation*. 1. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
- [241] G. Soave. "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state". In: *Chemical Engineering Science* 27.6 (1972), S. 1197–1203.
- [242] A. Fredenslund, R. L. Jones und J. M. Prausnitz. "Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures". In: *AIChE Journal* 21.6 (1975), S. 1086–1099.
- [243] J. Ahlers und J. Gmehling. "Development of an universal group contribution equation of state: I. Prediction of liquid densities for pure compounds with a volume translated Peng–Robinson equation of state". In: *Fluid Phase Equilibria* 191.1 (2001), S. 177–188.
- [244] S.-C. Lee, J.-S. Kim, W. C. Shin et al. "Catalyst deactivation during hydrogenation of carbon dioxide: Effect of catalyst position in the packed bed reactor". In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 301.1-2 (2009), S. 98–105.
- [245] A. P. Steynberg, R. L. Espinoza, B. Jager et al. "High temperature Fischer–Tropsch synthesis in commercial practice". In: *Applied Catalysis A: General* 186.1 (1999), S. 41–54.
- [246] J. Gao, B. Wu, L. Zhou et al. "Irregularities in Product Distribution of Fischer–Tropsch Synthesis Due to Experimental Artifact". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51.36 (2012), S. 11618–11628.
- [247] J. H. Boelee, J. Custers und K. van der Wiele. "Influence of reaction conditions on the effect of Co-feeding ethene in the Fischer-Tropsch synthesis on a fused-iron catalyst in the liquid phase". In: *Applied Catalysis* 53.1 (1989), S. 1–13.
- [248] Y. Wang, J. Hu, X. Zhang et al. "Kinetic Study of Product Distribution Using Various Data-Driven and Statistical Models for Fischer–Tropsch Synthesis". In: *ACS Omega* 6.41 (2021), S. 27183–27199.
- [249] A. Tremel, P. Wasserscheid, M. Baldauf et al. "Techno-economic analysis for the synthesis of liquid and gaseous fuels based on hydrogen production via electrolysis". In: *International Journal of Hydrogen Energy* 40.35 (2015), S. 11457–11464.
- [250] A. Tremel. *Electricity-based fuels*. SpringerBriefs in applied sciences and technology. Cham: Springer, 2018.
- [251] P. Hanekom und P. Gibson. "Contamination of Benfield CO₂ Removal System by Carboxylic Acid Salts". In: *Ammonia plant safety & related facilities*. New York: AIChe, 1997, S. 281–289.

- [252] T. Hos, M. V. Landau und M. Herskowitz. "Hydrogenation of CO₂ on Fe-Based Catalysts: Preferred Route to Renewable Liquid Fuels". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 61.29 (2022), S. 10387–10399.
- [253] Q. Smejkal, U. Rodemerck, E. Wagner et al. "Economic Assessment of the Hydrogenation of CO₂ to Liquid Fuels and Petrochemical Feedstock". In: *Chemie Ingenieur Technik* 86.5 (2014), S. 679–686.
- [254] E. Tsotsas. "M7 Wärmeleitung und Dispersion in durchströmten Schüttungen". In: *VDI-Wärmeatlas*. Hrsg. von P. Stephan, S. Kabelac, M. Kind et al. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2019, S. 1753–1772.
- [255] A. Jess und C. Kern. "Modeling of Multi-Tubular Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis". In: *Chemical Engineering & Technology* 32.8 (2009), S. 1164–1175.
- [256] G. Emig und E. Klemm. *Chemische Reaktionstechnik*. 6. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2017.
- [257] H. A. Jakobsen. *Chemical Reactor Modeling: Multiphase Reactive Flows*. 2. Aufl. Cham: Springer, 2014.
- [258] G. F. Froment, K. B. Bischoff und J. de Wilde. *Chemical reactor analysis and design*. 3. Aufl. Hoboken, NJ: Wiley, 2011.
- [259] C. Ullrich und T. Bodmer. "D6.1 Thermophysikalische Stoffwerte von Metallen und Metalllegierungen". In: *VDI-Wärmeatlas*. Hrsg. von P. Stephan, S. Kabelac, M. Kind et al. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2019, S. 645–658.
- [260] M. E. Dry. "The fischer-tropsch process - commercial aspects". In: *Catalysis Today* 6.3 (1990), S. 183–206.
- [261] A. de Klerk. "Aviation Turbine Fuels Through the Fischer-Tropsch Process". In: *Biofuels for aviation*. Hrsg. von C. J. Chuck. London, UK und San Diego, CA: Academic Press, 2016, S. 241–259.
- [262] C. A. Moses. *Comparative Evaluation of Semi-Synthetic Jet Fuels, Final Report: Coordinating Research Council Project AV-2-04a*. 2008.
- [263] E. Terres, L. Brinkmann, D. Fischer et al. "Synthese und physikalische Daten einiger Isoparaffinreihen mit 11 bis 24 C-Atomen". In: *Brennstoff-Chemie* 40.9 (1959), S. 279–280.
- [264] *Physical Constants of Hydrocarbon and Non-Hydrocarbon Compounds*. 2. Aufl. Bd. DS4B. ASTM data series. Philadelphia, Pa: ASTM, 1988.
- [265] C. Knottenbelt. "Moss gas gas-to-liquid diesel fuels - an environmentally friendly option". In: *Catalysis Today* 71.3-4 (2002), S. 437–445.
- [266] A. de Klerk. "Fischer-Tropsch refining: technology selection to match molecules". In: *Green Chemistry* 10.12 (2008), S. 1249–1279.
- [267] A. de Klerk. "Hydroprocessing peculiarities of Fischer-Tropsch syncrude". In: *Catalysis Today* 130.2 (2008), S. 439–445.

- [268] S. Kim, E. E. Kwon, Y. T. Kim et al. "Recent advances in hydrodeoxygenation of biomass-derived oxygenates over heterogeneous catalysts". In: *Green Chemistry* 21.14 (2019), S. 3715–3743.
- [269] ASTM International. *ASTM D5442-17: Test Method for Analysis of Petroleum Waxes by Gas Chromatography*. West Conshohocken, PA, 2021.
- [270] B. Kolb. *Gaschromatographie in Bildern: Eine Einführung*. 2. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- [271] M. Kleiber und R. Joh. "D3.1 Thermophysikalische Stoffwerte sonstiger reiner Flüssigkeiten und Gase". In: *VDI-Wärmeatlas*. Hrsg. von P. Stephan, S. Kabelac, M. Kind et al. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2019, S. 355–445.
- [272] H.-J. Kretzschmar und W. Wagner. "D2.1 Thermophysikalische Stoffwerte von Wasser". In: *VDI-Wärmeatlas*. Hrsg. von P. Stephan, S. Kabelac, M. Kind et al. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2019, S. 201–218.
- [273] R. Span. "D2.4 Thermophysikalische Stoffwerte von Kohlendioxid". In: *VDI-Wärmeatlas*. Hrsg. von P. Stephan, S. Kabelac, M. Kind et al. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2019, S. 259–277.
- [274] M. Kleiber und R. Joh. "D1 Berechnungsmethoden für thermophysikalische Stoffeigenschaften". In: *VDI-Wärmeatlas*. Hrsg. von P. Stephan, S. Kabelac, M. Kind et al. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2019, S. 157–200.
- [275] C. R. Wilke. "A Viscosity Equation for Gas Mixtures". In: *The Journal of Chemical Physics* 18.4 (1950), S. 517–519.
- [276] R. C. Reid, J. M. Prausnitz und B. E. Poling. *The Properties of Gases and Liquids*. 4. Aufl. New York: McGraw-Hill, 1988.
- [277] E. N. Fuller, K. Ensley und J. C. Giddings. "Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections". In: *Journal of Physical Chemistry* 73.11 (1969), S. 3679–3685.
- [278] P. W. Atkins und J. de Paula. *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie*. 4. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- [279] E. Tsotsas. "M11 Wärmeleitfähigkeit von Schütttschichten". In: *VDI-Wärmeatlas*. Hrsg. von P. Stephan, S. Kabelac, M. Kind et al. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2019, S. 1831–1843.
- [280] C. F. Chu und K. M. Ng. "Flow in packed tubes with a small tube to particle diameter ratio". In: *AIChE Journal* 35.1 (1989), S. 148–158.
- [281] M. Baerns, H. Hofmann und A. Renken. *Chemische Reaktionstechnik: Lehrbuch der technischen Chemie - Band 1*. 2. Aufl. Stuttgart: Thieme, 1992.
- [282] D. E. Mears. "Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors". In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 10.4 (1971), S. 541–547.
- [283] P. B. Weisz. "Diffusivity of Porous Particles". In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 11.1/2 (1957), S. 1–15.

- [284] S. Masamune und J. M. Smith. "Thermal Conductivity of Porous Catalyst Pellets". In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 57.1 (1979), S. 24–28.
- [285] K. Toch, J. W. Thybaut und G. B. Marin. "A systematic methodology for kinetic modeling of chemical reactions applied to n-hexane hydroisomerization". In: *AIChE Journal* 61.3 (2015), S. 880–892.
- [286] M. J. Box und N. R. Draper. "Estimation and Design Criteria for Multiresponse Non-Linear Models with Non-Homogeneous Variance". In: *Applied Statistics* 21.1 (1972), S. 13–24.
- [287] K. Fischer und J. Gmehling. "Further development, status and results of the PSRK method for the prediction of vapor-liquid equilibria and gas solubilities". In: *Fluid Phase Equilibria* 121.1 (1996), S. 185–206.
- [288] P. M. Mathias und T. W. Copeman. "Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept". In: *Fluid Phase Equilibria* 13 (1983), S. 91–108.
- [289] S. Horstmann, A. Jabloniec, J. Krafczyk et al. "PSRK group contribution equation of state: comprehensive revision and extension IV, including critical constants and alpha-function parameters for 1000 components". In: *Fluid Phase Equilibria* 227.2 (2005), S. 157–164.
- [290] J. Li, K. Fischer und J. Gmehling. "Prediction of vapor-liquid equilibria for asymmetric systems at low and high pressures with the PSRK model". In: *Fluid Phase Equilibria* 143.1 (1998), S. 71–82.
- [291] E. A. Turek, R. S. Metcalfs, L. Yarborough et al. "Phase Equilibria in CO₂ - Multicomponent Hydrocarbon Systems: Experimental Data and an Improved Prediction Technique". In: *Society of Petroleum Engineers Journal* 24.3 (1984), S. 308–324.
- [292] S. H. Huang, H. M. Lin, F. N. Tsai et al. "Solubility of synthesis gases in heavy n-paraffins and Fischer-Tropsch wax". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 27.1 (1988), S. 162–169.
- [293] S. H. Huang, H. M. Lin und K. C. Chao. "Solubility of carbon dioxide, methane, and ethane in n-octacosane". In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 33.2 (1988), S. 143–145.
- [294] H. H. Rachford Jr. und J. D. Rice. "Procedure for Use of Electronic Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium". In: *Journal of Petroleum Technology* 4.10 (1952), S. 327–328.
- [295] D.-Y. Peng und D. B. Robinson. "Two and three phase equilibrium calculations for systems containing water". In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 54.6 (1976), S. 595–599.
- [296] J. J. Marano und G. D. Holder. "General Equation for Correlating the Thermophysical Properties of n-Paraffins, n-Olefins, and Other Homologous Series. 2. Asymptotic Behavior Correlations for PVT Properties". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36.5 (1997), S. 1895–1907.

11 Abkürzungs- und Symbolverzeichnisse

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AD	Außendurchmesser
ARGE	Arbeitsgemeinschaft Ruhrchemie-Lurgi
ASA	amorphes Aluminiumsilikat (amorphous silica-alumina)
ASF	Anderson-Schulz-Flory
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BPR	Vordruckregler (back pressure regulator)
BS	Blasensäule
BtL	Biomass-to-Liquid
COD	Conversion of Olefins to Distillate
CSTR	Rührkesselreaktor (continuously stirred tank reactor)
CtL	Coal-to-Liquid
DefStan	Defence Standard
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DH	Direkte Hydrierung
DME	1,2-Dimethoxyethan
EOS	Zustandsgleichung (equation of state)
EPMA	Elektronenstahlmikroanalyse (electron probe micro analysis)
FB	Festbett
FIC	Flussregelung (flow indicator controller)
FID	Flammenionisationsdetektor
FT	Fischer-Tropsch
FTS	Fischer-Tropsch-Synthese
GC	Gaschromatograph
GGW	Gleichgewicht
Gew.	Gewicht
GLE	Gas-Flüssigkeit-Gleichgewicht (gas-liquid equilibrium)
GtL	Gas-to-Liquid
HTFTS	Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese
I _n	iso-Alken mit <i>n</i> Kohlenstoffatomen
IR _n	adsorbierte iso-Alkyl-Spezies mit <i>n</i> Kohlenstoffatomen
ICP-OES	optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma optical emission spectroscopy)
ID	Innendurchmesser
IMVT	Institut für Mikroverfahrenstechnik

Abkürzung	Bedeutung
Kat	Katalysator
KW	Kohlenwasserstoff
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
LPG	Flüssiggas (liquified petroleum gas)
LTFTS	Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese
MARI	häufigstes Reaktionsintermediat (most abundant reaction intermediate)
MFC	Massendurchflussregler (mass flow controller)
MTFTS	Mitteltemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese
O _n	1-Alken (α -Olefin) mit n Kohlenstoffatomen
P _n	n-Alkan (n-Paraffin) mit n Kohlenstoffatomen
PFR	Propfstromreaktor (plug flow reactor)
PI	Druckmessung (pressure indicator)
PR	Nachdruckregler (pressure regulator)
PTI	Temperaturprogrammierbarer Einlass (programmable temperature inlet)
PSRK	Prädiktive Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung
PtG	Power-to-Gas
PtL	Power-to-Liquid
R _n	adsorbierte Alkyl-Spezies mit n Kohlenstoffatomen
RWGS	reverse Wassergaskonvertierungsreaktion (reverse water gas shift)
SAS	<i>Sasol Advanced Synthol</i>
SPK	synthetisches paraffinisches Kerosin
SRK	Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung
sWS	stationäre Wirbelschicht
TI	Temperaturmessung (temperature indicator)
TIC	Temperaturregelung (temperature indicator control)
TOS	Betriebszeit (time on stream)
UNIFAC	universelle quasichemische funktionelle gruppenbeitragsbasierte Koeffizienten (universal quasichemical functional group activity coefficients)
VLE	Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht (vapor-liquid equilibrium)
VLLE	Dampf-Flüssigkeit-Flüssigkeit-Gleichgewicht (vapor-liquid-liquid equilibrium)
Vol.	Volumen
WGS	Wassergaskonvertierungsreaktion (water gas shift)
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
WtL	Waste-to-Liquid
ZSM	Zeolite Socony Mobil
zWS	zirkulierende Wirbelschicht

Symbolverzeichnis

Dimensionslose Kennzahlen

Kennzahl	Bedeutung
Bo	Bodenstein-Zahl
Kn	Knudsen-Zahl
Nu	Nusselt-Zahl
Pe	Peclet-Zahl
Pr	Prandtl-Zahl
Re	Reynolds-Zahl
Sc	Schmidt-Zahl
Sh	Sheerwood-Zahl

Sonderzeichen

Symbol	Einheit	Bedeutung
*		Freier Adsorptionsplatz auf der Katalysatoroberfläche

Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bedeutung
a	$\text{J m}^3 \text{ mol}^{-2}$	Zustandsgleichung: Kohäsionsdruck
b	$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$	Zustandsgleichung: Kovolumen
a, b	Pa^{-i}	Kinetik: Modellparameter
A	$\text{pA s} / \mu\text{V s}$	GC-Peakfläche (FID/WLD)
A	m^2	Querschnittsfläche
\tilde{c}	mol m^{-3}	molare Konzentration
c_p	$\text{J kg}^{-1} \text{ K}$	spezifische, isobare Wärmekapazität
\tilde{c}_p	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}$	molare, isobare Wärmekapazität
$c_{1,i}, c_{2,i}, c_{3,i}$		Stoffspezifische Parameter der α -Funktion nach Mathias und Copeman
Cov		Covarianz-Matrix
d	m	Durchmesser
D	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient o. Dispersionskoeffizient
E_A	kJ mol^{-1}	Aktivierungsenergie
f		Reibungsfaktor
f	Pa	Fugazität

Symbol	Einheit	Bedeutung
$f(\dots)$		nichtlinearer funktionaler Zusammenhang
$F_{i,j}$		Binärer Mischungsparameter nach Wilke
$F(p, n - p, \alpha)$		$1 - \alpha$ -Quantil der Fisher-Verteilung mit p Freiheitsgraden im Zähler und $n - p$ Freiheitsgraden im Nenner
\tilde{g}	J mol^{-1}	molare Gibbs-Energie
$\Delta\tilde{g}_f^0$	J mol^{-1}	molare Standardbildungs-Gibbs-Energie
G	J	Gibbs-Energie
$GHSV$	$\text{mL}_N \text{h}^{-1} \text{g}^{-1}$	Raumzeit (gas hourly space velocity)
h	J kg^{-1}	spezifische Enthalpie
\tilde{h}	J mol^{-1}	molare Enthalpie
$\Delta\tilde{h}_R^0$	J mol^{-1}	molare Standardreaktionsenthalpie
i, j, l		Indizes
J		Jacobi-Matrix
k	$\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-i}$	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient
k_∞	$\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-i}$	Frequenzfaktor
K		Phasengleichgewichte: Verteilungskoeffizient
K		Reaktionskinetik: Adsorptions-/Gleichgewichtskonstante
\bar{l}	m	mittlere freie Weglänge
L	m	Länge
M	kg	Masse
\dot{M}	kg s^{-1}	Massenstrom
\tilde{M}	kg mol^{-1}	Molare Masse
n		Kohlenwasserstoff: Anzahl an Kohlenstoffatomen
n		Reaktionen: Reaktionsordnung
n		Statistik: Anzahl der Messwerte
N	mol	Stoffmenge
\dot{N}	mol s^{-1}	Stoffstrom
N_A	mol^{-1}	Avogadro-Konstante ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
p	Pa	Druck
p		Statistik: Anzahl der Parameter
r	m	Geometrie: radiale Ortskoordinate
r	$\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$	Kinetikmodell: massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit
R	m	Geometrie: Radius
R		Bedingungen: massenbezogenes Kreislaufverhältnis
R_i	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	spezifische Gaskonstante
\tilde{R}	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	allgemeine Gaskonstante ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
RRF		relativer Responsefaktor
s^2		Statistik: Stichprobenvarianz
S		Reaktion: Selektivität
S		Statistik: Residuenquadratsumme
t	s	Zeit
$t(n - p, \alpha/2)$		$1 - \alpha/2$ -Quantil der Student-t-Verteilung mit $n - p$

Symbol	Einheit	Bedeutung
		Freiheitsgraden
T	°C o. K	absolute Temperatur
u_L	m s^{-1}	Leerrohrgeschwindigkeit
U	$\text{W m}^{-2} \text{K}$	Wärmedurchgangskoeffizient
\tilde{v}	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	molares Volumen
V	m^3	Volumen
\dot{V}	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	Volumenstrom
w		Gewichtungsfaktor
x	m	Geometrie: Laufvariable entlang der Reaktorachse
x		Zusammensetzung: Massenanteil (i.d.R. in Flüssigphase)
x, \mathbf{x}		Statistik: unabhängige Variable
\tilde{x}		Molanteil (i.d.R. in Flüssigphase)
X		Umsatz
y		Zusammensetzung: Massenanteil (i.d.R. in Gasphase)
y		Statistik: beobachteter Wert
\tilde{y}		Molanteil (i.d.R. in Gasphase)
Y, \mathbf{Y}		Statistik: abhängige Variable
z		allgemeiner Massenanteil
\tilde{z}		allgemeiner Molanteil

Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
α		Fischer-Tropsch: Kettenwachstumswahrscheinlichkeit
α	$\text{W m}^{-2} \text{K}$	Wärmeübertragung: Wärmeübergangskoeffizient
α		Statistik: Signifikanzniveau
$\alpha_i(T)$		Funktion zur Reproduktion von Reinstoffdampfdrücken
β	m s^{-1}	Stoffübergangskoeffizient
γ		Aktivitätskoeffizient
Γ	kJ mol^{-1}	Parameter zur Beschreibung der Kettenlängenabhängigkeit
δ	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient
$\delta(\dots)$		Studentisierte Größe
Δ_V		Diffusionsvolumen in Fuller-Gleichung
ϵ		Porosität
ϵ, ϵ		Statistik: zufällige Unsicherheit
η	Pa s	dynamische Viskosität
Θ		Kinetikmodelle: Oberflächenbeladung des Katalysators (ohne Index: Anteil der freien Katalysatorfläche)
Θ		Phasengleichgewichte: molarer Phasenanteil
Θ, Θ		Statistik: Parameter eines nichtlinearen Modells

Symbol	Einheit	Bezeichnung
λ	$\text{W m}^{-1} \text{K}$	Wärmeleitfähigkeit
ν	m s^{-2}	kinematische Viskosität
$\nu_{i,j}$		stöchiometrischer Koeffizient von Komponente i in Reaktion j
ρ	kg m^{-3}	Dichte
σ_{kin}	m^2	Kinetischer Stoßquerschnitt
σ^2		Statistik: Varianz
$\tau(\dots)$		Profil- t -Funktion
τ_{Kat}		Tortuosität der Katalysatorporen
τ_{mod}	g s mL^{-1}	auf Katalysatormasse bezogene, modifizierte Verweilzeit
φ		Fugazitätskoeffizient
ω		Phasengleichgewichte: azentrischer Faktor
ω		Statistik: Winkelmaß

Tiefgestellte Indizes

Index	Bezeichnung
a	außen
aus	Austritt des Bilanzraums
ax	auf axiale Ausdehnung des Systems bezogen
Bett	auf Katalysatorschüttung bezogen
bulk	Bulkphase
c	kritische Größe
eff	effektive Größe für pseudohomogenes System
ein	Eintritt des Bilanzraums
exp	experimentelle Größe
f	Fluid
gem	Gasgemisch
GGW	Gleichgewicht
i	innen
K	Kühlmittel
Kat	auf Katalysator bezogen
mass	massenbezogene Größe
max	maximaler Wert
mol	molare Größe
norm	normierte Größe (hier: CO-korrigierte Selektivität)
N	Normbedingungen (0°C , 1 atm)
P	auf Partikel bezogen
rad	auf radiale Ausdehnung des Systems bezogen
r	reduzierte Größe (auf kritische Größe bezogen)
ref	auf Referenztemperatur bezogen

Index	Bezeichnung
sim	simulierte Größe
vol	volumetrische Größe
W	Reaktorwand
0	Auf Reaktoreingang bezogen

Hochgestellte Indizes

Index	Bezeichnung
E	Exzessgröße
id	Referenzzustand des idealen Gases
L	Flüssigphase
T	transponiert
V	Dampfphase
0	Standardzustand ($T = 25\text{ °C}$, $p = 1\text{ atm}$)
^	kleinster-Quadrate-Schätzer
*	Adsorbierte Spezies
+	Hinreaktion
-	Rückreaktion

A Anhang

A.1 Minimierung der Gibbs-Energie

Die Berechnung von Gleichgewichtszusammensetzungen von Reaktionsnetzwerken ist bei der individuellen Betrachtung aller möglichen Reaktionen ein sehr komplexes Optimierungsproblem. Es kann jedoch ausgenutzt werden, dass die Gibbs-Energie am chemischen Gleichgewicht ein Minimum aufweist. Unabhängig vom Reaktionsablauf können dadurch Gleichgewichtszusammensetzungen direkt berechnet werden. Die relevanten, beteiligten Komponenten müssen jedoch für sinnvolle Ergebnisse bekannt sein.

Unter Verwendung von molaren Standardbildungs-Gibbs-Energien ($\Delta\tilde{g}_i^0$) und der Annahme einer idealen Gasphase kann die Gibbs-Energie G bei der Temperatur T und dem Druck p folgendermaßen berechnet werden [240]:

$$G(p,T) = \sum_i N_i \left(\Delta\tilde{g}_{i,i}^0(T) + \tilde{R} T \ln \frac{N_i p}{1 \text{ atm} \sum_j N_j} \right) \quad (\text{A.1})$$

Dabei ist n_i die Stoffmenge der Komponente i . Die benötigten Standardbildungs-Gibbs-Energien der betrachteten Komponenten (H_2 , CO_2 , CO , H_2O , CH_4 , C_3H_8 und Kohlenstoff in Form von Graphit) in Abhängigkeit der Temperatur wurden der 94. Auflage des *CRC Handbook of Chemistry and Physics* [225] entnommen und für die Berechnungen mit einem Polynom 4. Grades approximiert. Mithilfe eines Optimierungsalgorithmus kann die Stoffmenge der beteiligten Komponenten am chemischen Gleichgewicht bestimmt werden. Dafür muss unter Beachtung der Elementbilanz das Minimum von Gleichung A.1 bestimmt werden. Hierfür wurde der Solver *fmincon*[†] in MATLAB genutzt. Bei der Betrachtung von Kohlenstoffbildung muss beachtet werden, dass dieser per Definition als Feststoff in elementarer Form nicht zu Gleichung A.1 beiträgt.

[†]Gradientenbasierter Optimierungsalgorithmus für beschränkte, nichtlineare Funktionen

A.2 Katalysatorherstellung und -charakterisierung

In den Tabellen A.2 und A.3 sind die detaillierten Präparationsvorschriften für die verwendeten Katalysatoren Fe-K/ γ -Al₂O₃-I (pulverbasiert) und Fe-K/ γ -Al₂O₃-II (Extrudat-basiert) angegeben. Bei der Herstellung sollte die Bildung von Stickoxiden während der Trocknung und Kalzinierung beachtet und für eine ausreichende Belüftung gesorgt werden. Die Katalysatoren sind hygroskopisch und sollten in einem luftdicht verschlossenen Behälter in Anwesenheit eines Trocknungsmittels (z.B. Silicagel) gelagert werden. Es wurde beobachtet, dass der Katalysator nach längerer Lagerung an Umgebungsluft eine geringere Langzeitstabilität aufweist. Bei der Lagerung in trockener Luft wurde dieser Effekt nicht mehr beobachtet.

Zusätzliche Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie sind in Tabelle A.1 gegeben. Es ist wichtig zu beachten, dass die Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie für den pulverförmigen Katalysator verfälscht sind, weil der Raum zwischen den Partikeln ebenfalls gemessen wurde. Bei der Analyse der Pulver wurden nur Poren mit einem Durchmesser $<1 \mu\text{m}$ berücksichtigt. Dies führte jedoch in der Auswertung zu nicht sinnvollen Ergebnissen für die Porosität und Dichte (vgl. Ergebnisse für den γ -Al₂O₃-Träger in Abhängigkeit der Partikelgröße, Porenradius war nicht betroffen). Für die Abschätzung von Transportlimitierungen bei Fe-K/ γ -Al₂O₃-I (s. Abschnitt A.6) wurden deshalb die ermittelten Werte für Porosität und Dichte von Fe-K/ γ -Al₂O₃-II verwendet.

Die mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA) aufgezeichneten Elementverteilungen von Fe und K für exemplarische Partikel sind in den Abbildungen A.1 und A.2 gezeigt. Die Verteilung von K ist bei beiden Katalysatoren sehr homogen. Für Fe-K/ γ -Al₂O₃-I konnte eine leichte Akkumulation von Fe an der Partikeloberfläche festgestellt werden (vermutlich bedingt durch die Vorgehensweise bei der Porenvolumenimprägnierung).

Tabelle A.1: Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie des verwendeten Trägers und der Katalysatoren[†]

Probe (Partikelgröße)	Porenvolumen / mL g ⁻¹	Porosität / %	Bulkdichte / g mL ⁻¹
γ -Al ₂ O ₃ -Träger (100–200 μm)	0,809	39,7	0,491
γ -Al ₂ O ₃ -Träger (1,5 mm Extrudat)	0,811	64,1	0,790
Fe-K/ γ -Al ₂ O ₃ -I (100–200 μm)	0,537	31,5	0,586
Fe-K/ γ -Al ₂ O ₃ -II (1,5 mm Extrudat)	0,576	70,4	1,221

[†]Weitere Ergebnisse in Tabelle 4.1

Tabelle A.2: Detaillierte Präparationsvorschrift für Fe-K/ γ -Al₂O₃-I

Schritt	Dauer / min	Temperatur / °C
1 - Vorbereitung des γ -Al ₂ O ₃ -Trägers [†]		
(a) Mahlen der Extrudate und Sieben auf 100–200 μ m		
2 - Porenvolumenimprägnierung mit Fe(NO ₃) ₃ [‡]		
(a) Trocknen des Trägers an Luft	180	120
(b) Imprägnierung mit wässriger Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O-Lösung: 9 mL Lösung (1,206 kg L ⁻¹) pro 10 g Träger	10	
(c) Trocknen des imprägnierten Trägers an Luft	180	120
(d) Kalzinierung des imprägnierten Trägers an Luft	470	30 → 500
	720	500
	470	500 → 30
3 - Porenvolumenimprägnierung mit K ₂ CO ₃ [*]		
(a) Trocknen des Trägers an Luft	180	120
(b) Imprägnierung mit wässriger K ₂ CO ₃ -Lösung: 9 mL Lösung (0,103 kg L ⁻¹) pro 10 g support	10	
(c) Trocknen des imprägnierten Trägers an Luft	180	120
(d) Kalzinierung des imprägnierten Trägers an Luft	470	30 → 500
	720	500
	470	500 → 30
4 - Abschluss		
(a) Vorsichtiges Mahlen der Agglomerate und Sieben auf 100–200 μ m		

[†]Sasol Alumina Extrudates 1.5/150 TH 100

[‡]Fe(NO₃)₃ · 9H₂O: Merck Supelco Emsure (>99%)

^{*}K₂CO₃: Alfa Aesar (>99%)

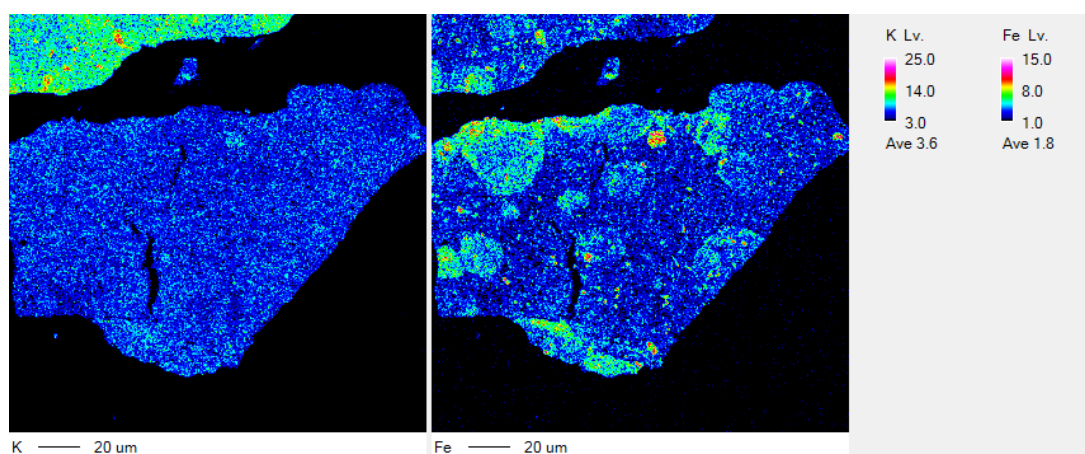
Abbildung A.1: EPMA-Elementverteilung von K und Fe für exemplarisches Partikel von Fe-K/ γ -Al₂O₃-I.

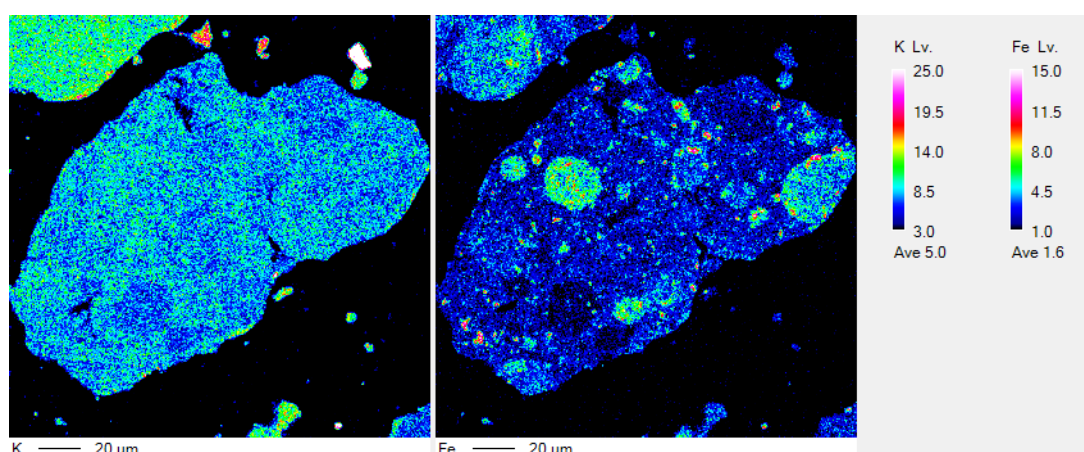
Tabelle A.3: Detaillierte Präparationsvorschrift für Fe-K/ γ -Al₂O₃-II

Schritt	Dauer / min	Temperatur / °C
1 - Nassimprägnierung mit Fe(NO₃)₃		
(a) Trocknen des γ -Al ₂ O ₃ -Trägers [†] an Luft	180	120
(b) Nassimprägnierung mit wässriger Fe(NO ₃) ₃ -Lösung [‡] : 500 mL Lösung (1,206 kg L ⁻¹) pro 100 g Träger	960	40
(c) Trocknen des imprägnierten Trägers an Luft	180	120
(d) Kalzinierung des imprägnierten Trägers an Luft	470 720 470	30 → 500 500 500 → 30
2 - Porenvolumenimprägnierung mit K₂CO₃*		
(a) Trocknen des Trägers an Luft	180	120
(b) Imprägnierung mit wässriger K ₂ CO ₃ -Lösung [§] : 90 mL Lösung (0,103 kg L ⁻¹) pro 100 g Träger	10	
(c) Trocknen des imprägnierten Trägers an Luft	180	120
(d) Kalzinierung des imprägnierten Trägers an Luft	470 720 470	30 → 500 500 500 → 30

[†]Sasol Alumina Extrudates 1.5/150 TH 100

[‡]Fe(NO₃)₃ · 9H₂O: Merck Supelco Emsure (>99%)

*K₂CO₃: Alfa Aesar (>99%)

Abbildung A.2: EPMA-Elementverteilung von K und Fe für exemplarisches Partikel von Fe-K/ γ -Al₂O₃-II.

A.3 Details der gaschromatographischen Analysen

Analyse der Gasphase

Die online-Analyse der gasförmigen Produkte erfolgte mit einem angepassten 8890 GC-System (Agilent Technologies, für die Anwendung angepasst durch Teckso GmbH) unter Einsatz von 5 Ventilen, 5 Säulen und 3 Detektoren. Der Ventilschaltplan des Geräts ist in Abbildung A.3 gezeigt und die technischen Spezifikationen sind in Tabelle A.4 zusammengefasst. Die molaren, relativen Responsefaktoren der Permanentgase in Bezug auf Stickstoff (interner Standard) sind in Tabelle A.5 gegeben und Beispielchromatogramme in Abbildung A.4 gezeigt.

Das Gerät war in zwei Stränge mit jeweils eigener Probenschleife aufgeteilt: einen für die Analyse der Permanentgase (H_2 , CO_2 , N_2 , CO , CH_4) mittels WLD und einen für die Analyse der Kohlenwasserstoffe mittels zwei FID. Ein ausreichender Fluss durch die Probenschleifen wurde durch ein Nadelventil im Bypass zum GC gewährleistet, mit dem ein Vordruck von mindestens 100 mbar aufgebaut wurde. Zu Beginn jeder Messung wurde V1 (STOP/FLOW-Ventil) geschaltet. Dadurch wurde der Fluss gestoppt und die Probenschleifen gegen Umgebungsdruck entspannt. So wurde eine reproduzierbarer Druck[†] in den Probenschleifen gewährleistet.

Die Probenaufgabe der Permanentgasanalyse erfolgte durch Schalten von V2. Eine mikropackte HaysepQ diente als Vorsäule, um die restlichen Komponenten des Gasgemisches abzutrennen. Diese wurde durch erneutes Schalten von V2 rückwärts gespült, sobald die Permanentgase eluiert waren. Die Trennung der Permanentgase erfolgte mit einer zweiten HaysepQ und einem MS5A-Molsieb unter

[†]Im Rahmen von natürlichen Schwankungen des Umgebungsdrucks; durch die Verwendung eines internen Standards wird auch diese Schwankung kompensiert

Tabelle A.4: Spezifikationen des Gaschromatographen für die online-Analyse der Gasphase

Gaschromatograph	8890 GC-System (Agilent Technologies Inc.)
Detektoren	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) 2x Flammenionisationsdetektor (FID Front & FID Back)
Säulen	HaysepQ (mikropackte Säule, L: 0,25 m, ID: 1 mm, Mesh 80/100) HaysepQ (mikropackte Säule, L: 1,5 m, ID: 1 mm, Mesh 80/100) MS5A (mikropackte Säule, L: 3 m, ID: 1 mm, Mesh 80/100) HP-5 (Kapillarsäule, L: 60 m, ID: 250 μ m, Film: 0,25 μ m) GS-GASPRO (Kapillarsäule, L: 30 m, ID: 320 μ m)
Trägergase	Ar (WLD) H_2 (FID)
Probenaufgabe	WLD: 50 μ L Probenschleife, direkt FID: 250 μ L Probenschleife, 1:5 Split
Ofenprogramm	35 °C, 5 min isotherm mit 10 °C/min bis 250 °C 250 °C, 10 min isotherm
Analysendauer	36,5 min

Tabelle A.5: Molare, relative Responsefaktoren ($RRF_{\text{mol},i}$) der Permanentgase in Bezug auf Stickstoff (Kalibrierung vom 15.02.2022)

Komponente	$RRF_{\text{mol},i}$
H ₂	0,117
CO ₂	1,380
N ₂	1
CH ₄ (WLD)	0,237
CH ₄ (FID)	0,010
CO	0,975

Anwendung einer "Parkschaltung". H₂ wurde von beiden Säulen kaum retentiert und als erstes auf dem WLD detektiert (s. Abbildung A.4). Während sich N₂, CH₄ und CO auf dem Molsieb befanden, wurde V4 geschaltet, um diese dort zu "parken". CO₂ eluierte währenddessen als zweite Komponente. Durch erneutes Schalten von V4 und dem beginnenden Heizprogramm, eluierten anschließend N₂, CH₄ und CO vom Molsieb.

Die Probenaufgabe der Kohlenwasserstoffanalyse erfolgte durch Schalten von V3. Die Probe gelangte zunächst in das Split/Splitless-Inlet mit dem die analysierte Probenmenge justiert werden konnte. Die Trennung der Kohlenwasserstoffe erfolgte mit einem *Deans Switch* (V7). Kurzkettige Kohlenwasserstoffe (C₁-C₆) wurden von der HP-5 kaum retentiert und gelangten auf die GASPRO für die weitere Auftrennung und Detektion mittels FID Back. Bis C₄ konnte dabei zwischen allen Isomeren unterschieden werden (s. Abbildung A.4). Für die höheren Kohlenwasserstoffe konnten nur noch die linearen 1-Alkene und n-Alkane klar zugeordnet werden. Nachdem die C₆-Kohlenwasserstoffe eluiert waren, wurde V7 geschaltet und die länger-kettigen Kohlenwasserstoffe über eine Restriktionsleitung (unbeschichtete Kapillare) zum FID Front geleitet.

Die Quantifizierung der Kohlenwasserstoffe erfolgte mit CH₄ als Zwischenstandard[†], das auf beiden Strängen gemessen wurde. Zur Konsistenzprüfung wurde dabei kontrolliert, dass die aus der Kalibrierung bestimmte Konzentration von CH₄ auf beiden Kanälen nahezu identisch war. Ein Umrechnungsfaktor zwischen den beiden FID wurde nicht genutzt. Ein Unterschied in der Response wurde bei einem Test mit unterschiedlichen Schaltzeiten für n-Hexan nicht beobachtet (beide FID waren baugleich und wurden unter den gleichen Bedingungen betrieben).

[†]Unter der Annahme, dass die Peakfläche auf dem FID direkt proportional zum Kohlenstoffstrom ist (gerechtfertigt für Kohlenwasserstoffe ohne Fremdatome [222])

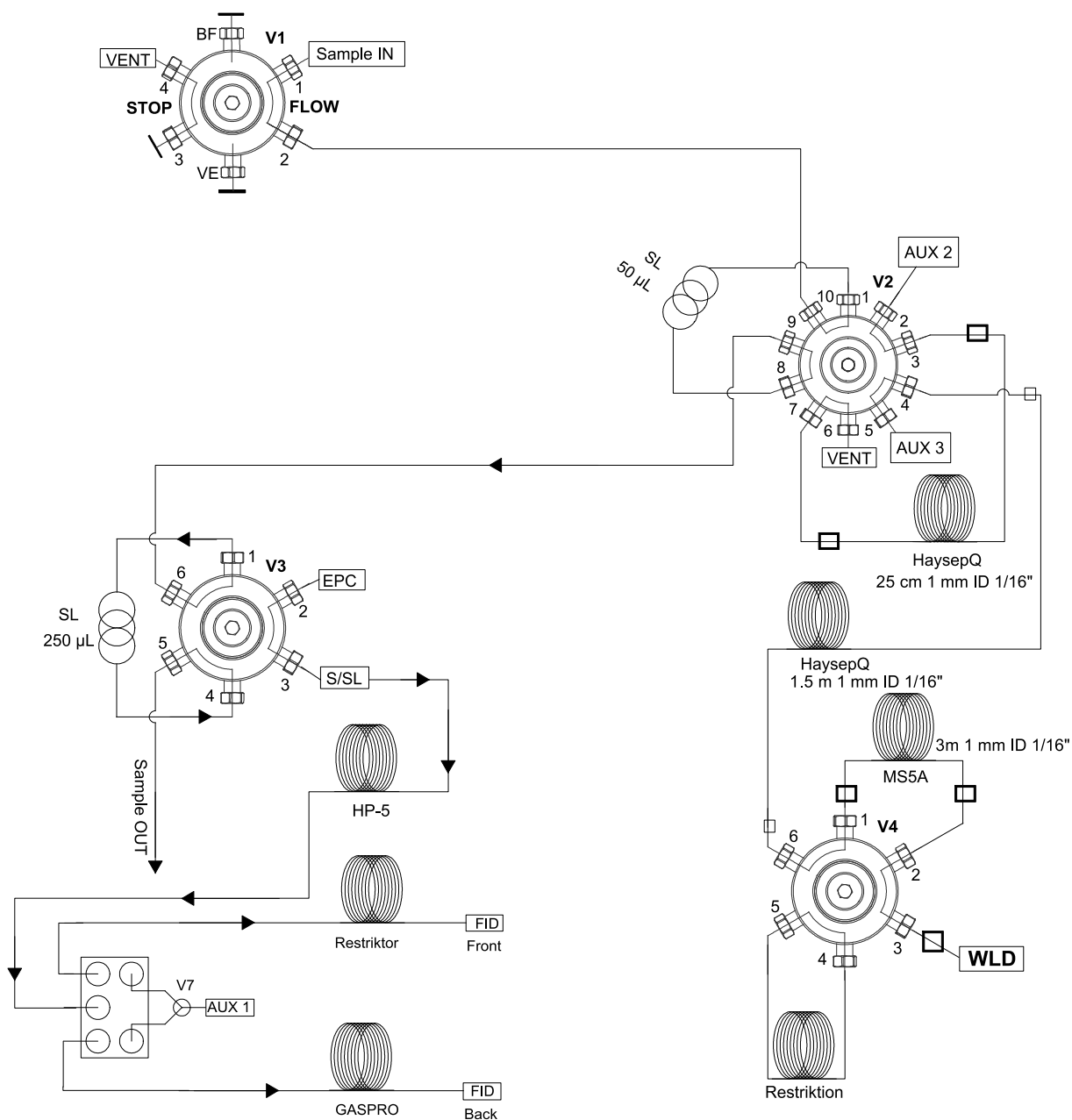


Abbildung A.3: Ventilschaltplan des verwendeten Agilent 8890 GC-Systems für die online-Analyse der Gasphase (Quelle: Teckso GmbH).

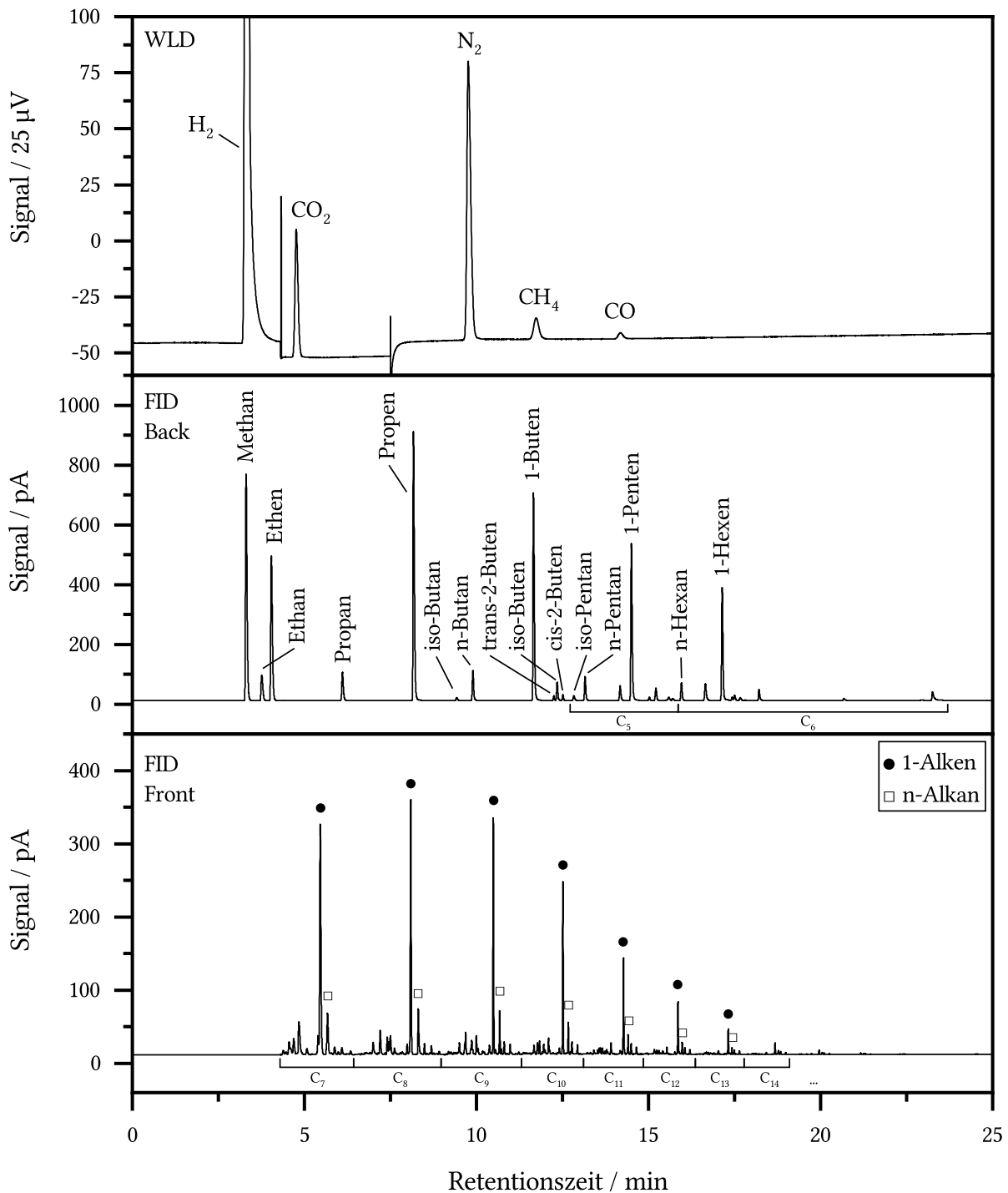


Abbildung A.4: Beispielchromatogramme einer online-GC-Analyse mit Peakzuordnung. Betriebsbedingungen der Laboranlage: $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 10\text{ bar}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, $\text{GHSV} = 1800\text{ mL}_N\text{ h}^{-1}\text{ g}^{-1}$, Katalysator: Fe-K/ γ -Al₂O₃-I.

Analyse der Wachphase

Die Wachphase (C_7 - C_{50}) wurde für die Analyse in n-Hexan gelöst (5 g L^{-1} , Merck Supelco SupraSolv) und mit einem Hochtemperatur-GC-FID-System ähnlich zu den in ASTM D5442 [269] beschriebenen Bedingungen analysiert. Die technischen Spezifikationen sind in Tabelle A.6 und ein Beispielchromatogramm einer Wachprobe der Laboranlage in Abbildung A.5 gegeben. Die Analyse erfolgte mit einer 100%-Methode und Responsefaktoren von 1 für alle Komponenten (s. Kolb [270]).

Tabelle A.6: Spezifikationen des Gaschromatographen für die Analyse der Wachphase

Gaschromatograph	7890B GC-System (Agilent Technologies Inc.)
Detektor	Flammenionisationsdetektor, $T = 450 \text{ }^\circ\text{C}$
Säule	MXT-1 (Kapillarsäule, L: 30 m, ID: 530 μm , Film: 0,25 μm)
Trägergas	He (5 mL min^{-1})
Probenmatrix	5 g L^{-1} Wachs in n-Hexan (Merck Supelco SupraSolv)
Probenaufgabe	direkte Injektion, 0,5 μL
Ofenprogramm	$30 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 min isotherm mit $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ bis $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 min isotherm
Inlet	Da Vinci Laboratory Systems PTI 1.5
Inletprogramm	$40 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 min isotherm mit $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ bis $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 6 min isotherm
Analysendauer	43 min

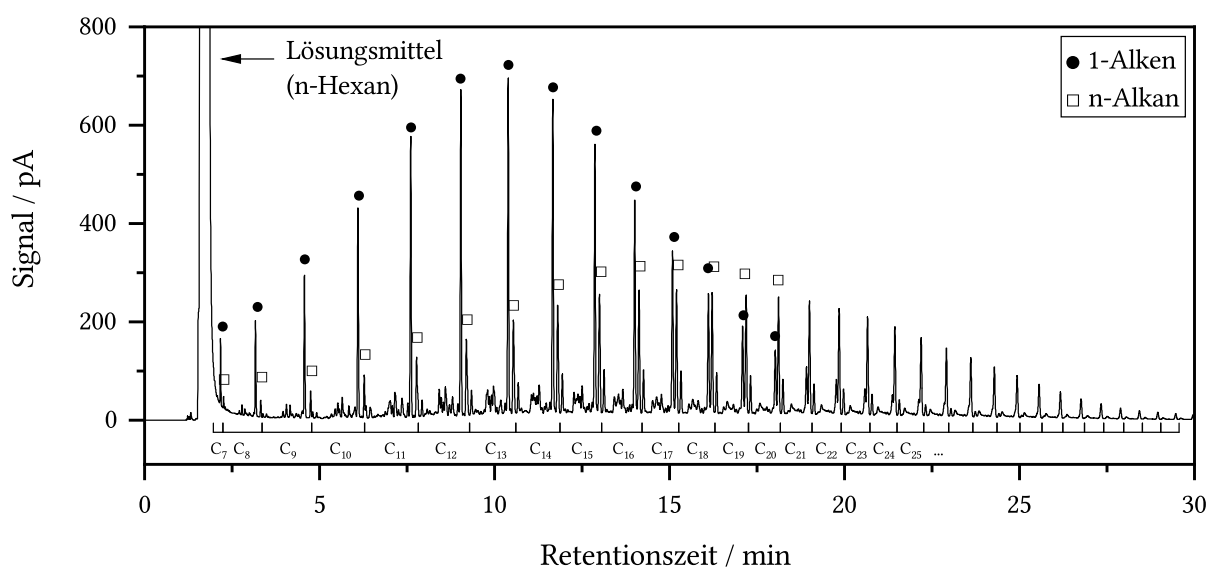


Abbildung A.5: Beispielchromatogramm der Wachanalyse mit Peakzuordnung. Betriebsbedingungen der Laboranlage: $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 10 \text{ bar}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, $\text{GHSV} = 1800 \text{ mL}_\text{N} \text{ h}^{-1} \text{ g}^{-1}$, Katalysator: Fe-K/ γ - Al_2O_3 -I.

Analyse der Ölphase

Die Analyse der Ölphase der Kreislaufanlage erfolgte mit einem einfachen GC-FID-System mit einer Rtx-1-Kapillarsäule. Die technischen Spezifikationen der Analyse sind in Tabelle A.7 und ein Beispielchromatogramm einer Probe in Abbildung A.6 gegeben. Wie bei der Wachsprobe erfolgte die Analyse mit einer 100%-Methode und Responsefaktoren von 1 für alle Komponenten.

Tabelle A.7: Spezifikationen des Gaschromatographen für die Analyse der Ölphase

Gaschromatograph	7820A GC-System (Agilent Technologies Inc.)
Detektor	Flammenionisationsdetektor, T = 360 °C
Säule	Rtx-1 (Kapillarsäule, L: 60 m, ID: 320 µm, Film: 1 µm)
Trägergas	He (2 mL min ⁻¹)
Probenmatrix	unverdünnte Ölprobe
Probenaufgabe	1:50 Split-Injektion, 0,5 µL
Ofenprogramm	40 °C, 1 min isotherm mit 5 °C/min bis 340 °C, 10 min isotherm
Inlet	Split/Splitless, T = 350 °C
Analysendauer	71 min

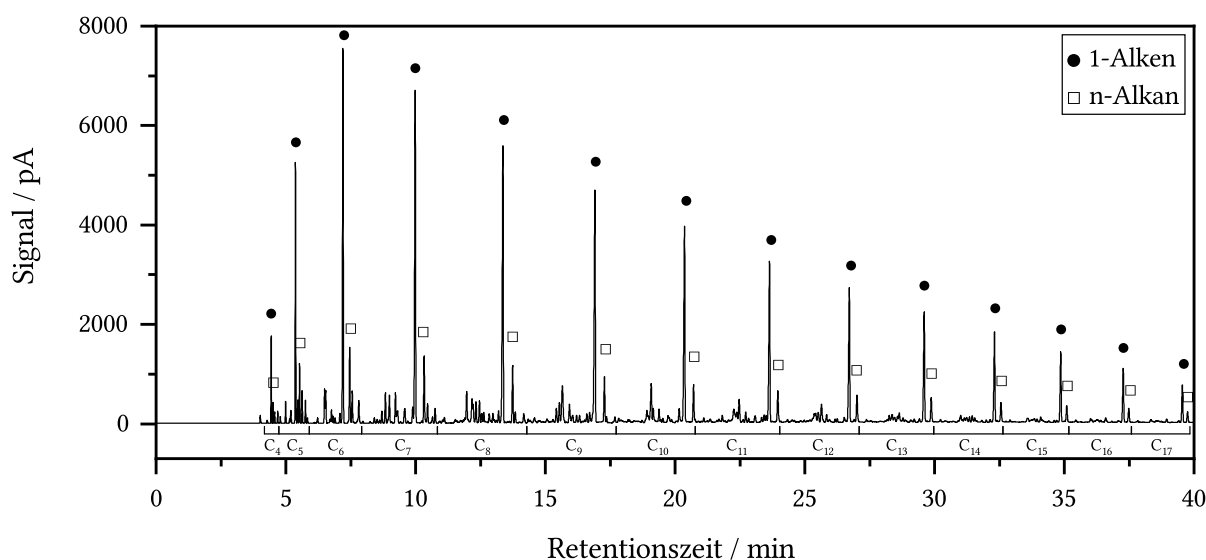


Abbildung A.6: Beispielchromatogramm der Ölanalyse mit Peakzuordnung. Betriebsbedingungen der Kreislaufanlage: $T_W = 300\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$, $GHSV = 1800\text{ mL}_N\text{ h}^{-1}\text{ g}^{-1}$, $H_2/CO_2 = 3$, $R = 2$, Katalysator: Fe-K/ γ - Al_2O_3 -II (500–1000 µm).

Analyse der wässrigen Phase

Die Analyse der wässrigen Phase der Kreislaufanlage erfolgte mit einem einfachen GC-FID-System mit einer Rtx-1-Kapillarsäule. Die Spezifikationen der Analyse sind in Tabelle A.8 und ein Beispielchromatogramm in Abbildung A.7 gegeben. Die Quantifizierung der Komponenten erfolgte mit 1,2-Dimethoxyethan (>99%, Acros Organics) als internem Standard (ca. 1 Gew.-%). Die per 3-Punkt-Kalibrierung bestimmten relativen Responsefaktoren sind in Tabelle A.9 gegeben.

Tabelle A.8: Spezifikationen des Gaschromatographen für die Analyse der wässrigen Phase

Gaschromatograph	7820 GC-System (Agilent Technologies Inc.)
Detektor	Flammenionisationsdetektor, T = 360 °C
Säule	Rtx-1 (Kapillarsäule, L: 60 m, ID: 320 µm, Film: 1 µm)
Trägergas	He (4 mL min ⁻¹)
Probenmatrix	wässrige Probe mit 1,2-Dimethoxyethan als internem Standard
Probenaufgabe	1:80 Split-Injektion, 0,5 µL
Ofenprogramm	30 °C, 5 min isotherm mit 10 °C/min bis 250 °C, 5 min isotherm
Inlet	Split/Splitless, T = 350 °C
Analysendauer	32 min

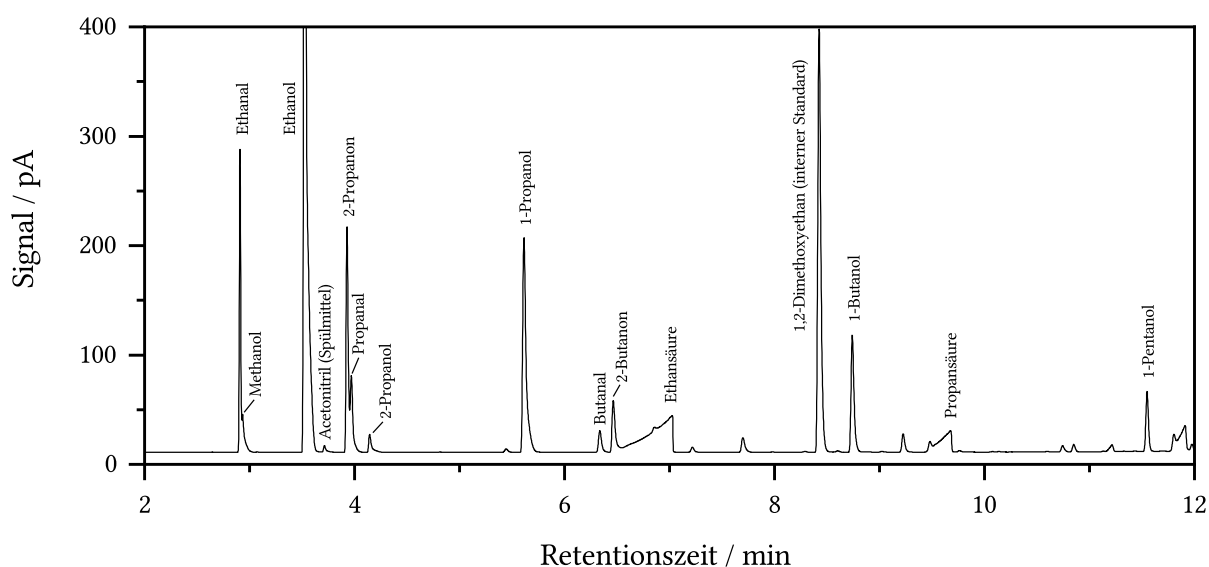


Abbildung A.7: Beispielchromatogramm der Wasseranalyse mit Peakzuordnung. Betriebsbedingungen der Kreislaufanlage: $T_W = 300\text{ °C}$, $p = 10\text{ bar}$, $GHSV = 1800\text{ mL}_N\text{ h}^{-1}\text{ g}^{-1}$, $H_2/CO_2 = 3$, $R = 2$, Katalysator: Fe-K/ γ - Al_2O_3 -II (500–1000 µm).

Tabelle A.9: Massenbezogene, relative Responsefaktoren ($RRF_{\text{mass},i}$) der kalibrierten Komponenten der wässrigen Phase in Bezug auf 1,2-Dimethoxyethan

Komponente	$RRF_{\text{mass},i}$	Komponente	$RRF_{\text{mass},i}$
Methanol	1.057	2-Propanol	0.686
Ethanal	1.316	Propansäure	0.891
Ethanol	0.764	Butanal	0.685
Ethansäure	1.471	2-Butanon	0.613
Propanal	0.633	1-Butanol	0.534
2-Propanon	0.775	1-Pentanol	0.498
1-Propanol	0.595		

A.4 Berechnung von thermophysikalischen Stoffdaten

In dieser Arbeit wurde, abgesehen von den Phasengleichgewichtsberechnungen in Kapitel 7, ideales Verhalten der Gasphase angenommen. Die Dichte eines Gasgemisches (Index: gem) ergibt sich entsprechend über das ideale Gasgesetz mit der mittleren molaren Masse der Gasmischung ($\tilde{M}_{\text{gem}} = \sum \tilde{y}_i \tilde{M}_i$):

$$\rho_{\text{gem}} = \frac{p \tilde{M}_{\text{gem}}}{\tilde{R} T}. \quad (\text{A.2})$$

Die Druckabhängigkeit der dynamischen Viskosität und thermischen Leitfähigkeit von Gasen wurde vernachlässigt. Dies ist für geringe Drücke, wie es in dieser Arbeit der Fall war, gerechtfertigt [271]. Die Druckabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität wurde ebenfalls vernachlässigt. Zumindest für den betrachteten Temperaturbereich von ca. 300 °C bei bis zu 10 bar scheint dies im Vergleich mit tabellierten Werten von H₂O [272] oder CO₂ [273] eine gerechtfertigte Annahme zu sein.

Viskosität von Gasen

Die dynamische Viskosität von reinen Gasen wurde mit folgender Korrelation berechnet [274]:

$$\eta_i = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 + E_i T^4. \quad (\text{A.3})$$

Die stoffspezifischen Parameter A_i, B_i, C_i, D_i und E_i sind im VDI-Wärmeatlas angegeben [274]. Die Viskosität von Gasgemischen η_{gem} wurde dann mithilfe der Mischungsregel von Wilke [275] berechnet:

$$\eta_{\text{gem}} = \sum_i \frac{\tilde{y}_i \eta_i}{\sum_j \tilde{y}_j F_{i,j}}, \quad (\text{A.4})$$

$$\text{mit } F_{i,j} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{1/2} \left(\frac{\tilde{M}_j}{\tilde{M}_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\sqrt{8 \left(1 + \frac{\tilde{M}_i}{\tilde{M}_j} \right)}}. \quad (\text{A.5})$$

Die kinematische Viskosität ergibt sich durch das Teilen der dynamischen Viskosität durch die Dichte:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}. \quad (\text{A.6})$$

Thermische Leitfähigkeit von Gasen

Die thermische Leitfähigkeit von reinen Gasen wurde mit folgender Korrelation berechnet [274]:

$$\lambda_i = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 + E_i T^4. \quad (\text{A.7})$$

Die stoffspezifischen Parameter A_i, B_i, C_i, D_i und E_i sind im VDI-Wärmeatlas angegeben [274]. Die thermische Leitfähigkeit von Gasgemischen λ_{gem} wurde über eine modifizierte Version der Mischungsregel von Wilke berechnet [271, 276]:

$$\lambda_{\text{gem}} = \sum_i \frac{\tilde{y}_i \lambda_i}{\sum_j \tilde{y}_j F_{i,j}}. \quad (\text{A.8})$$

Spezifische, isobare Wärmekapazität von Gasen

Die spezifische, isobare Wärmekapazität von Gasen wurde über folgende Korrelation für ideale Gase berechnet:

$$\frac{c_{p,i}^{\text{id}}}{R_i} = B_i + (C_i - B_i) \left(\frac{T}{A_i + T} \right)^2 \left[1 - \frac{A_i}{A_i + T} \left(D_i + E_i \frac{T}{A_i + T} + F_i \left(\frac{T}{A_i + T} \right)^2 + G_i \left(\frac{T}{A_i + T} \right)^3 \right) \right]. \quad (\text{A.9})$$

R_i ist hierbei die spezifische Gaskonstante und $A_i, B_i, C_i, D_i, E_i, F_i$ & G_i stoffspezifische Parameter, die im VDI-Wärmeatlas angegeben sind [274]. Die spezifische, isobare Wärmekapazität von Gemischen idealer Gase $c_{p,\text{gem}}^{\text{id}}$ lässt sich dann nach der folgenden Mischungsformel über die Massenanteile y der Komponenten exakt berechnen:

$$c_{p,\text{gem}}^{\text{id}} = \sum_i y_i c_{p,i}^{\text{id}}. \quad (\text{A.10})$$

Enthalpien von Gasen

Die Berechnung von Enthalpien erfolgte mit dem Referenzzustand des idealen Gases am Standardzustand ($T^0 = 298,15 \text{ K}, p \rightarrow 0$) bei allen Komponenten. Durch Gleichsetzen der molaren Enthalpie des idealen Gases am Standardzustand $h_i^{\text{id}}(T^0, p^0)$ mit der molaren Standardbildungsenthalpie $\Delta \tilde{h}_{f,i}^0$ wird Konsistenz gegenüber chemischen Reaktionen gewährleistet:

$$\tilde{h}_i^{\text{id}}(T^0, p^0) = \Delta \tilde{h}_{f,i}^0. \quad (\text{A.11})$$

Die verwendeten molaren Standardbildungsenthalpien sind in Tabelle A.10 gegeben. Die Enthalpie eines idealen Gases bei der Temperatur T berechnet sich dann durch Integration der Wärmekapazität:

$$\tilde{h}_i^{\text{id}}(T, p^0) = \Delta \tilde{h}_{f,i}^0 + \int_{T^0}^T \tilde{c}_{p,i}^{\text{id}} dT. \quad (\text{A.12})$$

Die Enthalpie eines Gemisches idealer Gase ergibt sich dann durch Gewichtung mit dem jeweiligen Molanteil:

$$\tilde{h}_{\text{gem}}^{\text{id}}(T, p^0, \tilde{y}_i) = \sum_i \tilde{y}_i \tilde{h}_i^{\text{id}}(T, p^0). \quad (\text{A.13})$$

Die Enthalpie einer realen Gasphase würde sich dann durch Berücksichtigung des Residualanteils ($\tilde{h} - \tilde{h}^{\text{id}}$) ergeben. Realgaskorrekturen wurden hier als Vereinfachung jedoch nicht betrachtet. Die molare

Tabelle A.10: Standardbildungsenthalpien[†] der in dieser Arbeit relevanten Komponenten

Komponente	$\Delta \tilde{h}_{f,i}^0 / \text{J mol}^{-1}$
H ₂	0
CO ₂	-393500
CO	-110540
H ₂ O	-241820
n-Butan	-126150

[†]Quelle: Gmehling et al. [240]

Standardreaktionsenthalpie $\Delta \tilde{h}_R^0(T)$ einer Reaktion ergibt sich entsprechend aus der Summe der molaren Standardenthalpien, multipliziert mit dem zugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten ν_i :

$$\Delta \tilde{h}_R^0(T, p^0) = \sum_i \nu_i \tilde{h}_i^{\text{id}}(T, p^0). \quad (\text{A.14})$$

Diffusionskoeffizienten von Gasgemischen

Binäre, molekulare, Diffusionskoeffizienten $D_{i,j}$ für Gase wurden mithilfe der Fuller-Gleichung [271, 277] berechnet:

$$D_{i,j} = \frac{0,00143 T^{1,75} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2}}{p \sqrt{2} \left[\left(\sum \Delta v_i \right)^{1/3} + \left(\sum \Delta v_j \right)^{1/3} \right]^2} \quad (\text{A.15})$$

Hierbei ist die Temperatur in K, die molare Masse in g mol^{-1} und der Druck in bar einzusetzen. Das Ergebnis für $D_{i,j}$ ist dann in $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ gegeben. Δv ist das sogenannte Diffusionsvolumen, das über tabellierte Gruppenbeiträge ermittelt wird [271, 277]. Diffusionskoeffizienten in Mehrkomponenten-Gasgemischen ($D_{\text{gem},i}$) wurden nach der Gleichung von Fairbanks und Wilke [236] aus binären Diffusionskoeffizienten abgeschätzt:

$$D_{\text{gem},i} = \frac{1 - \tilde{y}_i}{\sum_{j,j \neq i} \frac{\tilde{y}_j}{D_{i,j}}}. \quad (\text{A.16})$$

Effektive Diffusionskoeffizienten in Katalysatorporen wurden dann über die Bosanquet-Formel unter Berücksichtigung der Katalysatorgeometrie, des Gemischdiffusionskoeffizienten und dem Koeffizienten für Knudsendiffusion $D_{Kn,i}$ berechnet [224]:

$$D_{\text{eff},i} = \frac{\epsilon_{\text{Kat}}}{\tau_{\text{Kat}}} \left(\frac{1}{D_{\text{gem},i}} + \frac{1}{D_{Kn,i}} \right)^{-1}. \quad (\text{A.17})$$

Dabei ist ϵ_{Kat} die Katalysatorporosität und τ_{Kat} die Tortuosität der Katalysatorporen. Für τ_{Kat} wurde ein üblicher Wert von 3 angenommen [224]. Der Koeffizient für Knudsen-Diffusion ist folgendermaßen

definiert:

$$D_{Kn,i} = \frac{d_{\text{Pore}}}{3} \sqrt{\frac{8 \tilde{R} T}{\pi \tilde{M}_i}}. \quad (\text{A.18})$$

Knudsen-Diffusion kann vernachlässigt werden, wenn die mittlere freie Weglänge \bar{l} deutlich kleiner als der Porendurchmesser ist. Für ein ideales Gas kann \bar{l} folgendermaßen berechnet werden [278]:

$$\bar{l} = \frac{\tilde{R} T}{\sqrt{2} N_A p \sigma_{\text{kin}}}. \quad (\text{A.19})$$

Hierbei ist N_A die Avogadro-Konstante und σ_{kin} der Stoßquerschnitt. Die mittlere freie Weglänge für einige der hier relevanten Moleküle ist in Tabelle A.11 bei 300 °C und 10 bar gegeben. Es wird deutlich, dass die mittlere freie Weglänge der Moleküle im Bereich des Porendurchmesser des verwendeten Katalysators lag ($d_{\text{Pore}} = 14 \text{ nm}$). Knudsen-Diffusion musste also berücksichtigt werden.

Tabelle A.11: Mittlere freie Weglänge einiger Moleküle bei 300 °C und 10 bar nach der kinetischen Gastheorie für ein ideales Gas

Molekül	$\sigma_{\text{kin}}^\dagger / \text{m}^2$	\bar{l} / nm
H ₂	2.7e-19	21
CO ₂	5.2e-19	11
CH ₄	4.6e-19	12
C ₂ H ₄	6.4e-19	9

[†]Quelle: Atkins und Paula [278]

A.5 Berechnung von Transportgrößen in durchströmten Schüttungen

Dimensionslose Kennzahlen

Transportvorgänge lassen sich über dimensionslose Kennzahlen beschreiben, die im Folgenden erläutert werden. Die Reynolds-Zahl (Re) beschreibt das Verhältnis der Trägheits- zur Reibungskraft. In Gas/Partikel-Systemen ist die Kennzahl i.d.R. auf den Partikeldurchmesser bezogen:

$$Re_p = \frac{u_L d_p}{\nu}. \quad (\text{A.20})$$

Hierbei ist u_L die Leerrohrgeschwindigkeit und d_p der Partikeldurchmesser (volumenäquivalenter Durchmesser einer Kugel bei nicht kugelförmigen Partikeln). Die Nusselt-Zahl Nu ist ein dimensionsloser Wärmeübergangskoeffizient:

$$Nu = \frac{\alpha d}{\lambda}. \quad (\text{A.21})$$

Hierbei ist α der Wärmeübergangskoeffizient, und d die charakteristische Länge des untersuchten Systems (hier i.d.R. ein Durchmesser). Die Prandtl-Zahl Pr ist das Verhältnis von kinematischer Viskosität und Temperaturleitfähigkeit eines Fluids:

$$Pr = \frac{\nu \rho c_p}{\lambda}. \quad (\text{A.22})$$

Die Sheerwood-Zahl (Sh) ist analog zu Nu ein dimensionsloser Stoffübergangskoeffizient und beschreibt das Verhältnis vom effektiv übertragenem Stoffstrom zum diffusiv übertragenem:

$$Sh = \frac{\beta d}{D}. \quad (\text{A.23})$$

Hierbei ist β der Stoffübergangskoeffizient und D der zugehörige Diffusionskoeffizient. Die Schmidt-Zahl Sc ist analog zu Pr ein Stoffverhältnis:

$$Sc = \frac{\nu}{D}. \quad (\text{A.24})$$

Die Bodenstein-Zahl (Bo) beschreibt das Verhältnis von konvektivem zu diffusivem Stoffstrom in einem durchströmten Rohr:

$$Bo = \frac{u_L L}{D_{ax}}. \quad (\text{A.25})$$

Hierbei ist D_{ax} der axiale Dispersionskoeffizient, der auch über die axiale Peclet-Zahl Pe_{ax} ausgedrückt werden kann:

$$Pe_{ax} = \frac{u_L d_p}{D_{ax}}. \quad (\text{A.26})$$

Wärme- und Stoffübertragung bei Gas/Partikel-Systemen

Zur Berechnung von Stoffübertragungskoeffizienten von Gas/Partikel-Systemen kann eine Sheerwood-Korrelation herangezogen werden. Hier wurde die folgende Korrelation in Abhängigkeit von Re_p , Sc und der Porosität der Schüttung (ϵ_{Bett}) nach Gunn (Gültigkeitsbereich: Re bis 10^5 und $\epsilon = 0,35 - 1$) genutzt [237]:

$$Sh = (7 - 10\epsilon_{\text{Bett}} + 5\epsilon_{\text{Bett}}^2)(1 + 0,7 Re_p^{0,2} Sc^{1/3}) + (1,33 - 2,4\epsilon_{\text{Bett}} + 1,2\epsilon_{\text{Bett}}^2)(Re_p^{0,7} Sc^{1/3}). \quad (\text{A.27})$$

Für β gilt dann:

$$\beta = \frac{Sh D}{d_p}. \quad (\text{A.28})$$

Entsprechend der Analogie von Wärme- und Stoffübertragung kann die selbe Korrelation zur Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten für ein Partikel (α_p) genutzt werden, indem Sh durch Nu , und Sc durch Pr ersetzt wird:

$$Nu = (7 - 10\epsilon_{\text{Bett}} + 5\epsilon_{\text{Bett}}^2)(1 + 0,7 Re_p^{0,2} Pr^{1/3}) + (1,33 - 2,4\epsilon_{\text{Bett}} + 1,2\epsilon_{\text{Bett}}^2)(Re_p^{0,7} Pr^{1/3}). \quad (\text{A.29})$$

Für α_p gilt dann:

$$\alpha_p = \frac{Nu \lambda_f}{d_p}. \quad (\text{A.30})$$

Axiale Dispersion in durchströmten Schüttungen

Zur Beurteilung der axialen Dispersion von Stoff in einer durchströmten Katalysatorschüttung kann Bo herangezogen werden, die über Pe_{ax} folgendermaßen definiert ist (vgl. A.25 und A.26):

$$Bo = Pe_{ax} \frac{L_{\text{Bett}}}{d_p}. \quad (\text{A.31})$$

Nach Tsotsas [254] kann Pe_{ax} über folgende Gleichung abgeschätzt werden:

$$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{\delta_{\text{Bett}}/\delta}{Pe_0} + \frac{1}{K_{ax}}. \quad (\text{A.32})$$

Hierbei gilt für Kugeln $K_{ax} = 2$. Die molekulare Peclet-Zahl Pe_0 ist über die Leerrohrgeschwindigkeit u_L und den zugehörigen Diffusionskoeffizienten D definiert:

$$Pe_0 = \frac{u_L d_p}{D}. \quad (\text{A.33})$$

Der Quotient $\delta_{\text{Bett}}/\delta$ kann über die Porosität des Festbetts ϵ_{Bett} abgeschätzt werden [279]:

$$\frac{\delta_{\text{Bett}}}{\delta} = 1 - \sqrt{1 - \epsilon_{\text{Bett}}}. \quad (\text{A.34})$$

Effektive Transportgrößen in durchströmten Schüttungen

In der 2D-Simulation in Kapitel 8 wurde mit effektiven radialen Transportgrößen (Wärme- und Stofftransport) für das durchströmte Katalysatorbett nach dem α_W -Modell gerechnet. Axiale Dispersion von Wärme und Stoff wurde dabei vernachlässigt. Auf die wichtigsten Berechnungsvorschriften wird im Folgenden kurz eingegangen. Details zum Modellierungsansatz finden sich bei Tsotsas [279] im VDI Wärmeatlas.

Effektive radiale Transportgrößen

Im α_W -Modell werden die radiale Wärmeleitfähigkeit sowie der radiale Dispersionskoeffizient als ortsunabhängige, effektive Größen ($\lambda_{\text{eff,rad}}$ und $D_{\text{eff,rad}}$) angenommen. Für die Wärmeleitfähigkeit gilt:

$$\frac{\lambda_{\text{eff,rad}}}{\lambda_f} = \frac{\lambda_{\text{Bett}}}{\lambda_f} + \frac{Pe_0}{K_r}. \quad (\text{A.35})$$

Hierbei ist λ_f die Wärmeleitfähigkeit des Fluids (Index: f) und λ_{Bett} die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung (Index: Bett). Die molekulare Peclet-Zahl ist in diesem Fall folgendermaßen definiert:

$$Pe_0 = \frac{u_L \rho_f c_{p,f} d_p}{\lambda_f}. \quad (\text{A.36})$$

Der Modellparameter K_r kann dabei über folgende Gleichung abgeschätzt werden [279]:

$$K_r = K_{r,\infty} \left[2 - \left(1 - \frac{2}{d_{\text{Bett}}/d_p} \right)^2 \right]. \quad (\text{A.37})$$

Für die in Kapitel 8 betrachteten Extrudat-förmigen Partikel gilt $K_{r,\infty} = 4,6$. Der Quotient $\lambda_{\text{Bett}}/\lambda_f$ wird als bezogene Wärmeleitfähigkeit der Schüttung bezeichnet und kann nach dem Modell von Zehner/Bauer/Schlünder berechnet werden [254, 279]. Hier wurde der Einfluss der sekundären Modellparameter vernachlässigt. Eine Berücksichtigung führte zu einer Abweichung <1% für $\lambda_{\text{eff,rad}}$ und ca. 2% für α_W und wurde deshalb als vernachlässigbar angenommen. Für k_{Bett} gilt dann:

$$\frac{\lambda_{\text{Bett}}}{\lambda_f} = 1 - \sqrt{1 - \epsilon_{\text{Bett}}} + k_c \sqrt{1 - \epsilon_{\text{Bett}}} \quad \text{mit} \quad (\text{A.38})$$

$$k_c = \frac{2}{N} \left(\frac{B}{N^2} \frac{k_p - 1}{k_p} \ln \frac{k_p}{B} - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{N} \right), \quad (\text{A.39})$$

$$N = 1 - \frac{B}{k_p}, \quad (\text{A.40})$$

$$B = 2,5 \left(\frac{1 - \epsilon_{\text{Bett}}}{\epsilon_{\text{Bett}}} \right)^{10/9} \quad (\text{A.41})$$

$$\text{und } k_p = \frac{\lambda_{\text{Kat}}}{\lambda_f}. \quad (\text{A.42})$$

Um den effektiven radialen Dispersionskoeffizienten $D_{\text{eff,rad},i}$ zu berechnen, muss Gleichung A.35 entsprechend modifiziert werden. Es gilt:

$$\frac{D_{\text{eff,rad}}}{D} = \frac{\delta_{\text{Bett}}}{\delta} + \frac{Pe_0}{K_r}. \quad (\text{A.43})$$

Dabei muss $\frac{\delta_{\text{Bett}}}{\delta}$ nach Gleichung A.34 und Pe_0 nach Gleichung A.33 berechnet werden.

Wärmeübergangskoeffizient an der Rohrrinnenwand

Der Wärmeübergangskoeffizient an der Rohrrinnenwand α_W kann über eine Nusseltzahl ausgedrückt werden:

$$Nu_W = \frac{\alpha_W d_P}{\lambda_f}. \quad (\text{A.44})$$

Nu_W kann dabei über eine Korrelation abgeschätzt werden. Im VDI Wärmeatlas wird von Tsotsas [279] die folgende Korrelation nach Nilles und Martin (Gültigkeitsbereich: $Pe_0 = 1 - 10^4$ und $d_{\text{Bett}}/d_P = 1,2 - 51$) empfohlen:

$$Nu_W = \frac{\lambda_{\text{Bett}}}{\lambda_f} \left(1,3 + \frac{5}{d_{\text{Bett}}/d_P} \right) + 0,19 Re_P^{0,75} Pr^{1/3}. \quad (\text{A.45})$$

A.6 Beurteilung von Transporteffekten bei Kinetikmessungen

Für die kinetische Auswertung der experimentell ermittelten Daten in Kapitel 5 müssen zahlreiche Bedingungen bzgl. der ablaufenden Transportprozesse erfüllt sein. Insbesondere müssen die experimentellen Bedingungen so gewählt sein, dass tatsächlich die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit gemessen wird und das gewählte Reaktormodell (hier: PFR) den experimentellen Reaktor hinreichend genau beschreibt. Die relevanten Einflussfaktoren werden im Folgenden erläutert.

Temperaturgradienten im Festbett

Da Reaktionsgeschwindigkeiten stark temperaturabhängig sind, sollten sowohl radiale, als auch axiale Temperaturgradienten im Katalysatorbett möglichst klein sein. Mithilfe des axial verschiebbaren Thermoelements wurde während der Versuche das axiale Temperaturprofil kontrolliert und bei den Versuchen eine maximale Abweichung von $\pm 2^\circ\text{C}$ des Sollwerts ($\pm 1^\circ\text{C}$ bei den meisten Versuchen) festgestellt. Temperaturunterschiede zwischen der Reaktormitte und der gemessenen Temperatur der Außenwand des Rohres waren $< 2^\circ\text{C}$.

Druckverlust

Da die Reaktionsgeschwindigkeiten von den Partialdrücken der Reaktanden abhängig sind, sollte der Druckverlust bei kinetischen Messungen möglichst klein sein. Der Druckverlust über den gesamten Reaktor (Reaktionszone und Ein-/Auslaufzone) betrug bei den Experimenten mit der höchsten Strömungsgeschwindigkeit 200 mbar (ca. 2% des Absolutdrucks) und war damit ausreichend klein.

Radiale Dispersion

Nach Chu und Ng [280] muss für das Verhältnis von Katalysatorbettdurchmesser (d_{Bett}) zu Partikeldurchmesser (d_p) folgende Bedingung erfüllt sein, um einen Einfluss von radialen Konzentrationsgradienten ausschließen zu können:

$$\frac{d_{\text{Bett}}}{d_p} > 8. \quad (\text{A.46})$$

Es muss beachtet werden, dass es sich durch das Führungsrohr des Thermoelements beim Laborreaktor um einen Ringspaltreaktor handelt. Dementsprechend muss für d_{Bett} die Spaltweite eingesetzt werden.

Axiale Dispersion

Zur Bewertung von axialer Dispersion kann die Bodenstein-Zahl (Bo) herangezogen werden. In der Regel wird $Bo > 100$ gefordert, um ideales PFR-Verhalten mit ausreichender Genauigkeit annehmen zu können. Nach Emig und Klemm ist jedoch auch bereits $Bo > 50$ ausreichend [256]. Zusätzlich sollte für das Verhältnis von Katalysatorbettlänge L_{Bett} zu Katalysatordurchmesser d_p gelten: $L_{\text{Bett}}/d_p > 100$ [281].

Äußerer Stofftransport

Der Einfluss von äußerem Stofftransport (Transportwiderstand in der Grenzschicht um ein Katalysatorpartikel) kann vernachlässigt werden, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Diffusionswiderstand um weniger als 5% abweicht. Nach Mears muss dafür folgende Bedingung erfüllt sein [282]:

$$\frac{r_{\max} d_p \rho_{\text{Kat}}}{\beta \tilde{c}} < \frac{0,3}{n}. \quad (\text{A.47})$$

Hierbei ist r_{\max} die maximal auftretende Reaktionsgeschwindigkeit (hier: bezogen auf Katalysatormasse) und n die Reaktionsordnung.

Innerer Stofftransport

Der Einfluss von Stofftransport in den Poren des Katalysators kann über das Weisz-Prater-Kriterium beurteilt werden. Für eine Reaktion zweiter Ordnung muss folgende Bedingung erfüllt sein, um den Einfluss von innerem Stofftransport vernachlässigen zu können [283]:

$$\frac{r_{\max} \rho_{\text{Kat}} d_p^2}{4 D_{\text{eff}} \tilde{c}} < 0,3. \quad (\text{A.48})$$

Äußerer Wärmetransport

Die Wärmeübertragung vom Katalysatorpartikel zur Gasphase ist nach Mears [282] nicht limitierend (Abweichung der Reaktionsgeschwindigkeit $< 0,05\%$), wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\frac{\Delta \tilde{h}_R r_{\max} \rho_{\text{Kat}} d_p}{\alpha_p T} < 0,3 \frac{\tilde{R} T}{E_A}. \quad (\text{A.49})$$

Hierbei ist $\Delta \tilde{h}_R$ die Reaktionsenthalpie, α_p der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Gasphase und Katalysatorpartikel und E_A die Aktivierungsenergie der Reaktion.

Innerer Wärmetransport

Für die Vernachlässigbarkeit von Wärmeübertragungseffekten im Katalysatorpartikel schlägt Mears [282] folgendes Kriterium vor:

$$\frac{\Delta \tilde{h}_R r_{\max} \rho_{\text{Kat}} d_p^2}{\lambda_p T} < 4 \frac{\tilde{R} T}{E_A}. \quad (\text{A.50})$$

Die Wärmeleitfähigkeit des verwendeten Fe-K/ γ -Al₂O₃-Katalysators wurde anhand von publizierten Werten von mit Nickel beladenem γ -Al₂O₃ [284] mit 0,3 W m⁻¹ K⁻¹ abgeschätzt.

Auswertung der Kriterien

Die Kriterien wurden konservativ für die Kombination der ungünstigsten Reaktionsbedingungen ausgewertet, d.h. CO₂ als Reaktant, die höchste Temperatur, geringster Volumenstrom und die obere Grenze des verwendeten Katalysatordurchmessers. Für r_{\max} wurde die höchste experimentell ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit ($T = 320$ °C, $p = 10$ bar, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ und $\text{GHSV} = 120\,000$ mL_N h⁻¹ g⁻¹) eingesetzt. Es wurde zudem von einer Reaktion 2. Ordnung ausgegangen. Das mögliche Vorhandensein einer flüssigen Phase in den Katalysatorporen wurde nicht betrachtet. Die Korrelationen zur Berechnung der notwendigen Stoffdaten und Transportparameter sind in Abschnitt A.4 und A.5 gegeben. Die resultierenden Systemparameter sind in Tabelle A.12 zusammengefasst.

In Tabelle A.13 sind die Zahlenwerte der ausgewerteten Kriterien am Reaktoreintritt angegeben. Entsprechend der Kriterien lag unter den gewählten experimentellen Bedingungen keine Limitierung durch Transportprozesse vor und die Annahme von idealem PFR-Verhalten war gerechtfertigt. Entsprechend der Kriterien ist am ehesten mit einer inneren Stofftransportlimitierung zu rechnen, die in Kapitel 6 anhand von detaillierten Partikelsimulationen für größere Partikel gezeigt wird. Es muss darauf hingewiesen werden, dass die hier angewandten Kriterien nur eingeschränkt aussagekräftig sind, da Sie nur am unmittelbaren Reaktoreintritt für die RWGS gültig sind. Die konsekutive Reaktionsabfolge von RWGS und FTS unter dem Einfluss von Transportvorgängen kann nur in einer detaillierten Partikelsimulation entsprechend Kapitel 6 komplett aufgelöst werden.

Die Bedingung $Bo > 50$ wurde nur knapp erfüllt und man könnte argumentieren, dass die Versuche mit den längsten Verweilzeiten aus dem Datensatz für die kinetische Modellierung entfernt werden sollten. Die Modellparameter, die für diesen Fall erhalten werden, liegen jedoch nahe an den in Kapitel 5 angegeben und insbesondere innerhalb der angegebenen 95%-Vertrauensintervalle. Es ist demnach nicht davon auszugehen, dass diese Datenpunkte das Modell signifikant verzerren.

Tabelle A.12: Parameter zur Beurteilung von Transportwiderständen bei den kinetischen Messungen für die Reaktionsbedingungen am Reaktoreintritt

Reaktionsbedingungen			Reaktionszone (Ringspalt)		
T	K	593,15	L_{Bett}	mm	95
p	bar	10	d_i	mm	3,2
\dot{V}	$\text{mL}_N \text{min}^{-1}$	30	d_a	mm	8,5
H_2/CO_2	-	3	ϵ_{Bett}	-	0,3
Katalysatoreigenschaften			Gaseigenschaften		
d_p	μm	200	η_{gem}	Pa s	$2,52 \cdot 10^{-5}$
ρ_{Kat}	kg m^{-3}	1221	ρ_{gem}	kg m^{-3}	2,54
λ_{Kat}	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	0,3	v_{gem}	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$9,94 \cdot 10^{-6}$
d_{Pore}	nm	14	$D_{\text{H}_2, \text{CO}_2}$	m s^{-1}	$2,24 \cdot 10^{-5}$
ϵ_{Kat}	-	0,704	λ_{gem}	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	0,197
τ_{Kat}	-	3	\tilde{c}_{CO_2}	mol m^{-3}	50,7
$D_{\text{eff}, \text{CO}_2}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$5,26 \cdot 10^{-7}$	$c_{p, \text{gem}}$	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	2691
Reaktionsdaten			Dimensionslose Kennzahlen		
$r_{\text{max}, \text{CO}_2}$	$\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	0,071	Re_p		0,045
$\Delta \tilde{h}_{\text{R}, \text{RWGS}}$	kJ mol^{-1}	39	Pr		0,344
$E_{\text{A}, \text{RWGS}}$	kJ mol^{-1}	115	Sc		0,444
			Nu		5,684
			Sh		5,794
			Pe_{ax}		0,116
Transportkoeffizienten					
β	m s^{-1}	0,648			
α_p	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	5600			

Tabelle A.13: Auswertung der Kriterien zur Beurteilung Transportlimitierungen und PFR-Verhalten bei den kinetischen Messungen

Kriterium	Gleichung	Bedingung	Zahlenwert
Beurteilung der Transportprozesse			
Äußerer Stofftransport	$r_{\text{max}, \text{CO}_2} d_p \rho_{\text{Kat}} / (\beta \tilde{c}_{\text{CO}_2})$	$< 0,15$	0,001
Innerer Stofftransport	$r_{\text{max}, \text{CO}_2} \rho_{\text{Kat}} d_p^2 / (4 D_{\text{eff}, \text{CO}_2} \tilde{c}_{\text{CO}_2})$	$< 0,3$	0,033
Äußerer Wärmetransport	$\Delta \tilde{h}_{\text{R}, \text{RWGS}} r_{\text{max}, \text{CO}_2} \rho_{\text{Kat}} d_p / (\alpha_p T)$	$< 0,013$	0,0002
Innerer Wärmetransport	$\Delta \tilde{h}_{\text{R}, \text{RWGS}} r_{\text{max}, \text{CO}_2} \rho_{\text{Kat}} d_p^2 / (\lambda_{\text{Kat}} T)$	$< 0,17$	0,0008
Annahme von PFR-Verhalten			
Radiale Dispersion	d_{Bett} / d_p	> 8	13,3
Axiale Dispersion	Bo	> 50	55,3
	L_{Bett} / d_p	> 100	475

A.7 Herleitung des global-kinetischen Modells und Modelldiskriminierung

Auf den folgenden Seiten werden die in Kapitel 5 vorgestellten LHHW-Kinetikausdrücke für die CO₂-FTS hergeleitet. Die Gesamtreaktion wird dabei also konsequente Abfolge von RWGS und FTS modelliert, die jeweils einen eigenen Kinetikterm zugeordnet bekommen. Unter typischen Reaktionsbedingungen liegen bei Fe-basierten Katalysatoren verschiedene Eisenoxide und -carbide vor und es wird davon ausgegangen, dass die RWGS hauptsächlich von Fe₃O₄, und die FT hauptsächlich von χ -Fe₅C₂ (Hägg-Carbid) katalysiert wird [78]. Für die weitere Herleitung wird deshalb angenommen, dass die beiden Reaktionen getrennt voneinander auf ihrer jeweiligen Katalysatorphase ablaufen.

Für die RWGS unter den Bedingungen der CO₂-FTS werden in der Literatur aktuell zwei Reaktionspfade favorisiert: direkte CO₂-Dissoziation und H-unterstützte CO₂-Dissoziation [148, 149, 151]. Die beispielhafte Herleitung wird für den direkten Dissoziationsmechanismus gezeigt. Für die FT-Reaktion werden i.d.R. die folgenden zwei Mechanismen betrachtet: nicht-unterstützte CO-Dissoziation und H-unterstützte CO-Dissoziation [155]. Hier wird nur der H-unterstützte Mechanismus betrachtet, der von Nie et al. [149] als dominant unter den Bedingungen der CO₂-FTS an eisenbasierten Katalysatoren angesehen wird.

Zusätzliche Annahmen für die Modellherleitung sind in der folgenden Liste zusammengefasst:

- Für beide Reaktionsphasen sind alle Oberflächenplätze gleichwertig, die Anzahl der Plätze ist konstant und ein Oberflächenplatz kann nur von einem Molekül oder Atom belegt werden.
- H₂ adsorbiert dissoziativ, während CO₂ und CO assoziativ adsorbieren.
- Adsorbierte O-Spezies (O*) sind das häufigste Reaktionsintermediat (engl.: most abundant reaction intermediate, MARI) für die RWGS-Reaktion.
- Entweder O* - und CO* - oder nur O* -Spezies werden als MARI für die FT-Reaktion berücksichtigt.
- Alle Adsorptionen sind Gleichgewicht.
- Zur Übersichtlichkeit werden keine unterschiedlichen Indizes für die Adsorptionskonstanten für die RWGS- und FT-Reaktion genutzt.

Reverse Wassergaskonvertierungsreaktion (RWGS)

Die Adsorption der involvierten Spezies ist mit den folgenden Elementarschritten gegeben:



Unter der Annahme von Gleichgewicht erhält man für die Adsorptionskonstanten K_i :

$$K_{H_2} = \frac{\Theta_H^2}{p_{H_2} \Theta^2}, \quad (\text{A.54})$$

$$K_{CO_2} = \frac{\Theta_{CO_2}}{p_{CO_2} \Theta}, \quad (\text{A.55})$$

$$K_{CO} = \frac{\Theta_{CO}}{p_{CO} \Theta}. \quad (\text{A.56})$$

Die Dissoziation von CO_2 auf der Katalysatoroberfläche erfolgt unter der Annahme eines direkten Dissoziationsmechanismus [151]. Adsorbierte Sauerstoffspezies werden schrittweise zu Wasser hydriert:



Nach Han et al. [151] ist die Entfernung von adsorbierten Sauerstoffspezies (O^* und OH^*) von der Katalysatoroberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Um einen expliziten analytischen Ausdruck herzuleiten, werden jedoch Gleichungen A.58 und A.59 als im Gleichgewicht betrachtet. Der geschwindigkeitslimitierende Effekt wird über die Annahme von adsorbierten Sauerstoffspezies als MARI berücksichtigt.

$$K_O = \frac{\Theta_{OH} \Theta}{\Theta_O \Theta_H} \quad (\text{A.60})$$

$$K_{OH} = \frac{p_{H_2O} \Theta^2}{\Theta_{OH} \Theta_H} \quad (\text{A.61})$$

Die Reaktionsrate der RWGS ergibt sich dann über eine Bilanz um Gleichung A.57:

$$r = k^+ \Theta_{CO_2} \Theta - k^- \Theta_{CO} \Theta_O. \quad (\text{A.62})$$

Einsetzen der Gleichungen (A.54), (A.55), (A.56), (A.60) und (A.61) in Gleichung (A.62) ergibt:

$$r = \Theta^2 k^+ K_{CO_2} \left(p_{CO_2} - \frac{k^-}{k^+} \frac{K_{CO}}{K_O K_{OH} K_{H_2} K_{CO_2}} \frac{p_{H_2O} p_{CO}}{p_{H_2}} \right). \quad (\text{A.63})$$

Der Ausdruck innerhalb der Klammern muss Null ergeben, wenn die Reaktion am Gleichgewicht ist. Es ergibt sich deshalb direkt:

$$\frac{k^-}{k^+} \frac{K_{CO}}{K_O K_{OH} K_{H_2} K_{CO_2}} = K_{GGW}. \quad (\text{A.64})$$

Hierbei ist K_{GGW} die Gleichgewichtskonstante der RWGS-Reaktion. Mit einer Bilanz um alle Adsorptionsplätze und den Gleichungen (A.54), (A.55), (A.56), (A.60) und (A.61) ergibt sich:

$$1 = \Theta + \Theta_H + \Theta_{CO_2} + \Theta_{CO} + \Theta_{OH} + \Theta_O, \quad (A.65)$$

$$\Theta = \frac{1}{1 + K_{H_2}^{0.5} p_{H_2}^{0.5} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{CO} p_{CO} + \frac{1}{K_O K_{OH} K_{H_2}} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + \frac{1}{K_{OH} K_{H_2}^{0.5}} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}^{0.5}}}. \quad (A.66)$$

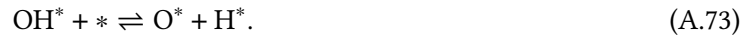
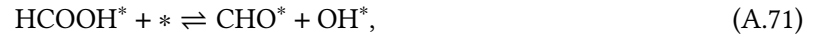
Unter der Annahme von adsorbierten Sauerstoffspezies als MARI ergibt sich schließlich:

$$r_7 = \frac{k^+ K_{CO_2} \left(p_{CO_2} - \frac{p_{H_2O} p_{CO}}{K_{GGW} p_{H_2}} \right)}{\left(1 + \frac{1}{K_O K_{OH} K_{H_2}} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^2}. \quad (A.67)$$

Für die Modelldiskriminierung wurde deshalb der folgende erste RWGS-Kinetikausdruck berücksichtigt:

$$r_{RWGS,1} = \frac{k_{RWGS} \left(p_{CO_2} - \frac{p_{H_2O} p_{CO}}{K_{GGW} p_{H_2}} \right)}{\left(1 + a_{RWGS} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^2}. \quad (A.68)$$

Bei der H-unterstützten CO_2 -Dissoziation wurden entsprechend Nie et al.[149] die folgenden Elementarschritte angenommen:



Unter der Annahme von Schritt (A.69) als geschwindigkeitsbestimmend, O^* als MARI und allen anderen Schritten im quasi-Gleichgewicht ergibt sich:

$$r_{RWGS,2} = \frac{k_{RWGS} \left(p_{CO_2} p_{H_2}^{0.5} - \frac{p_{H_2O} p_{CO}}{K_{GGW} p_{H_2}^{0.5}} \right)}{\left(1 + a_{RWGS} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^2}. \quad (A.74)$$

Analog ergibt sich bei Schritt (A.70) or (A.71) als geschwindigkeitsbestimmend:

$$r_{RWGS,3} = \frac{k_{RWGS} \left(p_{CO_2} p_{H_2} - \frac{p_{H_2O} p_{CO}}{K_{GGW}} \right)}{\left(1 + a_{RWGS} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^2}. \quad (A.75)$$

Fischer-Tropsch-Synthese (FTS)

Die Adsorption der Reaktanden ist bei der FTS erneut über die folgenden Elementarschritte gegeben:



Mit der Annahme von Gleichgewicht erhält man für die Adsorptionskonstanten:

$$K_{\text{H}_2} = \frac{\Theta_{\text{H}}^2}{p_{\text{H}_2} \Theta^2} \quad (\text{A.78})$$

$$K_{\text{CO}} = \frac{\Theta_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}} \Theta} \quad (\text{A.79})$$

H-unterstützte CO-Dissoziation umfasst die folgenden Elementarschritte [155]:



Die dabei gebildete CH^* -Spezies wird anschließend zum FT-Monomer CH_2^* hydriert, das in wachsende Kohlenwasserstoffketten eingebaut wird, während OH^* zu Wasser hydriert wird. Es wird zusätzlich angenommen, dass OH^* auf dem Katalysator zu O^* und H^* dissoziieren kann.



In Abhängigkeit davon, welcher der Schritte (A.80) bis (A.83) als geschwindigkeitsbestimmend angenommen wird, können verschiedene Kinetikausdrücke hergeleitet werden. Die Herleitung wird für den Fall gezeigt, dass Gleichung (A.80) geschwindigkeitsbestimmend ist. Eine Bilanz ergibt:

$$r_{\text{FTS}} = k \Theta_{\text{CO}} \Theta_{\text{H}} \quad (\text{A.86})$$

Mit Gleichungen (A.78) und (A.79) erhält man:

$$r_{\text{FTS}} = k K_{\text{H}_2}^{0.5} p_{\text{H}_2}^{0.5} K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} \Theta^2 \quad (\text{A.87})$$

Θ kann mithilfe einer Bilanz um alle Katalysatorplätze und der Annahme von O^* und CO^* oder nur O^* als MARI bestimmt werden:

$$1 = \Theta + \Theta_H + \Theta_{CO_2} + \Theta_{CO} + \Theta_{OH} + \Theta_O + \Theta_{HCO} + \Theta_{HCOH} + \Theta_{CH} + \dots \quad (A.88)$$

$$\Theta = \frac{1}{1 + \frac{K_O}{K_{OH} K_{H_2}} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}} \quad \text{oder} \quad \Theta = \frac{1}{1 + \frac{K_O}{K_{OH} K_{H_2}} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + K_{CO} p_{CO}} \quad (A.89)$$

Insgesamt erhält man die folgenden möglichen Kinetikausdrücke für die FT-Reaktion:

$$r_{FTS,1} = \frac{k_{FTS} p_{CO} p_{H_2}^{0.5}}{\left(1 + a_{FT} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^2} \quad \text{und} \quad r_{FTS,2} = \frac{k_{FTS} p_{CO} p_{H_2}^{0.5}}{\left(1 + a_{FT} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + b_{FT} p_{CO}\right)^2} \quad (A.90)$$

Analog erhält man mit (A.81) oder (A.82) als geschwindigkeitsbestimmender Schritt:

$$r_{FTS,3} = \frac{k_{FTS} p_{CO} p_{H_2}}{\left(1 + a_{FT} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^2} \quad \text{und} \quad r_{FTS,4} = \frac{k_{FTS} p_{CO} p_{H_2}}{\left(1 + a_{FT} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + b_{FT} p_{CO}\right)^2} \quad (A.91)$$

Wenn Schritt (A.83) als geschwindigkeitsbestimmend angenommen wird, muss auch Schritt (A.84) als solcher angenommen werden, um einen analytischen Ausdruck herzuleiten. Dies führte jedoch zu keinem sinnvollen weiteren Kinetikausdruck.

Modelldiskriminierung

Um das geeignetste kinetische Modell (innerhalb der Gruppe der in Betracht gezogenen Modelle) für den untersuchten Katalysator zu identifizieren wurden die 12 resultierenden Modellpaare (und einige weitere Möglichkeiten) miteinander verglichen. Die Zielfunktion der Parameteranpassung S (Gleichung 5.7) wurde als Vergleichsgröße genutzt.

Die Ergebnisse von S für verschiedene Modellkombinationen sind in Tabelle A.14 gegeben. Man kann erkennen, dass die Modellkombination $r_{\text{RWGS},2}/r_{\text{FTS},4}$ die beste Modellgüte erzielte. Die Ergebnisse dieses Modells wurden bereits in Kapitel 5 gezeigt und im Detail diskutiert. Ein gutes Ergebnis konnte auch erzielt werden, wenn CO^* im Nenner des FTS-Ausdrucks vernachlässigt wurde (Kombination $r_{\text{RWGS},1}/r_{\text{FTS},1}$, Tabelle A.15), wodurch ein Modellparameter eingespart werden konnte. Diese Kombination führte zu statistisch besser konditionierten Parametern, aber einem schlechteren Anpassungsergebnis insgesamt. Der zusätzliche Parameter war zur Verbesserung der Modellgüte damit gerechtfertigt.[†]

Wenn OH^* statt O^* als MARI betrachtet wurde, führte dies zu einem insgesamt etwas schlechteren Anpassungsergebnis ($F = 10,68$). Es wurde weiterhin ein möglicher hemmender Einfluss von CO auf die RWGS-Reaktion und CO_2 für beide Reaktionen betrachtet. Die Anpassungsgüte konnte etwas verbessert werden, wenn CO_2 zusätzlich im Nenner der RWGS-Reaktion in Betracht gezogen wurde ($F = 7,70$). Dies führte jedoch zu größeren Vertrauensintervallen und unerwarteten Modellergebnisse bei 15 und 20 bar für geringe CO_2 -Umsätze, die nicht in den Versuchen abgedeckt wurden. CO_2 wurde deshalb nicht in den Nenner aufgenommen.

Das Modell von Riedel et al. [81], das von zahlreichen anderen Autoren [89, 92, 121] adaptiert wurde, wurde ebenfalls für die eigenen experimentellen Daten untersucht. Die Ergebnisse für das Modell sind in Tabelle A.16 angegeben. Das Modell enthielt zahlreiche statistisch nicht signifikante Parameter und konnte die Daten nur unzureichend beschreiben ($F = 28,51$). Zusätzlich wies das Modell sehr ungünstige Konvergenzeigenschaften aus (bedingt durch starke Parameterkorrelation und geringe Parametersignifikanz). Die angegebenen Schätzwerte stellen wahrscheinlich nicht das globale Optimum dar.

[†] Dies kann auch mit einem einfachen Informationskriterium, z.B. nach Akaike, aus statistischer Sicht gezeigt werden.

Tabelle A.14: Ergebnisse der Zielfunktion (S) der Parameteranpassung für verschiedene Modellkombinationen von RWGS und FTS. Die fettgedruckten Modellkombinationen werden im Fließtext näher erläutert.

S	$r_{\text{FTS},1}$	$r_{\text{FTS},2}$	$r_{\text{FTS},3}$	$r_{\text{FTS},4}$
$r_{\text{RWGS},1}$	12,29	10,44	18,74	8,99
$r_{\text{RWGS},2}$	13,02	11,78	18,06	8,71
$r_{\text{RWGS},3}$	14,26	13,40	17,99	9,14

Tabelle A.15: Parameterschätzwerte mit individuellen, linearisierten 95% Vertrauensintervallen und approximierter Korrelationsmatrix für Modellkombination $r_{RWGS,1}/r_{FTS,1}$, $S = 12,29$

Parameter	Einheit	Schätzwert	95 %-Vertrauensintervall		Approximierte Korrelationsmatrix							
			absolut	relativ								
$k_{RWGS,300^\circ C}$	$\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$1,86 \cdot 10^{-1}$	$\pm 4,61 \cdot 10^{-2}$	$\pm 25\%$	1,00	0,19	0,59	0,24	0,91	0,27		
$k_{FTS,300^\circ C}$	$\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1} \text{bar}^{-1.5}$	$4,58 \cdot 10^{-2}$	$\pm 8,06 \cdot 10^{-3}$	$\pm 18\%$		1,00	0,07	0,20	0,06	0,97		
$E_{A,RWGS}$	kJ mol^{-1}	$1,14 \cdot 10^2$	$\pm 1,95 \cdot 10^1$	$\pm 17\%$			1,00	0,36	0,48	0,11		
$E_{A,FTS}$	kJ mol^{-1}	$5,38 \cdot 10^1$	$\pm 9,46$	$\pm 18\%$				1,00	0,22	0,22		
a_{RWGS}	-	$1,47 \cdot 10^1$	$\pm 3,60$	$\pm 25\%$					1,00	0,17		
a_{FTS}	-	3,87	$\pm 7,58 \cdot 10^{-1}$	$\pm 20\%$						1,00		

Tabelle A.16: Parameterschätzwerte mit individuellen, linearisierten 95% Vertrauensintervallen und approximierter Korrelationsmatrix für Modellkombination von Riedel et al. [81] ohne

Direkthydrierung, $r_{RWGS} = \frac{k_{RWGS} \left(p_{CO_2} p_{H_2} - \frac{p_{H_2O} p_{CO}}{K_{GGW}} \right)}{p_{CO} + a_{RWGS} p_{H_2O} + b_{RWGS} p_{CO_2}}$, $r_{FTS} = \frac{k_{FTS} p_{CO} p_{H_2}}{p_{CO} + a_{FTS} p_{H_2O} + b_{FTS} p_{CO_2}}$, $F = 28.51$

Parameter	Einheit	Schätzwert	95 %-Vertrauensintervall		Approximierte Korrelationsmatrix							
			absolut	relativ								
$k_{RWGS,300^\circ C}$	$\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1} \text{bar}^{-1}$	$4,83 \cdot 10^4$	$\pm 2,54 \cdot 10^6$	$> 100\%$	1,00	-0,28	0,01	0,18	1,00	-0,28	0,25	-0,28
$k_{FTS,300^\circ C}$	$\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1} \text{bar}^{-1}$	1,56	$\pm 5,44 \cdot 10^2$	$> 100\%$		1,00	0,25	-0,66	-0,28	1,00	-0,13	1,00
$E_{A,RWGS}$	kJ mol^{-1}	$1,20 \cdot 10^2$	$\pm 3,00 \cdot 10^1$	$\pm 25\%$			1,00	0,01	0,01	0,25	0,13	0,25
$E_{A,FTS}$	kJ mol^{-1}	$5,01 \cdot 10^1$	$\pm 1,87 \cdot 10^1$	$\pm 37\%$				1,00	0,18	-0,66	-0,01	-0,66
a_{RWGS}	-	$1,94 \cdot 10^7$	$\pm 1,02 \cdot 10^9$	$> 100\%$					1,00	-0,28	0,25	-0,28
a_{FTS}	-	$1,49 \cdot 10^2$	$\pm 5,16 \cdot 10^4$	$> 100\%$						1,00	-0,13	1,00
b_{RWGS}	-	$3,77 \cdot 10^1$	$\pm 2,80 \cdot 10^3$	$> 100\%$							1,00	-0,13
b_{FTS}	-	$3,53 \cdot 10^1$	$\pm 1,23 \cdot 10^4$	$> 100\%$								1,00

A.8 Nichtlineare Regression und Statistische Analyse

Die dargestellten mathematischen Grundlagen der nichtlinearen Regression und statistischen Analyse basieren größtenteils auf *Nonlinear Regression Analysis and its Applications* von Bates und Watts [226]. Eine weitere Referenzierung des Buches erfolgt nur an besonders relevanten Stellen.

Das nichtlineare Regressionsmodell

Im Allgemeinen kann ein nichtlineares Modell folgendermaßen formuliert werden:

$$Y_i = f(\mathbf{x}_i, \boldsymbol{\theta}) + \epsilon_i. \quad (\text{A.92})$$

Die abhängige Variable Y_i für den Fall i besteht dabei aus einem systematischen und einem stochastischen Teil. Der systematische Teil $f(\mathbf{x}_i, \boldsymbol{\theta})$ ist der funktionale Zusammenhang zwischen dem Vektor der zugehörigen unabhängigen Variablen \mathbf{x}_i und dem Vektor der Modellparameter $\boldsymbol{\theta}$. f kann beispielsweise eine algebraische Gleichung, aber auch ein Differentialgleichungssystem sein. Der stochastische Teil ϵ_i ist die zu Grunde liegende zufällige Unsicherheit für den Fall i . ϵ wird dabei als unkorreliert und normalverteilt mit Durchschnitt 0 und Varianz σ^2 angenommen:

$$\epsilon \sim \mathcal{N}(0, \sigma^2). \quad (\text{A.93})$$

Zur Bestimmung von Schätzwerten der Modellparameter $\boldsymbol{\theta}$ wird i.d.R. ein Ansatz der kleinsten Quadrate (least-squares) angewandt. Die Summe der quadrierten Abweichungen S ist dabei durch folgende Gleichung gegeben:

$$S(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^n (y_i - f(\mathbf{x}_i, \boldsymbol{\theta}))^2. \quad (\text{A.94})$$

Der kleinste-Quadrate-Schätzer der Modellparameter $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ korrespondiert dabei mit dem Minimum von S . y_i ist der beobachtete Wert des untersuchten Systems für den Fall i .

Die Annahme einer normalverteilten Unsicherheit der beobachteten Werte ist oft nicht gerechtfertigt. In der Realität (z.B. wie bei den in Kapitel 5 gemessenen Stoffströmen) liegt oft Heteroskedastizität (nicht-konstante Varianz) vor. Wenn diese Tatsache missachtet wird, wird die Annahme von normalverteilten Residuen heftig verletzt und die Parameterschätzwerte (sowie die Schätzung der Vertrauensbereiche) können fehlerhaft sein. Im Fall von Heteroskedastizität sollten die beobachteten Werte mit einem Schätzwert ihrer Varianz $s^2(y_i)$ [†] skaliert werden. Dies führt zu einem gewichteten Ansatz der kleinsten Quadrate:

$$S(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i - f(\mathbf{x}_i, \boldsymbol{\theta}))^2}{s^2(y_i)}. \quad (\text{A.95})$$

[†]Man beachte, dass im Fall von Homoskedastizität $s^2(y_i)$ für alle y_i gleich ist und dadurch keinen Einfluss auf die Lage des Minimums von S hat.

Ein Schätzwert für die Varianz jedes einzelnen Messpunkts ist aufgrund des hohen experimentellen Aufwands i.d.R. nicht verfügbar. Ggf. muss eine geeignete Annahme getroffen werden, wie z.B. ein konstanter relativer Fehler, der über Messwiederholungen einer Referenzbedingung bestimmt wird. Die Annahme von zufälligen, normalverteilten Residuen sollte mit einer geeigneten graphischen Methode geprüft werden (z.B. mit Residuen- und Normalverteilungsplots, s. Toch et al. [285]).

Linear approximierte Vertrauensbereiche

Es ist eine wichtige Frage welche Werte von θ im Rahmen der Mess- und Modellunsicherheit mit den beobachteten Werten kompatibel sind. Die Menge dieser Werte bezeichnet man als Vertrauensbereich. Für einen individuellen Parameter θ_i ist der Vertrauensbereich das sog. Vertrauensintervall. Ein approximierter Vertrauensbereich für ein nichtlineares Modell kann analog zur linearen Regression berechnet werden. Dabei wird angenommen, dass der funktionale Zusammenhang f in der Nähe der kleinsten Quadrat-Lösung mit einer Tangentialebene approximiert werden kann:

$$f(\mathbf{x}, \theta) = f(\mathbf{x}, \hat{\theta}) + \hat{\mathbf{J}}(\theta - \hat{\theta}). \quad (\text{A.96})$$

Dabei ist $\hat{\mathbf{J}}$ die approximierte Matrix der ersten partiellen Ableitungen der abhängigen Variable für $\hat{\theta}$, die Jacobi-Matrix. Mit der weiteren Annahme eines gleichmäßigen Koordinatensystems ist ein linear approximierter Vertrauensbereich durch folgende Ungleichung gegeben:

$$(\theta - \hat{\theta})^T \hat{\mathbf{J}}^T \hat{\mathbf{J}} (\theta - \hat{\theta}) \leq p * s^2 * F(p, n - p, \alpha). \quad (\text{A.97})$$

Dabei ist p die Anzahl der Parameter, n die Anzahl der beobachteten Werte und s^2 ein Schätzwert für die Varianz der Residuen ($s^2 = S(\hat{\theta}) / (n - p)$). $F(p, n - p, \alpha)$ ist dabei das $1 - \alpha$ -Quantil der Fisher-Verteilung mit p Freiheitsgraden im Zähler und $n - p$ Freiheitsgraden im Nenner. α wird als Signifikanzniveau bezeichnet und der Wert $1 - \alpha$ als Konfidenzniveau. Für $p = 2$ beschreibt Gleichung A.97 eine symmetrische Ellipse mit dem folgenden Rand:

$$\theta = \hat{\theta} + \sqrt{p * F(p, n - p, \alpha)} * \begin{pmatrix} \mathbf{v}_1 & \mathbf{v}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{\lambda_1} \cos \omega \\ \sqrt{\lambda_2} \sin \omega \end{pmatrix}. \quad (\text{A.98})$$

Dabei sind $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2$ und λ_1, λ_2 die Eigenvektoren und Eigenwerte der Kovarianzmatrix \mathbf{Cov} . \mathbf{Cov} ist definiert als:

$$\mathbf{Cov} = s^2 * (\hat{\mathbf{J}}^T \hat{\mathbf{J}})^{-1}. \quad (\text{A.99})$$

Für $p > 2$ ist es nicht möglich den Vertrauensbereich in einem Graphen zu visualisieren. Es ist deshalb üblich paarweise Vertrauensbereiche darzustellen, die über die zugehörigen 2x2 Submatrizen von \mathbf{Cov} beschrieben werden. Der linear approximierte Standardfehler eines individuellen Parameters $\hat{\theta}_i$ ist durch die Wurzel des i ten Elements der Hauptdiagonalen von \mathbf{Cov} gegeben. Das $1 - \alpha$ -Vertrauensintervall von

$\hat{\theta}_i$ ist dann folgendermaßen begrenzt:

$$\hat{\theta}_i \pm t(n - p, \alpha/2) * \sqrt{Cov_{ii}}. \quad (\text{A.100})$$

Dabei ist $t(n - p, \alpha/2)$ das $1 - \alpha/2$ -Quantil der Student-t-Verteilung mit $n - p$ Freiheitsgraden. Der Korrelationskoeffizient zwischen Parameter i und j lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$r_{ij} = \frac{Cov_{ij}}{\sqrt{Cov_{ii} * Cov_{jj}}}. \quad (\text{A.101})$$

Präzisere Vertrauensbereiche mittels Likelihood-Regionen

Es ist nicht gewährleistet, dass die linear approximierten Vertrauensbereiche eine sinnvolle Abschätzung der Parameterunsicherheit erlauben. Die Eignung hängt davon ab inwieweit die lineare Approximierung die reale Umgebung des Minimums von S tatsächlich beschreiben kann. Es ist möglich, dass diese Annahme vollkommen ungerechtfertigt ist und kann dadurch zu Fehlinterpretationen führen.

Eine präzisere Kontur eines "Vertrauensbereiches" ist durch alle Werte von θ gegeben, für die $S(\theta)$ konstant ist. Dieser $1 - \alpha$ Likelihood-Bereich ist dementsprechend gegeben durch:

$$S(\theta) \leq S(\hat{\theta}) \left(1 + \frac{p}{n - p} F(p, n - p, \alpha) \right). \quad (\text{A.102})$$

Für $p = 2$ kann $S(\theta)$ relativ einfach für ein Gitter von θ -Werten ausgewertet werden und als Konturplot dargestellt werden. Für $p > 2$ könnte man ebenfalls Werte von $S(\theta)$ für ein multidimensionales Gitter auswerten und paarweise Projektionen des Likelihood-Bereiches darstellen. Dies könnte je nach Modell aber sehr rechenaufwendig sein. Bates und Watts [226] schlagen stattdessen die Nutzung von Profil- t -Plots, Profilsuren und paarweisen Profilmrissen vor.

Die Profil- t -Funktion $\tau(\theta_i)$ liefert ein exaktes Likelihood-Intervall eines individuellen Parameters und erlaubt gleichzeitig die Beurteilung der Nichlinearität des Schätzers. Sie ist definiert als:

$$\tau(\theta_i) = \text{sign}(\theta_i - \hat{\theta}_i) \frac{\sqrt{\tilde{S}(\theta_i^*) - S(\hat{\theta})}}{s}. \quad (\text{A.103})$$

Dabei ist $\tilde{S}(\theta_i^*)$ die Quadratsumme der Residuen mit einem fixierten i -ten Wert von θ . Das $1 - \alpha$ Likelihood-Intervall ergibt sich dann folgendermaßen:

$$-t(n - p, \alpha/2) \leq \tau(\theta_i) \leq t(n - p, \alpha/2). \quad (\text{A.104})$$

Die Profil- t -Plots werden in der Regel mit studentisierten Werten von θ_i ($\delta(\theta_i) = (\theta_i - \hat{\theta}_i) / se(\hat{\theta}_i)$) als $\tau(\theta_i)$ vs. $\delta(\theta_i)$ dargestellt. Bei einem linearen Modell würde $\tau(\theta_i)$ vs. $\delta(\theta_i)$ eine gerade Linie durch den Ursprung mit Einheitssteigung ergeben. Im nichtlinearen Fall ergibt sich eine Kurve, wobei die

Krümmung ein Maß für die Nichtlinearität des Modellparameters ist. Die Berechnung ist folgendermaßen: Für ein gegebenes Intervall von $\delta(\theta_i)$ (z.B. [-5,5]) wird Gleichung A.103 an mehreren Punkten ausgewertet. Die Bestimmung von $\tilde{S}(\theta_i^*)$ mit einem Optimierungsalgorithmus ist relativ einfach, da mit $\hat{\theta}$ bereits ein sehr guter Startpunkt für den Algorithmus verfügbar ist.

Die Visualisierung von paarweisen Likelihood-Regionen erfordert mehrere Schritte. Dafür müssen zuerst die Profil-Spuren berechnet werden. Eine Profil-Spur ist ein Plot des beschränkt berechneten Parameters $\tilde{\theta}_j$ vs. θ_i für die Variation von θ_i . Die Kombination der Plots $\tilde{\theta}_j$ vs. θ_i mit $\tilde{\theta}_i$ vs. θ_j ergibt die paarweisen Profil-Spuren, die bereits einen guten Anhaltspunkt für das Aussehen des realen "Vertrauensbereich" liefern. Wenn die Profil-Spuren in den τ -Raum projiziert werden, ist eine paarweise $1 - \alpha$ -Likelihood-Region durch das folgende Quadrat begrenzt:

$$-\sqrt{p * F(p, n - p, \alpha)} \leq \tau_i, \tau_j \leq \sqrt{p * F(p, n - p, \alpha)}. \quad (\text{A.105})$$

Mit diesem Wissen erhält man 4 Randpunkte einer paarweisen Likelihood-Region. Diese können im τ -Raum interpoliert werden, um die Konturlinie der Likelihood-Region zu approximieren. Nach der Umkehr der Projektion in den Parameterraum erhält man dann den gesuchten paarweisen Profilmriss. Eine detaillierte Darstellung der Berechnungsvorschriften erfolgt bei Bates und Watts [226].

Die Gleichungen für präzisere Vertrauensbereiche auf Basis von Likelihood-Regionen erfordern erheblich mehr Rechenaufwand als die linear approximierten. Ohne die Bewertung der Nichtlinearität der Parameter kann es jedoch auf Basis der linear approximierten Vertrauensbereiche zu Fehlinterpretationen kommen.

Parameterschätzung von multivariaten nichtlinearen Modellen

Bisher wurde davon ausgegangen, dass die abhängige Variable des untersuchten nichtlinearen Modells für den Fall i ein Skalar ist (Y_i). Es ist jedoch auch möglich, dass ein Modell M Systemantworten aufweist (z.B. ein Differentialgleichungssystem). Das Modell ist dann analog zu Gleichung A.92 definiert. Y_i und ϵ_i sind dabei jedoch Vektoren:

$$Y_i = f(\mathbf{x}_i, \boldsymbol{\theta}) + \boldsymbol{\epsilon}_i. \quad (\text{A.106})$$

Die resultierende Matrix der Residuen Z ist dann gegeben durch:

$$Z = Y - f(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta}). \quad (\text{A.107})$$

Die Parameterschätzwerte $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ sind dann durch die Werte von $\boldsymbol{\theta}$ gegeben, für die ein bestimmtes Kriterium für Z optimiert wird. Falls die Systemantworten voneinander unabhängig (nicht korreliert) sind ist ein gewichteter Ansatz der kleinsten Quadrate geeignet. Das Kriterium zur Bestimmung von $\hat{\boldsymbol{\theta}}$ ist dementsprechend das Minimum der quadrierten Residuen aller Systemantworten, bzw. das Minimum der Spur von $Z^T Z$. Dieser Ansatz wurde in Kapitel 5 mit einer Gewichtung über die Varianz der

Messwerte für die Bestimmung der Modellparameter genutzt. Die statistische Auswertung konnte dann entsprechend der auf den vorherigen Seiten aufgeführten Gleichungen erfolgen.

Die Annahme, dass die Systemantworten bei multivariaten Modellen nicht miteinander korreliert sind, ist jedoch eine starke Vereinfachung. Box und Draper [286] haben auf Basis eines Bayesschen Ansatzes ein allgemeines Kriterium hergeleitet, dass die Korrelation der Messwerte (auch im Fall von Heteroskedastizität) berücksichtigt. Ihre Herleitung führte auf ein gewichtetes, verallgemeinertes kleinste-Quadrate-Kriterium. Dabei wird neben den gewichteten quadrierten Residuen auch das gewichtete Produkt der Residuen untereinander summiert. Die Gewichtung der Quadrate der Residuen erfolgt dabei mit der zugehörigen Varianz und die Gewichtung der Produkte mit der Kovarianz. Die Berücksichtigung der Kovarianz hätte in Kapitel 5 aber sehr wahrscheinlich nicht zu signifikant anderen Schätzwerten der Modellparameter geführt. Vielmehr hätte die zusätzliche Information die genauere Bestimmung der Parameter erlaubt (d.h. kleinere Vertrauensintervalle). Prinzipiell sollte deshalb bei multivariaten Modellen die Kovarianz bei der Parameterschätzung berücksichtigt werden.

A.9 Phasengleichgewichtsberechnungen

Prädiktive Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung

Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte (vapor-liquid equilibrium, VLE) und Dampf-Flüssigkeit-Flüssigkeit-Gleichgewichte (VLLE) wurden mit der prädiktiven Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung (PSRK) berechnet. Die Grundgleichung der PSRK ist die Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung (SRK) [241]:

$$p = \frac{\tilde{R}T}{\tilde{v} - b} - \frac{a(T)}{\tilde{v}(\tilde{v} + b)}. \quad (\text{A.108})$$

Eine Zustandsgleichung beschreibt den funktionalen Zusammenhang zwischen Temperatur T , Druck p und molarem Volumen \tilde{v} . Die Mischungsregeln der Modellparameter $a(T)$ und b sind bei PSRK folgendermaßen definiert [287]:

$$\frac{a(T)}{b\tilde{R}T} = \sum_i \tilde{z}_i \frac{a_i(T)}{\tilde{R}T b_i} + \frac{\frac{g^{E,0}}{\tilde{R}T} + \sum_i \tilde{z}_i \ln \frac{b}{b_i}}{-0,64663}, \quad (\text{A.109})$$

$$b = \sum_i \tilde{z}_i b_i. \quad (\text{A.110})$$

Dabei ist \tilde{z}_i ein allgemeiner molarer Anteil einer Komponente (ohne Beurteilung des Aggregatzustands). Die Reinstoffparameter $a_i(T)$ und b_i sind entsprechend der ursprünglichen SRK [241] definiert und können über die kritischen Daten (Index c) der Reinstoffe nach Gleichungen A.111 und A.112 berechnet werden. Die folgenden Komponenten wurden hier berücksichtigt: H_2 , CO_2 , CO , H_2O , n-Alkane bis C_{40} , lineare 1-Alkene bis C_{40} , und 2-Methyl-verzweigte Alkane bis C_{40} . Der Ansatz zur Zusammenstellung der Stoffdatenbank ist auf Seite 204 und die Daten in Tabelle A.17 gegeben.

$$a_i(T) = 0,42748 \frac{\tilde{R}^2 T_{c,i}^2}{p_{c,i}} \alpha_i(T) \quad (\text{A.111})$$

$$b_i = 0,08664 \frac{\tilde{R} T_{c,i}}{p_{c,i}} \quad (\text{A.112})$$

Für die α -Funktion wird bei PSRK die Korrelation von Mathias und Copeman [288] genutzt (Gleichung A.113), die eine verlässliche Reproduktion der Reinstoffdampfdrücke in Abhängigkeit der reduzierten Temperatur ($T_{r,i} = T/T_{c,i}$) erlaubt. $c_{1,i}$, $c_{2,i}$ & $c_{3,i}$ sind stoffspezifische Parameter, die per Regression an Messdaten angepasst werden.

$$\alpha_i(T) = \left[1 + c_{1,i} \left(1 - \sqrt{T_{r,i}} \right) + c_{2,i} \left(1 - \sqrt{T_{r,i}} \right)^2 + c_{3,i} \left(1 - \sqrt{T_{r,i}} \right)^3 \right]^2 \quad (T_r < 1) \quad (\text{A.113})$$

$$\alpha_i(T) = \left[1 + c_{1,i} \left(1 - \sqrt{T_{r,i}} \right) \right]^2 \quad (T_r \geq 1)$$

Die Gibbs-Exzessenergie am Referenzzustand $g^{E,0}$ (Flüssigkeit bei atmosphärischem Druck) wird bei PSRK mit dem UNIFAC-Modell [242] berechnet. Abweichend vom originalen UNIFAC-Modell wurden in PSRK für manche Gruppen temperaturabhängige Interaktionsparameter zur Berechnung der Gruppeninteraktionsenergie implementiert. Die von Horstmann et al. [289] veröffentlichten Interaktionsparameter wurden hier genutzt.

Es ist eine bekannte Schwäche des ursprünglichen PSRK-Modells, dass asymmetrische Stoffsysteme nur unzureichend abgebildet werden können [287]. Um dieses Problem zu lösen haben Li et al. [290] einen empirischen Korrekturfaktor für die van der Waals-Parameter der Alkan-Subgruppen entwickelt, der von der Anzahl der Alkyl-Kohlenstoffatome ($n_{\text{Al-C}}$) im Molekül abhängt:

$$f(n_{\text{Al-C}}) = 1 - 0,36983n_{\text{Al-C}}^{1/2} - 1,0287n_{\text{Al-C}}^{3/4} - 1,0199n_{\text{Al-C}} + 0,41645n_{\text{Al-C}}^{5/4} - 0,05536n_{\text{Al-C}}^{3/2}. \quad (\text{A.114})$$

Der Fugazitätskoeffizient einer Komponente in einem Gemisch, der hier für die Berechnung von Phasengleichgewichten benötigt wird, wird in PSRK folgendermaßen berechnet [240]:

$$\ln \varphi_i = \ln \frac{\tilde{R}T}{p(\tilde{v} - b)} + \frac{b_i}{b} \left(\frac{p\tilde{v}}{\tilde{R}T} - 1 \right) - \left[\frac{a_i}{\tilde{R}T b_i} + \frac{1}{0,64663} \left(\ln \gamma_i + \ln \frac{b}{b_i} + \frac{b_i}{b} - 1 \right) \right] \ln \frac{\tilde{v} + b}{\tilde{v}}. \quad (\text{A.115})$$

Dabei ist γ_i der über das UNIFAC-Modell berechnete Aktivitätskoeffizient von Komponente i .

Beispielrechnungen

Um die in MATLAB implementierten Algorithmen für die Phasengleichgewichtsberechnungen zu validieren, wurden experimentelle und mittels PSRK berechnete VLE/GLE-Daten von verschiedenen Gas-Alkan-Systemen miteinander verglichen. Diese Stoffkombinationen können als repräsentativ für FT-Systeme betrachtet werden. Beispielergebnisse sind in den Abbildungen A.8 und A.9 gegeben. Das Modell kann das VLE-Verhalten von Gas-Alkan-Systemen verlässlich beschreiben und ist auch in der Lage Gaslöslichkeiten bei geringen Drücken (10 bar) zu präzisieren. Die Modellergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit bereits veröffentlichten Ergebnissen (z.B. [238, 290]). Es wurde deshalb geschlussfolgert, dass die Algorithmen in MATLAB korrekt implementiert wurden.

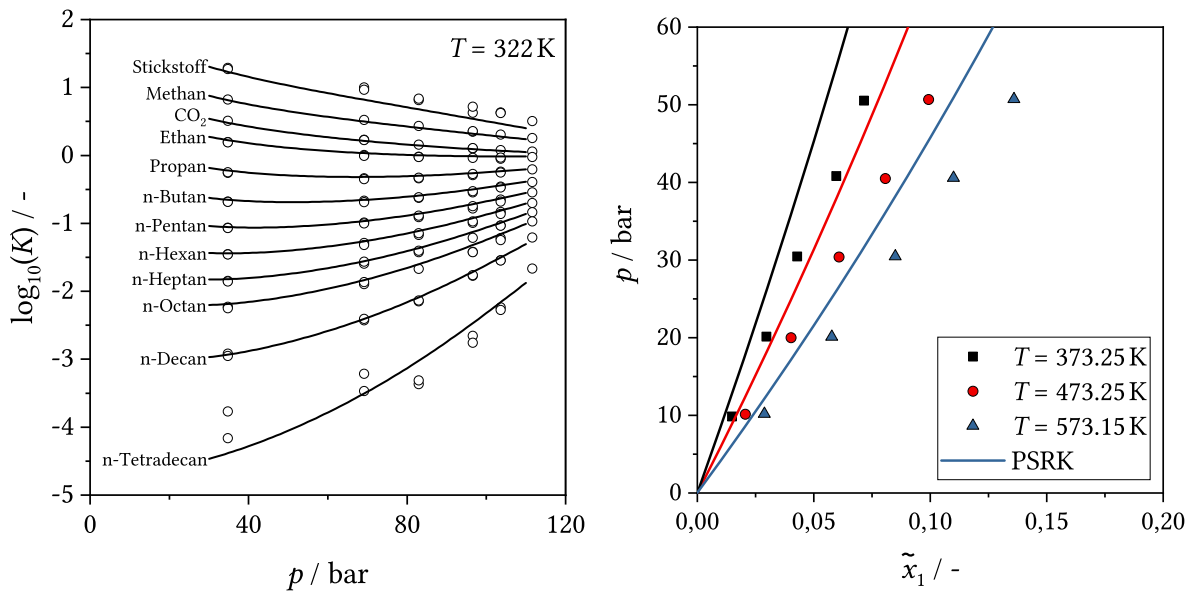


Abbildung A.8: Experimentelle [291] und mittels PSRK prädizierte Verteilungskoeffizienten (K) für ein 12-Komponenten-Gemisch (70% CO_2) bei 322 K für verschiedene Drücke (links); Experimentelle [292] und mittels PSRK prädizierte Siededrucke für H_2 (1) + n-Octacosan (2) für verschiedene Temperaturen und Drücke (rechts).

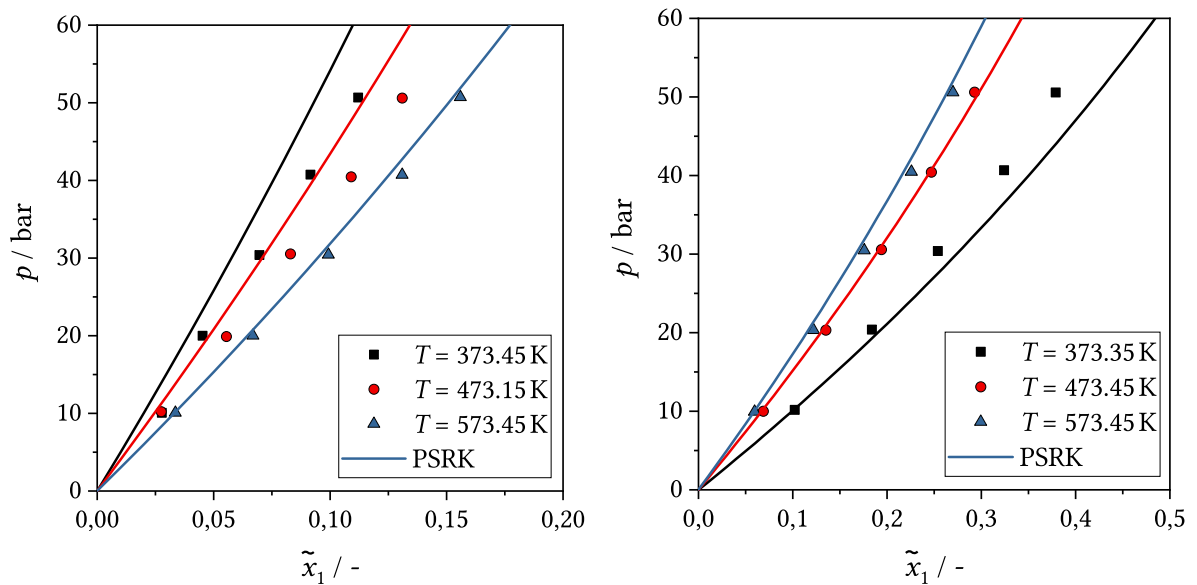


Abbildung A.9: Experimentelle [292] und mittels PSRK prädizierte Siededrucke für CO (1) + n-Octacosan (2) für verschiedene Temperaturen und Drücke (links); Experimentelle [293] und mittels PSRK prädizierte Siededrucke für CO_2 (1) + n-Octacosan (2) für verschiedene Temperaturen und Drücke (rechts).

Flash-Algorithmen

Für die Modellierung der Produktabscheidung in der Kreislaufanlage in Kapitel 7 wurde für den Heißabscheider ein zwei-Phasen-Flash (VLE) und für den Kaltabscheider ein drei-Phasen-Flash (VLLE) in MATLAB implementiert.

Zwei-Phasen-Flash (VLE)

Das Phasengleichgewicht im Heißabscheider wurde mit einem isothermen und isobaren zwei-Phasen-Flash mit der Bedingung von identischen Fugazitäten f_i ($f_i = \varphi_i p$) in der Dampf- (V) und Flüssigkeitsphase (L) berechnet. Die Lösung wurde dabei iterativ mit einem einfachen Rachford-Rice-Algorithmus [294] nach Gleichung A.116 berechnet.

$$\sum_i \frac{\tilde{z}_i(K_i - 1)}{1 + \theta(K_i - 1)} = 0 \quad (\text{A.116})$$

In jeder Iteration wurde der Gasphasenanteil θ mit $fzero^\dagger$ in MATLAB bestimmt. Dabei wurden die Verteilungskoeffizienten über die Fugazitätskoeffizienten $K_i = \tilde{y}_i/\tilde{x}_i = \varphi_i^L/\varphi_i^V$ bis zu Konvergenz ($\sum_i \|f_i^L/f_i^V - 1\| \leq 10^{-6}$) aktualisiert. Für die Initialisierung der Verteilungskoeffizienten wurde die Wilson-Gleichung angewandt:

$$K_i = \frac{p_{c,i}}{p} \exp \left[5,37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{c,i}}{T} \right) \right]. \quad (\text{A.117})$$

Drei-Phasen-Flash (VLLE)

Das Phasengleichgewicht im Kaltabscheider wurde mit einem isothermen und isobaren drei-Phasen-Flash mit der Bedingung von identischen Fugazitäten f_i in der Dampf- (V) und den beiden Flüssigkeitsphasen (L_1 und L_2 , Öl und Wasser) berechnet. Für die Lösung wurde ein verallgemeinerter Rachford-Rice-Algorithmus angewandt, der von Peng und Robinson [295] übernommen wurde. Die Verteilungskoeffizienten wurden dabei für beide Flüssigkeitsphasen auf die Dampfphase bezogen.

$$K_i^{L_1} = \frac{\tilde{y}_i}{\tilde{x}_i^{L_1}} = \frac{\varphi_i^{L_1}}{\varphi_i^V} \quad (\text{A.118})$$

$$K_i^{L_2} = \frac{\tilde{y}_i}{\tilde{x}_i^{L_2}} = \frac{\varphi_i^{L_2}}{\varphi_i^V} \quad (\text{A.119})$$

[†] Algorithmus zur Nullstellenbestimmung einer nichtlinearen Funktion

Mit einer Stoffbilanz können dann folgende Gleichungen zur Berechnung der molaren Anteile in den drei Phasen hergeleitet werden:

$$\tilde{x}_i^{L_1} = \frac{\tilde{z}_i}{K_i^{L_1} + \theta^{L_1} (1 - K_i^{L_1}) + \theta^{L_2} \left(\frac{K_i^{L_1}}{K_i^{L_2}} - K_i^{L_1} \right)}, \quad (\text{A.120})$$

$$\tilde{x}_i^{L_2} = \frac{\tilde{z}_i}{K_i^{L_2} + \theta^{L_2} (1 - K_i^{L_2}) + \theta^{L_1} \left(\frac{K_i^{L_2}}{K_i^{L_1}} - K_i^{L_2} \right)}, \quad (\text{A.121})$$

$$\tilde{y}_i = \frac{\tilde{z}_i}{1 + \theta^{L_1} \left(\frac{1}{K_i^{L_1}} - 1 \right) + \theta^{L_2} \left(\frac{1}{K_i^{L_2}} - 1 \right)}. \quad (\text{A.122})$$

θ^{L_1} und θ^{L_2} sind dabei die molaren Phasenanteile der beiden Flüssigphasen. Zur Berechnung der molaren Phasenanteile haben Peng und Robinson [295] Gleichungen A.123 und A.124 als Zielfunktionen vorgeschlagen. In MATLAB wurde *lsqnonlin*[†] zur Bestimmung genutzt. Mit diesem konnte ein stabiles Konvergenzverhalten erzielt werden, obwohl es sich eigentlich nicht um ein klassisches least-squares-Problem handelte. Algorithmen zur Bestimmung von Nullstellen (z.B. *fsolve*[‡]) lieferten für dieses Problem keine stabile Konvergenz.

$$\sum_i \tilde{x}_i^{L_1} - \sum_i \tilde{x}_i^{L_2} = 0 \quad (\text{A.123})$$

$$\sum_i \tilde{y}_i - 1 = 0 \quad (\text{A.124})$$

In jeder Iteration des Flash-Algorithmus wurden die molaren Phasenanteile und molaren Anteile entsprechend der Gleichungen A.120–A.124 berechnet. Die molaren Anteile wurden dann genutzt, um die Verteilungskoeffizienten (Gleichungen A.118 und A.119) über die Fugazitätskoeffizienten für die nächste Iteration bis zur Konvergenz ($\sum_i \left\| \frac{f_i^{L_1}}{f_i^V} - 1 \right\| + \sum_i \left\| \frac{f_i^{L_2}}{f_i^V} - 1 \right\| \leq 10^{-6}$) zu berechnen. Die Initialisierung der Verteilungskoeffizienten der Ölphase erfolgte mit der Wilson-Gleichung (Gleichung A.117). Entsprechend Peng und Robinson [295] wurden die Verteilungskoeffizienten der wässrigen Phase nach Gleichung A.125 initialisiert. Der Wert für Wasser musste jedoch davon abweichend empirisch auf 0,01 gesetzt werden, um Konvergenz zu garantieren.

$$K_i^{L_2} = 10^6 \frac{p_{c,i} T}{p T_{c,i}} \quad (\text{A.125})$$

[†]Gradientenbasierter Algorithmus für nichtlineare least-squares-Probleme

[‡]Gradientenbasierter Algorithmus zur Bestimmung von Nullstellen von nichtlinearen Gleichungssystemen

Stoffdatenbank

Die kritischen Daten ($T_{c,i}$, $p_{c,i}$) und Mathias-Copeman-Parameter ($c_{1,i}$, $c_{2,i}$, $c_{3,i}$) der Reinstoffe wurden von Horstmann et al. für H_2 , CO_2 , CO , H_2O , und Kohlenwasserstoffe bis C_8 übernommen. Stoffdaten für n-Alkane wären für höhere Kohlenwasserstoffe ebenfalls verfügbar gewesen. Die Verfügbarkeit von Daten für lineare 1-Alkene und 2-Methyl-verzweigte Alkane war jedoch sehr eingeschränkt. Um interne Konsistenz zu gewährleisten wurden die Stoffdaten von Kohlenwasserstoffen mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen deshalb mit Korrelationen von Marano und Holder [296] abgeschätzt. Mathias-Copeman-Parameter wurden per nichtlinearer Regression an Dampfdruckdaten angepasst, die über Korrelationen von Marano und Holder für den Temperaturbereich 273,15–623,15 K (oder bis $T_{c,i}$, je nachdem welcher Wert geringer war) berechnet wurden.

Es muss erwähnt werden, dass Marano und Holder [296] keine Korrelationen für 2-Methyl-verzweigte Alkane veröffentlicht haben. Es wurde der Ansatz übernommen, dass sich Stoffdaten einer homologen Reihe von Kohlenwasserstoffen nur im Modellparameter n_0 unterscheiden. Mit den verfügbaren Daten von Horstmann et al. [289] wurde deshalb n_0 für 2-Methyl-verzweigte Alkane abgeschätzt ($T_c : n_0 = 1,190$, $p_c : n_0 = -3,650$, $p_s : n_0 = 1,391$). Für interne Konsistenz wurden die azentrischen Faktoren ω_i über ihre Definition mit SRK berechnet:

$$\omega_i = -\log_{10} \left(\frac{p_{s,i}}{p_{c,i}} \right)_{T_{r,i}=0,7} - 1. \quad (\text{A.126})$$

$p_{s,i}$ ist dabei der Sättigungsdampfdruck. Die zusammengestellte Stoffdatenbank ist in Tabelle A.17 gegeben.

Tabelle A.17: Kritische Daten, azentrische Faktoren und Mathias-Copeman-Parameter der betrachteten Stoffe für Phasengleichgewichtsberechnungen

Komponente	T_c / K	p_c / bar	$\omega / -$	$c_1 / -$	$c_2 / -$	$c_3 / -$
Wasserstoff	33,2	12,97	-0,219	0,125	0,000	0,000
Kohlenmonoxid	132,9	34,75	0,049	0,557	0,000	0,000
Kohlenstoffdioxid	304,2	73,76	0,213	0,826	0,168	-1,704
Wasserstoff	647,3	220,48	0,342	1,078	-0,583	0,546
Methan	190,6	46,00	0,008	0,493	0,000	0,000
Ethan	305,4	48,84	0,100	0,686	-0,425	0,725
Propan	370,0	42,46	0,152	0,751	-0,319	0,596
n-Butan	425,2	38,00	0,201	0,842	-0,464	0,846
n-Pentan	469,7	33,69	0,252	0,930	-0,579	1,138
n-Hexan	507,4	30,14	0,298	0,933	0,000	0,000
n-Heptan	540,3	27,34	0,346	1,003	0,000	0,000
n-Octan	568,8	24,95	0,385	0,998	0,580	-1,208
n-Nonan	594,7	22,90	0,449	1,205	-0,472	0,862
n-Decan	618,0	21,12	0,493	1,269	-0,490	0,913

Komponente	T_c / K	p_c / bar	ω / -	c_1 / -	c_2 / -	c_3 / -
n-Undecan	639,1	19,56	0,535	1,328	-0,496	0,951
n-Dodecan	658,5	18,19	0,576	1,382	-0,485	0,963
n-Tridecan	676,3	16,97	0,614	1,433	-0,471	0,976
n-Tetradecan	692,7	15,88	0,652	1,482	-0,461	0,997
n-Pentadecan	707,9	14,90	0,689	1,530	-0,455	1,025
n-Hexadecan	722,0	14,01	0,725	1,577	-0,453	1,059
n-Heptadecan	735,2	13,21	0,761	1,624	-0,454	1,097
n-Octadecan	747,5	12,48	0,796	1,670	-0,458	1,137
n-Nonadecan	759,1	11,81	0,831	1,716	-0,464	1,179
n-Eicosan	769,9	11,20	0,866	1,761	-0,471	1,221
n-Heneicosan	780,1	10,64	0,901	1,806	-0,480	1,263
n-Docosan	789,7	10,12	0,935	1,851	-0,490	1,304
n-Tricosan	798,7	9,64	0,969	1,895	-0,500	1,345
n-Tetracosan	807,3	9,20	1,003	1,939	-0,512	1,385
n-Pentacosan	815,4	8,78	1,037	1,983	-0,524	1,425
n-Hexacosan	823,1	8,40	1,071	2,026	-0,536	1,463
n-Heptacosan	830,3	8,04	1,105	2,070	-0,553	1,506
n-Octacosan	837,3	7,70	1,139	2,113	-0,564	1,538
n-Nonacosan	843,8	7,39	1,173	2,155	-0,575	1,571
n-Triacontan	850,1	7,10	1,219	2,260	-0,963	2,156
n-Hentriacontan	856,1	6,82	1,253	2,303	-0,988	2,217
n-Dotriacontan	861,8	6,56	1,285	2,350	-1,061	2,367
n-Tritriacontan	867,2	6,31	1,321	2,401	-1,133	2,479
n-Tetratriacontan	872,4	6,08	1,347	2,434	-1,164	2,624
n-Pentatriacontan	877,3	5,86	1,391	2,491	-1,196	2,647
n-Hexatriacontan	882,1	5,65	1,410	2,515	-1,235	2,788
n-Heptatriacontan	886,6	5,46	1,447	2,567	-1,301	2,864
n-Octatriacontan	890,9	5,27	1,491	2,625	-1,344	2,877
n-Nonatriacontan	895,1	5,10	1,523	2,662	-1,359	2,977
n-Tetracontan	899,1	4,93	1,569	2,734	-1,487	3,016
Ethen	282,4	50,42	0,085	0,613	0,000	0,000
Propen	365,0	46,20	0,139	0,709	-0,104	0,150
1-Buten	419,6	40,23	0,178	0,768	-0,246	0,985
1-Penten	464,7	35,26	0,240	0,855	0,014	-0,374
1-Hexen	504,0	32,06	0,284	0,913	0,000	0,000
1-Hepten	537,2	28,37	0,330	1,046	-0,609	1,276
1-Octen	566,6	26,24	0,375	1,084	-0,370	0,785
1-Nonen	592,6	24,06	0,444	1,230	-0,746	1,337
1-Decen	616,1	22,13	0,489	1,289	-0,711	1,274
1-Undecen	637,4	20,45	0,532	1,350	-0,719	1,305
1-Dodecen	656,9	18,97	0,573	1,403	-0,692	1,282
1-Tridecen	674,8	17,67	0,612	1,452	-0,657	1,252

Komponente	T_c / K	p_c / bar	ω / -	c_1 / -	c_2 / -	c_3 / -
1-Tetradecen	691,4	16,50	0,650	1,500	-0,628	1,238
1-Pentadecen	706,7	15,46	0,687	1,546	-0,606	1,237
1-Hexadecen	720,9	14,52	0,723	1,592	-0,590	1,247
1-Heptadecen	734,1	13,67	0,759	1,638	-0,579	1,265
1-Octadecen	746,5	12,90	0,795	1,683	-0,573	1,288
1-Nonadecen	758,1	12,20	0,829	1,727	-0,570	1,316
1-Eicosen	769,0	11,55	0,864	1,771	-0,570	1,346
1-Heneicosen	779,2	10,96	0,899	1,815	-0,572	1,378
1-Docosen	788,9	10,42	0,933	1,859	-0,576	1,411
1-Tricosen	798,0	9,92	0,967	1,903	-0,581	1,444
1-Tetracosen	806,6	9,45	1,001	1,946	-0,588	1,478
1-Pentacosen	814,7	9,02	1,035	1,989	-0,596	1,511
1-Hexacosen	822,4	8,62	1,069	2,032	-0,604	1,544
1-Heptacosen	829,8	8,25	1,103	2,075	-0,616	1,580
1-Octacosen	836,7	7,90	1,137	2,119	-0,633	1,623
1-Nonacosen	843,3	7,57	1,171	2,162	-0,647	1,660
1-Triaconten	849,6	7,27	1,217	2,265	-1,025	2,223
1-Hentriaconten	855,6	6,98	1,251	2,312	-1,075	2,325
1-Dotriaconten	861,3	6,71	1,279	2,350	-1,127	2,491
1-Tritriaconten	866,7	6,45	1,311	2,393	-1,175	2,603
1-Tetratriaconten	871,9	6,21	1,346	2,440	-1,220	2,672
1-Pentatriaconten	876,9	5,99	1,381	2,486	-1,260	2,760
1-Hexatriaconten	881,7	5,77	1,416	2,537	-1,330	2,806
1-Heptatriaconten	886,2	5,57	1,440	2,569	-1,369	2,924
1-Octatriaconten	890,6	5,38	1,478	2,613	-1,383	3,007
1-Nonatriaconten	894,7	5,20	1,512	2,659	-1,432	3,044
1-Tetraconten	898,7	5,02	1,559	2,723	-1,503	3,119
iso-Butan	408,8	36,40	0,175	0,752	-0,040	0,186
iso-Pentan	460,4	33,80	0,229	0,888	-0,505	0,943
iso-Hexan	497,7	30,40	0,281	0,959	-0,453	0,858
iso-Heptan	530,4	27,40	0,326	1,021	-0,442	0,965
iso-Octan	559,7	25,00	0,378	1,096	-0,422	0,837
iso-Nonan	587,4	22,85	0,431	1,127	-0,003	-0,032
iso-Decan	611,4	21,08	0,475	1,188	0,008	-0,028
iso-Undecan	633,1	19,53	0,518	1,257	-0,095	0,228
iso-Dodecan	653,0	18,16	0,559	1,327	-0,212	0,502
iso-Tridecan	671,2	16,94	0,599	1,388	-0,282	0,675
iso-Tetradecan	688,0	15,85	0,637	1,442	-0,302	0,750
iso-Pentadecan	703,5	14,87	0,675	1,496	-0,339	0,855
iso-Hexadecan	718,0	13,99	0,711	1,544	-0,333	0,881
iso-Heptadecan	731,4	13,19	0,747	1,592	-0,346	0,940
iso-Octadecan	744,0	12,46	0,783	1,639	-0,351	0,981

Komponente	T_c / K	p_c / bar	ω / -	c_1 / -	c_2 / -	c_3 / -
iso-Nonadecan	755,7	11,80	0,818	1,687	-0,373	1,051
iso-Eicosan	766,8	11,19	0,853	1,733	-0,385	1,100
iso-Heneicosan	777,1	10,63	0,888	1,779	-0,400	1,151
iso-Docosan	786,9	10,11	0,922	1,826	-0,420	1,209
iso-Tricosan	796,1	9,63	0,957	1,870	-0,431	1,252
iso-Tetracosan	804,8	9,19	0,991	1,915	-0,444	1,293
iso-Pentacosan	813,1	8,77	1,025	1,959	-0,462	1,342
iso-Hexacosan	820,9	8,39	1,058	2,000	-0,457	1,354
iso-Heptacosan	828,2	8,03	1,091	2,038	-0,441	1,358
iso-Octacosan	835,3	7,70	1,125	2,083	-0,466	1,414
iso-Nonacosan	841,9	7,38	1,164	2,156	-0,672	1,746
iso-Triacontan	848,3	7,09	1,201	2,214	-0,788	1,943
iso-Hentriacontan	854,4	6,81	1,235	2,259	-0,814	1,997
iso-Dotriacontan	860,1	6,55	1,276	2,324	-0,923	2,093
iso-Tritriacontan	865,6	6,31	1,301	2,354	-0,952	2,236
iso-Tetratriacontan	870,9	6,07	1,330	2,380	-0,884	2,156
iso-Pentatriacontan	875,9	5,86	1,366	2,442	-1,047	2,443
iso-Hexatriacontan	880,7	5,65	1,397	2,483	-1,091	2,532
iso-Heptatriacontan	885,3	5,45	1,438	2,540	-1,154	2,607
iso-Octatriacontan	889,7	5,27	1,475	2,589	-1,201	2,666
iso-Nonatriacontan	893,9	5,09	1,503	2,626	-1,250	2,775
iso-Tetracontan	897,9	4,92	1,557	2,697	-1,310	2,812