Untersuchung der Herstellung von erneuerbarem Flugbenzin über die Power-to-X Route

Zur Erlangung des akademischen Grades einer

DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

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

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Dorela Dhamo

aus Tirana, Albanien

Tag der mündlichen Prüfung: 14. September 2026
Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Roland Dittmeyer
Zweitgutachter: TT-Prof. Dr. Moritz Wolf

Danksagung

Der Weg zu dieser Dissertation war geprägt von fachlichen Herausforderungen, intensiven Arbeitsphasen und persönlichen Lernprozessen. Ohne die Unterstützung vieler Menschen wäre dieser Weg nicht möglich gewesen.

Mein besonderer Dank gilt meinem betreuenden Professor, Prof. Dr.-Ing. habil. Roland Dittmeyer, sowie meinem Gruppenleiter, Dr.-Ing. Michael Rubin, für die fachliche Begleitung, wertvolle Diskussionen und das Vertrauen, das mir sowohl wissenschaftlich als auch persönlich viel gegeben hat. Ein Dank gilt auch meinen Kooperationspartnern für ihre praxisnahen Impulse und fachliche Unterstützung.

Ich danke meinen Kolleginnen und Kollegen am Institut für Mikroverfahrenstechnik für die motivierende Arbeitsatmosphäre, den Austausch und die vielen gemeinsamen Momente. Besonders dankbar bin ich Melis, Mohanna, Laura, Sara, Barbara, Timo, Philipp, Paul, Anselm und Till für ihre Freundschaft, die mir Licht und Motivation während der gesamten Promotionszeit geschenkt hat.

Ich danke von Herzen meinen Eltern und meiner Schwester für ihren unerschütterlichen Rückhalt, ihre Geduld und das Vertrauen, das sie mir während der gesamten Promotionszeit geschenkt haben. Mein herzlichster Dank gilt meiner besseren Hälfte, der mich bedingungslos durch Höhen und Tiefen begleitet hat.

Abschließend danke ich allen, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben.

Abstract

Anthropogenic climate change and its consequences, including increasingly frequent and severe extreme weather events, necessitate both short-term and long-term transformational strategies. In this context, there is an urgent need to decarbonize the transport sector and gradually replace CO_2-intensive fossil fuels. While electrification has emerged as a promising decarbonization pathway for road transport, aviation remains a particular challenge due to its high energy density requirements.

CO_2-neutral synthetic fuels offer the advantage that their physicochemical properties largely resemble those of conventional fossil fuels, allowing integration into existing propulsion and infrastructure systems with minimal modifications. An additional challenge arises in supplying fuel to remote regions, where limited transport infrastructure may require aerial delivery. Decentralized fuel production from locally available resources provides such regions with the opportunity to meet at least part of their energy demand autonomously. Since small aircraft with piston engines are predominantly used in these areas, this work focuses on the development of a process route for the production of high-octane synthetic aviation gasoline from atmospheric CO_2 and renewable electricity via Power-to-Liquid processes.

Branched hydrocarbons, particularly alkylates, exhibit high octane numbers and are therefore a key component of conventional aviation gasoline. In this context, the present work proposes the following production route: CO_2 captured from air via Direct Air Capture (DAC) serves as the carbon source. Using a Co-electrolyzer, CO_2 and water are converted into syngas. In the subsequent step, short-chain, partially unsaturated hydrocarbons (target product: butenes) are produced via high-temperature Fischer-Tropsch (HTFT) synthesis. These short-chain unsaturated hydrocarbons are easier to further process. Following HTFT, a skeletal isomerization step generates branched hydrocarbons, which are subsequently converted into isooctanes in an alkylation step. Finally, a hydrogenation step saturates the branched

unsaturated hydrocarbons, and the aviation gasoline product spectrum is distilled, targeting isooctane as the main product.

This work encompasses experimental investigations of HTFT synthesis and skeletal isomerization, as well as an evaluation of the overall process chain and its potential scale-up. For the experimental studies, a laboratory-scale facility (maximum product yield: 100 mL/day) was employed, in which process steps could be operated both independently and in a coupled manner. Both reactions were conducted in annular gap reactors. After HTFT synthesis, waxy and liquid products were separated in two stages. The gas phase was either directly analyzed or fed into the skeletal isomerization reactor and then analyzed. Product analysis was carried out using gas chromatography. Operational parameters such as temperature, pressure, space velocity, and feed composition were systematically varied to optimize both reactions, using commercial catalysts.

HTFT Synthesis

For HTFT synthesis, a commercial iron-based catalyst (particle size 100–200 µm) was used. Experiments were conducted using two approaches: first, the parameter space was explored via statistical experimental design to obtain maximum process information with minimal effort; subsequently, systematic experiments were carried out by varying one parameter while keeping the others constant. The experiments revealed that a H_2/CO ratio of 1.7 led to catalyst deactivation, and a ratio of 2 was identified as optimal for the reactor-catalyst system. High space velocities ($WHSV$) increased the selectivity towards C_3–C_5 olefins but reduced overall conversions, necessitating a recycle unit. Therefore, WHSV selection must consider the efficiency of the entire process chain. The operating optimum within the investigated parameter range was 300 °C, 20 bar, H_2/CO = 2, and high $WHSV$ (13,9 h^{-1}).

Skeletal Isomerization

A commercial ferrierite catalyst (particle size 100–200 µm) was used for skeletal isomerization. Decoupled optimization was performed with a gas mixture of 1 % 1-butene in N_2, following a systematic factorial experimental design where one parameter was varied while others were held constant. High temperatures increased isobutene selectivity, but the facility could not operate above 400 °C; therefore, 400 °C was chosen as the optimum under the given constraints. Increasing the pressure from 1 bar to 5 bar raised isobutene selectivity but also increased side-product formation, which blocked catalyst

pores and caused deactivation, making stable operation at 5 bar impossible. The optimum within the investigated parameter range was 400 °C, 1 bar, and low $WHSV$ (0,25 h^{-1} - without considering N_2 dilution).

Coupled Operation

The gaseous product phase from HTFT synthesis, together with unconverted feed, was fed into the skeletal isomerization reactor. A major challenge in coupled operation is the impact of HTFT side-products on the ferrierite catalyst. Coupled experiments were conducted at two skeletal isomerization temperatures and two N_2 dilution levels. At 300 °C, isobutene selectivity declined over time, while at 400 °C and both dilution levels, stable operation for approximately 67 h was achieved.

Kinetic Modeling

Both reactions were modeled using kinetic models implemented in Matlab®. Assumptions were made to simplify the system. Kinetic parameters were fitted based on experimental data, with target variables being the molar flows up to C_5. Neither product distribution over time nor catalyst deactivation could be fully captured. While the HTFT model qualitatively reproduced product distribution, it did not fully match experimental selectivities, indicating limitations of both the model and the experimental dataset for precise quantitative predictions. The skeletal isomerization model accounts only for isobutene formation and neglects side-products. Overall, the main product distribution was reasonably described, but model extensions are required to explicitly capture side-products under time-dependent catalyst deactivation.

Using experimental data for HTFT synthesis and skeletal isomerization, along with literature data for other process steps, a simplified mass balance of the full process chain was developed. Product recycle was not included. Assuming C_5–C_{10} hydrocarbons as the gasoline fraction, the target product stream is approximately 12 kg h^{-1} for a CO_2 feed of 81 kg h^{-1}. Scaling up HTFT synthesis poses additional challenges due to its exothermic nature and high operating temperatures. A preliminary reactor scale-up concept was developed to guide future design efforts.

This work contributes to decentralized production of synthetic aviation gasoline via the Power-to-Liquid route and highlights further development needs. Optimization of the iron-based catalyst is necessary to achieve higher olefin content at lower H_2/CO ratios. Additionally, the impact of HTFT side-products

on the ferrierite catalyst under coupled operation requires further study. Long-term experiments will provide insights into potential productivity decline over time. Finally, extending the kinetic models is essential for more accurate and reliable process descriptions.

Kurzzusammenfassung

Der anthropogene Klimawandel und seine Auswirkungen in Form zunehmend häufiger und intensiver auftretender Extremwetterereignisse machen sowohl kurzfristige als auch langfristige Transformationsstrategien erforderlich. Im Zuge dieses globalen Wandels besteht ein dringender Handlungsbedarf, den Transportsektor nachhaltig zu gestalten und CO_2-intensive fossile Energieträger schrittweise zu ersetzen. Während sich für den Straßenverkehr die Elektrifizierung als eine vielversprechende Dekarbonisierungsoption etabliert hat, stellt der Luftverkehr aufgrund seiner hohen Anforderungen an Energiedichte weiterhin eine besondere Herausforderung dar.

CO_2-neutrale synthetische Kraftstoffe bieten in diesem Kontext den Vorteil, dass ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften denen konventioneller fossiler Kraftstoffe weitgehend entsprechen und sie daher ohne wesentliche Anpassungen in bestehende Antriebs- und Infrastruktursysteme integriert werden können. Eine zusätzliche Herausforderung ergibt sich bei der Kraftstoffversorgung abgelegener Regionen, in denen aufgrund fehlender Straßeninfrastruktur und eingeschränkter Transportwege Kraftstoffe teilweise per Flugzeug bereitgestellt werden müssen. Die dezentrale Herstellung von Kraftstoffen aus lokal verfügbaren Ressourcen eröffnet diesen Regionen die Möglichkeit, ihren Energiebedarf zumindest teilweise autonom zu decken. Da in solchen Gebieten überwiegend kleine Luftfahrzeuge mit Hubkolbenmotoren eingesetzt werden, liegt der Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Entwicklung einer Prozessroute zur Herstellung synthetischen Flugbenzins mit hoher Oktanzahl aus CO_2 aus der Umgebungsluft und erneuerbarer elektrischer Energie mittels Power-to-Liquid-Prozessen.

Verzweigte Moleküle, besonders Alkylate, weisen eine hohe Oktanzahl auf und sind somit ein wichtiger Bestandteil von fossilem Flugbenzin. Im Hinblick auf Alkylate wird in der vorliegenden Arbeit die folgende Herstellungsroute vorgeschlagen. Als Kohlenstoffquelle dient das CO_2 aus der Luft, das mittels der Direct Air Capture Technologie gewonnen wird. Über einen Co-Elektrolyseur

entsteht aus CO_2 und Wasser Synthesegas. In dem nächsten Prozessschritt werden aus Synthesegas kurzkettige, zum Teil ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Zielprodukt Buten) über die sogenannte Hochtemperatur-Fischer-Tropsch (HTFT) Synthese gebildet. Kurzkettige, ungesättigte Kohlenwasserstoffe lassen sich leichter weiterverarbeiten. Nach der HTFT-Synthese erfolgt ein Skelettisomerisierungsschritt, in dem verzweigte Kohlenwasserstoffe entstehen, die anschließend in einem Alkylierungsschritt Isookten bilden. Durch einen Hydrierungsschritt werden die ungesättigten verzweigten Kohlenwasserstoffe abgesättigt. Zum Schluss wird das Flugbenzinproduktspektrum mit Isooktan als Zielprodukt destilliert.

Diese Arbeit umfasst experimentelle Untersuchungen der HTFT-Synthese und der Skelettisomerisierungsreaktion, sowie eine Abschätzung der gesamten Prozesskette und deren Hochskalierung. Für die experimentelle Untersuchung wurde eine Laboranlage (Produktmenge max. 100 ml pro Tag) verwendet, in der die Prozessschritte sowohl voneinander getrennt als auch gekoppelt betrieben werden konnten. Beide Reaktionen fanden jeweils in einem Ringspaltreaktor statt. Nach der HTFT-Synthese wurden die wachsförmigen und flüssigen Produkte in zwei Stufen getrennt. Die Gasphase wurde entweder direkt zur Analytik oder in den Skelettisomerisierungsreaktor geleitet und im Anschluss zur Analytik. Für die Produktanalyse wurden Gaschromatographen verwendet. Beide Reaktionen wurden anhand der Variation der Betriebsparameter wie Temperatur, Druck, massenbezogene Raumgeschwindigkeit und Eduktzusammensetzung optimiert. Dafür wurde ein kommerzieller Katalysator verwendet.

HTFT-Synthese
Für die HTFT-Synthese wurde ein kommerzieller eisenbasierter Katalysator (Partikelgröße 100 µm bis 200 µm) verwendet. Die Experimente wurden mit zwei Methoden geplant und durchgeführt. Zuerst wurde der Parameterraum mittels statistischer Versuchsplanung untersucht, um mit möglichst wenig Aufwand, möglichst viel über den Prozess zu erfahren. Im Anschluss daran wurden Experimente systematisch geplant und durchgeführt, indem ein Parameter variiert wurde, während die anderen Parameter konstant gehalten wurden. Die Versuche zeigten, dass ein H_2/CO Verhältnis von 1,7 zur Deaktivierung des Katalysators führt. Deswegen wurde ein H_2/CO Verhältnis von 2 als Optimum für das Reaktor-Katalysator-System betrachtet. Hohe $WHSV$ führten zwar zu höherer Selektivität von C_3-C_5 Olefinen aber auch zu geringeren Umsätzen, was eine Recycling-Einheit erfordern würde. Somit muss bei der Auswahl der $WHSV$ die gesamte Prozesskette und die Gesamteffizienz

betrachtet werden. Das Betriebsoptimum in den untersuchten Parameterintervallen für das gegebene System war 300 °C, 20 bar_g, H_2/CO = 2 und hohe $WHSV$ (13,9 h^{-1}).

Skelettisomerisierungsreaktion
Für die Skelettisomerisierungsreaktion wurde ein kommerzieller Ferrieritkatalysator (Partikelgröße 100 µm bis 200 µm) verwendet. Die entkoppelte Optimierung wurde mit einer Gasmischung von 1 % 1-Buten in N_2 durchgeführt. Die Versuche wurden nach einem systematischen faktoriellen Versuchsplan durchgeführt, um Effekte der einzelnen Betriebsparameter zu bestimmen, bei dem immer ein Parameter variiert wurde, während die restlichen konstant gehalten wurden. Die Versuche zeigten, dass hohe Temperaturen zu höherer Isobutenselektivität führten. Leider waren Temperaturen höher als 400 °C in der Anlage nicht möglich. Daher wurde eine Temperatur von 400 °C als Optimum unter den gegebenen Randbedingungen betrachtet. Eine Druckerhöhung von 1 bar auf 5 bar führte zwar zu höherer Isobutenselektivität aber auch zu höherem Nebenproduktenanteil, die wiederum die Poren des Katalysators blockierten und zur Katalysatordeaktivierung führten. Somit war ein stabiler Betrieb bei 5 bar nicht möglich. Das Betriebsoptimum in den untersuchten Parameterintervallen für das gegebene System war 400 °C, 1 bar und niedrige $WHSV$ (0,25 h^{-1}).

Kopplung
Die gasförmige Produktphase der HTFT-Synthese zusammen mit den nicht umgesetzten Produkten wurde in den Skelettisomerisierungsreaktor weitergeleitet. Die Herausforderung bei einem gekoppelten Betrieb ist der Einfluss der Nebenprodukte der HTFT-Synthese auf den Ferrieritkatalysator. Die Kopplung wurde aus diesem Grund bei zwei unterschiedlichen Betriebstemperaturen der Skelettisomerisierungsreaktion und zwei unterschiedlichen N_2 Verdünnungsgraden untersucht. Bei 300 °C nahm die Isobutenselektivität mit der Zeit ab und bei 400 °C und beiden Verdünnungsgraden konnten beide Reaktionen gekoppelt für ca. 67 h stabil betrieben werden.

Des Weiteren wurden beide Reaktionen jeweils mit einem kinetischen Modell in Matlab® beschrieben. Dafür wurden nach empirischer Überprüfung Annahmen getroffen, um das System zu vereinfachen. Beide kinetischen Modelle wurden in Matlab® implementiert. Anhand der verfügbaren experimentellen Daten wurden die kinetischen Parameter gefittet. Die Zielgrößen dabei waren die Stoffströme bis C_5. Weder die Produktverteilung über die Betriebszeit

noch die Katalysatordeaktivierung konnten mit dem Modell beschrieben werden. Obwohl das für die HTFT Synthese verwendete Modell die qualitative Verteilung der Reaktionsprodukte zufriedenstellend abbildet, konnten die experimentell bestimmten Selektivitäten nicht vollständig reproduziert werden. Die verbleibenden Diskrepanzen deuten darauf hin, dass sowohl das gewählte kinetische Modell als auch die zugrunde liegenden experimentellen Daten für das Parameterfitting nur eingeschränkt geeignet sind, um eine präzise quantitative Beschreibung der Produktverteilung zu ermöglichen. Das kinetische Modell für die Skelettisomerisierungsreaktion beschreibt nur die Bildung von Isobuten und vernachlässigt die Nebenprodukte, die daraus entstehen. Trotz der insgesamt zufriedenstellenden Abbildung der Hauptproduktverteilung besteht weiterhin Bedarf an einer Erweiterung des Modells, um Nebenprodukte bei einer zeitabhängigen Katalysatordeaktivierung explizit zu erfassen.

Anschließend wurde anhand der experimentellen Daten für die HTFT-Synthese und Skelettisomerisierungsreaktion, sowie anhand von Daten aus der Literatur für die restlichen Prozessschritte eine vereinfachte Massenbilanz der Gesamtkette erstellt. Dabei wurden keine Produktrückführungsmodelle betrachtet. Werden die C_5-C_{10} Kohlenwasserstoffe als Benzinfraktion angenommen, beträgt der Massenstrom des Zielprodukts ca. 12 kg h^{-1} bei einem CO_2 Feed von ca. 81 kg h^{-1}. Eine andere Herausforderung in der technischen Umsetzung stellt die Hochskalierung der HTFT-Synthese aufgrund ihrer exothermen Natur und der hohen Betriebstemperatur dar. Zum Schluss wurde ein Konzept zur Skalierung des Reaktors entworfen, das als Basis für zukünftige Auslegungen dienen soll.

Diese Arbeit stellt einen weiteren Baustein in der dezentralen Herstellung von synthetischem Flugbenzin über die Power-to-Liquid Route dar und hebt weitere Entwicklungsaspekte hervor. Eine Optimierung des eisenbasierten Katalysators ist notwendig, um mit noch geringeren H_2/CO Verhältnissen noch höheren Olefinanteile erreichen zu können. Des Weiteren ist eine detaillierte Untersuchung des Einflusses der Nebenprodukte aus der HTFT-Synthese auf den Ferrieritkatalysator im gekoppelten Betrieb erforderlich, um den Effekt besser verstehen zu können. Langzeitversuche im gekoppelten Betrieb sollen bessere Aussagen über die potenzielle Produktivitätsabnahme über die Zeit ermöglichen. Als Letztes sollen die kinetischen Modelle erweitert werden, um die Prozesse genauer und zuverlässiger beschreiben zu können.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung . . . . . **i**

Abstract . . . . . **iii**

Kurzzusammenfassung . . . . . **vii**

Abbildungsverzeichnis . . . . . **xv**

Tabellenverzeichnis . . . . . **xxi**

1. Einleitung **1**
1.1. Ziel und Aufbau dieser Arbeit 4

2. Theoretischer Hintergrund **7**
2.1. Flugbenzin 7
2.2. Stand der Technik in Power-to-Liquid Prozessen hinsichtlich Flugbenzin 9
2.3. Fischer-Tropsch Synthese 14
2.3.1. Reaktionsmechanismus 16
2.3.2. Katalysatoren 18
2.3.3. Einfluss der Betriebsparameter auf die Aktivität und Produktverteilung 20
2.3.4. Reaktor 21
2.3.5. Modellierung der Produktverteilung 23
2.4. Skelettisomerisierung 27
2.4.1. Katalysatoren 28
2.4.2. Reaktionsmechanismen 30
2.4.3. Einfluss der Betriebsparamereter auf die Aktivität und Produktverteilung 32
2.4.4. Modellierung der Produktverteilung 33

3. Materialien und Methoden **37**
3.1. Katalysator 37
3.2. Versuchsanlage 38
3.2.1. Reaktoraufbau 40
3.2.2. Analytik 41
3.3. Auswertung der Ergebnisse 43

4. Untersuchung der Hochtemperatur Fischer-Tropsch-Synthese . . . **47**
4.1. Untersuchung der Transportlimitierungen im Reaktor 47
4.2. Versuchsvorbereitung 48
4.3. Statistische Versuchsplanung 49
4.3.1. Versuchsplan 52
4.3.2. Ergebnisse 53
4.4. Systematische Versuchsplanung 57
4.4.1. Versuchsplan 57
4.4.2. Ergebnisse 58

5. Untersuchung des Skelettisomerisierungsschrittes **67**
5.1. Versuchsvorbereitung 67
5.2. Thermodynamisches Gleichgewicht 67
5.3. Versuchsplan 68
5.4. Ergebnisse 69

6. Kopplung der Hochtemperatur Fischer-Tropsch-Synthese und Skelettisomerisierung **77**
6.1. Versuchsplan 78
6.2. Ergebnisse 79

7. Kinetische Modellierung **89**
7.1. Beschreibung der Produktverteilung anhand des ASF Modells 90
7.2. Modellannahmen und Reaktormodell 93
7.3. Kinetische Modellierung der HTFT-Synthese 95
7.3.1. Ergebnisse 96
7.4. Kinetische Modellierung der Skelettisomerisierung 100
7.4.1. Ergebnisse 101
7.5. Abbildung der Kopplung mit den angepassten kinetischen Modellen 103

8. Konzeptüberprüfung und Überlegungen zur technischen Umsetzung 107
8.1. Überprüfung der gesamten Prozessroute 107
8.2. Technische Umsetzung 113
8.2.1. Wichtige Aspekte des Reaktordesigns auf der Reaktionsseite 113
8.2.2. Wichtige Aspekte des Reaktordesigns auf der Kühlungsseite 117

9. Zusammenfassende Bewertung und Ausblick 121
9.1. Ausblick 126

A. Anhang 129
A.1. Anlagenfießbild 129
A.2. Temperaturverlauf im HTFT-Reaktor 131
A.3. Chromatogrammauswertung 132
A.4. Berechnung der Transportlimitierungen 137
A.5. Auswertung der Experimente mit der statistischen Versuchsplanungsmethode 140
A.6. Berechnung des Gleichgewichts für die Skelettisomerisierungsreaktion 142
A.7. Ergebnisse der ASF Modellierung 143
A.8. Berechnungen zur Reaktorauslegung 145

Literatur 149

Abbildungsverzeichnis

1.1. Vorgeschlagene Power-to-Liquid Prozesskette für die dezentrale Herstellung von Flugbenzin aus CO_2 aus der Luft und erneuerbarer elektrischer Energie, bestehend aus einer Direct Air Capture Einheit für die CO_2 Gewinnung, der Co-Elektrolyse für die Synthesegasherstellung, der Hochtemperatur-Fischer-Tropsch Synthese für die Herstellung von Kohlenwasserstoffketten und weitere Aufarbeitungsschritten. 5

2.1. Vereinfachtes Schema der Power-to-Liquid (PtL) Route bestehend aus der Synthesegasherstellung, Fischer-Tropsch-Synthese und der Produktaufbereitung, die mehrere Prozessschritte beinhalten kann. 12
2.2. Verschiedene Mechanismen für den Kettenstart und Kettenwachstum der FTS: a) Carbid-Mechanismus, b) Enol-Mechanismus und c) CO-Insertions-Mechanismus. Die Abbildung wurde basierend auf den im Text erwähnten Quellen erstellt. 17
2.3. Unterschiedliche Wirbelschichtreaktoren eingesetzt für die FTS: a) zirkulierende Wirbelschicht (engl. circulating fluidised bed (CFB)), b) fixed fluidised bed (FFB)) und c) Slurry Blasensäulenreaktor. Bild stammt aus [46]. 22
2.4. Mikrostrukturierter Reaktor der Firma INERATEC. Das Bild stammt aus der Pressemitteilung [96]. Die Platten mit den Mikrokanalstrukturen sind übereinander geschweißt. Der Katalysator befindet sich als pulverförmiges Festbett in den reaktionsseitigen Kanalstrukturen. Die Reaktionswäre wird mittels Verdampfungskühlung abgeführt. 23
2.5. Produktverteilung als Massenanteil nach der idealen ASF Verteilung, abhängig von der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α, basierend auf [101]. 25
2.6. Aufbau der Ferrieritsstruktur bestehend aus 10-MR Kanälen (Hauptkanäle), in denen die Reaktion stattfindet, und aus 8-MR Kanälen (Nebenkanälen), die das Entweichen der Nebenprodukte ermöglichen. 30

2.7. Schematische Darstellung der Reaktionsmechanismen der Isomerisierungsreaktion: a) monomolekularer Mechanismus und b) bimolekularer Mechanismus, basierend auf [101]. 31

3.1. Vereinfachte Skizze der Versuchsanlage. Das Synthesegas und Stickstoff werden durch Massendurchflussregler dosiert, in einem Rohr gemischt und vorgeheizt. Im Anschluss daran werden sie in den HTFT Reaktor, in dem die Synthese stattfindet, geleitet. Die Produkte daraus werden durch zwei unterschiedlich temperierte Abscheider in drei Phasen (gasförmig, flüssig und fest) getrennt. Die Gasphase wird in den Isomerisierungsreaktor, in dem die Isomerisierung der kurzkettigen Kohlenwasserstoffen stattfindet, geleitet. Anschließend wird die Gasphase mit einem Gaschromatographen analysiert. 39
3.2. Vereinfachte Skizze des Spaltreaktors. Die rote Zone entspricht der katalysatorbefüllten Reaktionszone. Der Rest des Reaktors wird mit Inertmaterial SiC befüllt. Die drei Aluminiumblöcke um das Reaktorrohr sorgen für eine bessere Wärmeverteilung. 41

4.1. Schematische Darstellung des Versuchsraums mittels statistischer Versuchsplanung. Die Einflussfaktoren wurden auf die Achsen aufgetragen. In der Mitte des Würfels ist der Referenzpunkt (Zentrumspunkt) zu sehen. Jeder Eckpunkt entspricht einem Versuchspunkt. 50
4.2. Der Effekt der einzelnen Betriebparameter (Temperatur, H_2/CO Verhältnis, $WHSV$) sowie deren Korrelation (zwei Parameter variieren, eine Parameter bleibt konstant) auf die Zielgrößen: Umsatz (oben links), C_3-C_5 Olefin Selektivität (oben rechts), CO_2 Selektivität (unten links) und CH_4 Selektivität (unten rechts). 55
4.3. Produktverteilung der Kohlenwasserstoffe der HTFT-Synthese aus der Gas-, Öl-, Wachs- und Wasserphase bei einem CO-Umsatz von 38 % (300 °C, 20 bar_g, H_2/CO = 2, 11,2 h^{-1}) und einer CO_2 Selektivität von 40 %. 59
4.4. Druckeinfluss auf den CO-Umsatz, die CH_4- und CO_2-Selektivität (links) und Druckeinfluss auf die C_3-C_5 Olefin- und Paraffinselektivität (rechts). Reaktionsbedingungen: T = 300 °C, H_2/CO = 2, $WHSV$ = 11,2 h^{-1}. 61

4.5. Temperatureinfluss auf den CO-Umsatz, die CH_4 und CO_2 Selektivität (links) und Temperatureinfluss auf die C_3-C_5 Olefin- und Paraffinselektivität (rechts). Reaktionsbedingungen: p = 20 bar_g, H_2/CO = 2, $WHSV$ = 11,2 h^{-1}. 62
4.6. Nähere Betrachtung der C_3-C_5 Olefinselektivität (Balken-linke Achse) sowie des Olefin/Paraffin Verhältnisses (Punkte-rechte Achse) bei zwei unterschiedlichen Temperaturen von 300 °C und 310 °C, p = 20 bar_g, H_2/CO = 2, $WHSV$ = 11,2 h^{-1}. 63
4.7. Einfluss des H_2/CO Verhältnisses auf den CO-Umsatz, die CH_4 und CO_2 Selektivität (links) und auf die C_3-C_5 Olefin- und Paraffinselektivität (rechts). Reaktionsbedingungen: T = 300 °C, p = 20 bar_g, $WHSV$ = 11,2 h^{-1}. 64
4.8. $WHSV$-Einfluss auf den CO-Umsatz, die CH_4 und CO_2 Selektivität (links) und auf die C_3-C_5 Olefin- und Paraffinselektivität (rechts). Reaktionsbedingungen: T = 300 °C, p = 20 bar_g, H_2/CO = 2. 65

5.1. Molanteile von 1-Buten, cis-, trans-Buten und Isobuten als Funktion der Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht. 69
5.2. Selektivität von Isobuten ■, trans-Buten ▲, cis-Buten ● und der Nebenprodukte aufsummiert ★ bei 300 °C (blau), 350 °C (gelb), 400 °C (rot) und unterschiedlicher $WHSV$. 73
5.3. Selektivität von Isobuten (grün), trans-Buten (rot), cis-Buten (gelb) und der Nebenprodukte aufsummiert (grau) bei 1 bar und 5 bar, 400 °C und 0,50 h^{-1}. 74
5.4. 1-Buten Umsatz und Isobutenselektivität bei den Zentrumsversuchen zur Beurteilung der Katalysatordeaktivierung für den Betriebsfall bei 5 bar (T = 400 °C, $WHSV$ = 0,25 h^{-1}, p = 1 bar). 75

6.1. Einfluss der Temperatur auf die Produktverteilung bis C_7 im gekoppelten Betrieb bei 300 °C. In gelb ist die Produktverteilung der entkoppelten HTFT-Synthese dargestellt und in blau die Produktverteilung nach der Kopplung gezeigt. 82
6.2. Einfluss der Temperatur auf die Produktverteilung bis C_7 im gekoppelten Betrieb bei 400 °C. In gelb ist die Produktverteilung der entkoppelten HTFT-Synthese dargestellt und in rosa die Produktverteilung nach der Kopplung gezeigt. 83

6.3. Einfluss des N_2 Verdünnungsgrads auf die Produktverteilung bis C_7 im gekoppelten Betrieb bei 8 % N_2. In gelb ist die Produktverteilung der entkoppelten HTFT-Synthese dargestellt und in orange die Produktverteilung nach der Kopplung gezeigt. 84
6.4. Isobutenselektivität über die Zeit bei zwei Betriebstemperaturen der Isomerisierungsreaktion (bei 300°C in blau und 400 °C in rot und orange) und zwei N_2-Verdünnungsgraden (35,7 vol.-% in blau und rot und 8 vol.- % in orange). 86
6.5. Testen des Katalysators mit der 1 % 1-Buten in N_2-Gasmischung vor und nach der Kopplung anhand der Isobutenanteile bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen des Isomerisierungsreaktors und N_2-Verdünnungsgraden: 300 °C und 35,7 vol.-% in blau, 400 °C und 35,7 vol.-% in rosa, 400 °C und 8 vol.-% in orange. 87

7.1. Schematische Darstellung der Vorgehensweise der kinetischen Modellierung. Die Eigenschafften der betrachteten Stoffe, inkl. Annahmen, und die kinetischen Modelle (von Wang et al. für die HTFT-Synthese und von Bygginingsbacka et al. für die Isomerisierungsreaktion) wurden in Matlab®eingepflegt. Anhand der experimentellen Daten wurden die kinetische Daten aus den Modellen jeweils gefittet. 90
7.2. Logaritmische Produktverteilung nach dem ASF Modell über die Kohlenstoffanzahl als Beispiel bei 300 °C, 20 bar_g, H_2/CO = 2 und $WHSV$ = 11,2 h^{-1}. 91
7.3. Logaritmische Produktverteilung der Unterbereiche: Olefine (rechts) getrennt in C_3-C_7 und C_3-C_7, sowie Paraffine (links) getrennt in C_2-C_7, C_8-C_17 und C_18-C_41. Die Reaktionsbedingungen betrugen 300 °C, 20 bar_g, H_2/CO = 2 und $WHSV$ = 11,2 h^{-1}. 92
7.4. Experimentelle und simulierte Stoffströme über der Kohlenstoffanzahl n_C der Paraffine (links) und Olefine (rechts). 98
7.5. Paritätsplot der simulierten und experimentellen Daten aus den zusammengefassten C_3-C_5 Stoffströmen (Paraffine links, Olefine rechts). In der Legende sind die Betriebsbedingungen als A/B/C zu sehen, wobei A die Temperatur, B die $WHSV$ und C das H_2/CO Verhältnis darstellt. 99
7.6. Paritätsplot der simulierten und experimentellen Partialdrücke von n-Buten (grün) und i-Buten (rot) bei unterschiedlichen Temperaturen (300 °C, 350 °C, 400 °C) und $WHSV$-Werten (0,25 h^{-1} und 0,50 h^{-1}). 102

8.1. Massenströme der C_4, C_5 und C_8 Isomere jeweils nach der HTFT-Synthese, Isomerisierung, Alkylierung und Hydrierung. 112
8.2. Graphische Darstellung des Weisz-Moduls als Funktion der Partikelgröße. Bei einem Wert unter 0,08 wird die interne Stoffstransportlimitierung kleiner als 5 % abgeschätzt. 114
8.3. Graphische Darstellung des Druckverlustes als Funktion der Partikelgröße bei einem Rohrdurchmesser von 5 mm. 115
8.4. Graphische Darstellung der Abschätzung des radialen Temperaturunterschieds als Funktion des Rohrdurchmessers. Ist dieser Unterschied kleiner als 1,2 °C, kann die Wärmetransportlimitierung nach Mears vernachlässigt werden. 116
8.5. Graphische Darstellung des Druckverlustes als Funktion des Rohrdurchmessers bei einer Partikelgröße von 280 um. 117

A.1. Anlagenfließbild, bestehend aus einer Dosiereinheit, zwei Reaktoren und der Analytik. Der Feed wurde durch Massendurchflussregler dosiert, vorgeheizt und in den FT-Reaktor, in dem die HTFT Rekation lief, geleitet. Die FT-Produkte wurden durch einen Heißabscheider und einen Kaltabscheider in gasförmige, flüssige und feste Phase (bei Raumtemperatur) getrennt. Die Analytik der gasförmigen Produkte erfolgte anschließend mittels Gaschromatographie. . 130
A.2. Temperaturverlauf im Katalysatorbett. Die eingestellte Temperatur in der ersten und dritten Zone beträgt 303 °C und in der mittleren Zone 300 °C. Abbildung stammt aus [105]. 131
A.3. Beispielchromatogramm der Gasphase aus den entkoppelten HTFT Versuchen vor dem Umbau des GCs. Der TCD (oben) detektiert die Permanentgase CH_4, H_2, N_2, CO_2 und CO. Der FID (unten) detektiert die Kohlenwasserstoffe der Kettenlänge C_1-C_7. Die restliche Peaks wurden den einzelnen Kohlenwasserstoffen zugeordnet [105]. 133
A.4. Beispielchromatogramm der Gasphase aus Experimenten der gekoppelten HTFT-Synthese-Isomerisierungsreaktion nach der Erweiterung des GCs. Der TCD (oben) detektiert die Permanentgase CH_4, H_2, N_2, CO_2 und CO. Der FID (unten) detektiert die Kohlenwasserstoffe der Kettenlänge C_1-C_7. Die restliche Peaks wurden den einzelnen Kohlenwasserstoffen zugeordnet. [120]. 134

A.5 Beispielchromatogramm der GC-Analyse der Ölphase aus den entkoppelten HTFT Versuchen. In dem Chromatogramm oben ist die Gesamtemischung (i=Verzweigtes Paraffin, o=1-Olefin, n=nicht verzweigtes Paraffin und s=Strukturisomere) dargestellt. Eine detaillierte Darstellung ist im unteren Chromatogramm zu sehen. [105] 135
A.6 Beispielchromatogramm der GC-Analyse der Wasserphase aus dem entkoppelten HTFT Betrieb mit Peakbenennung. Acetonitril wurde für die Identifizierung und Quantifizierung der Peakflächen dazugegeben. [105] 136
A.7 Beispielchromatogramm der GC-Analyse der Wachsphase aus dem entkoppelten HTFT Betrieb. Die Peakflächen einer Kettenlänge wurden zu C_n Paraffin zusammengefasst. Eine Identifizierung der genauen Komponenten einer Kettenlänge war nicht möglich. [105] 136

Tabellenverzeichnis

4.1. Vollfaktorieller 2^3 Versuchsplan mit einer dreifachen Wiederholung des Zentrumpunktes und insgesamt 14 Versuchen. Die Einflussfaktoren (Temperatur, H_2/CO Verhältnis, massenbezogene Raumgeschwindigkeit $WHSV$) wurden randomisiert variiert. 53
4.2. CO-Umsatz der Zentrumsversuche bei 300 °C, H_2/CO = 2,5 und $WHSV$ = 11,2 h^{-1} während des gesamten Zeitraums von ca. 500 h. 54
4.3. Versuchsplan der systhematischen Versuche, bei denen die Temperatur, der Druck, das H_2/CO Verhältnis und die $WHSV$ einzeln variiert werden, während die restlichen Parameter konstant blieben. 58

5.1. Versuchsplan der Isomerisierungsversuche, bei denen die Temperatur, der Druck und die $WHSV$ einzeln variiert wurden, während die restlichen Parameter konstant blieben. 70

6.1. Versuchsplan der gekoppelten Versuchen, bei denen die Temperatur und der Verdünnungsgrad einzeln variiert wurden, während die restlichen Parameter konstant blieben. 80

7.1. Berechnete Kettenwachtumswahrscheinlichkeiten der jeweiligen Kohlenwasserstoffintervalle bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 290 °C und 320 °C. 93
7.2. Endergebnisse des Fittings der kinetischen Parameter des HTFT Modells. 97
7.3. Endergebnisse des Fittings der kinetischen Parametern des Isomerisierungsmodells. 102

8.1. Ein- und austretende Stoffströme im 250 kW Co-Elektrolyseur mit einer Kapazität von bis zu 100 Nm^3 h^{-1} Synthesegasproduktion und 80 % H_2O-Umsatz und 80 % CO_2-Umsatz 109
8.2. Verhältnis der austretenden zu den eintretenden Strömen von n-Buten, Isobuten, n-Penten, Isopenten im Isomerisierungsreaktor. . 110

A.1 Die für die Berechnung der externen Stofftransportlimitierung benötigten Größen. Bei den Größen, die aus der Literatur stammen, ist die Quelle in Klammern angegeben. Die restliche Größen wurden anhand der experimentellen Daten berechnet. 137
A.2 Die für die Berechnung der internen Stofftransportlimitierung benötigten Größen. Bei den Größen, die aus der Literatur stammen, ist die Quelle in Klammern angegeben. Die restliche Größen wurden anhand der experimentellen Daten berechnet. 137
A.3 Die für die Berechnung der externen Wärmetransportlimitierung benötigten Größen. Bei den Größen, die aus der Literatur stammen, ist die Quelle in Klammern angegeben. Die restliche Größen wurden anhand der experimentellen Daten berechnet. 138
A.4 Die für die Berechnung der internen Wärmetransportlimitierung benötigten Größen. Bei den Größen, die aus der Literatur stammen, ist die Quelle in Klammern gegeben. Die restliche Größen wurden anhand der experimentellen Daten berechnet. 138
A.5 Die für die Berechnung der axialen und radialen Dispersion benötigten Größen. Bei den Größen, die aus der Literatur stammen, ist die Quelle in Klammern gegeben. Die restliche Größen wurden anhand der experimentellen Daten berechnet. 139
A.6 Regressionskoeffizienten $b_0 - b_6$ der DoE Auswertung für die Zielgrößen CO-Umsatz und jeweils die Selektivität von CO_2, C_3-C_4, C_3-C_4 Olefinen und das Verhältnis von C_3-C_4 Olefinen zu C_3-C_4 Paraffinen. Die Faktoren sind die Temperatur T, die massenbezogene Raumgeschwindigkeit $WHSV$ und das Synthesegasverhältnis H_2/CO. Die Faktoren wurden jeweils in zwei Faktorstufen -1 oder +1 variiert. 141
A.7 Die benötigten Enthalpien, Entropien und freie Enthalpien für die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts für die Isobutenbildung aus 1-Buten, cis-Buten und trans-Buten. 142
A.8 Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten α der Unterbereiche für jeweils die Olefine (O) und Gesamtketten (G) bei verschiedenen Betriebsbedingungen. 144
A.9 Die für die Reaktorauslegung benötigten Größen. Bei den Größen, die aus der Literatur stammten, ist die Quelle in Klammern angegeben. Bei den Größen, die berechnet wurden, steht die Gleichungsnummer. Die Größen, die bei den Berechnungen variiert wurden, wurden mit "variiert"gekennzeichnet. 147

1. Einleitung

Die industrielle Entwicklung und die damit verbundene menschliche Lebensweise der vergangenen Jahrzehnte zählen zu den Hauptursachen des heutigen Klimawandels. In den letzten Jahren ist die globale Durchschnittstemperatur mehr als doppelt so schnell gestiegen wie in früheren Jahrzehnten, wobei jährlich neue Temperaturrekorde verzeichnet werden. Damit sieht sich die Menschheit zunehmend mit extremen Wetterereignissen konfrontiert [135]. Laut dem sechsten Sachstandsbericht des Zwischenstaatlichen Ausschusses für Klimaänderungen (IPCC) aus dem Jahr 2021 haben sowohl die Häufigkeit als auch die Intensität solcher Extremereignisse deutlich zugenommen. So haben sich beispielsweise Meereshitzewellen im Vergleich zu den 1980er Jahren etwa verdoppelt, was mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den Anstieg der Treibhausgaskonzentrationen zurückzuführen ist. Die Erwärmung der Ozeane begünstigt das Abschmelzen polarer Eiskappen und führt zu einem steigenden Meeresspiegel, wodurch Küstenökosysteme und -städte zunehmend gefährdet werden. Darüber hinaus beeinflusst der Klimawandel großräumige Meeresströmungen, die eine zentrale Rolle im globalen Wärmetransport spielen. Neben den Auswirkungen auf die Ozeane zeigen sich die Folgen auch in vermehrten Überflutungen in Westeuropa, Australien und Südostasien, in großflächigen Waldbränden im Südwesten der USA sowie in anhaltenden Dürren in Nordafrika. Langfristig können diese Entwicklungen zu Wasser- und Nahrungsmittelknappheit führen und die globale Ernährungssituation weiter verschärfen [122] [131].

Der beobachtete Anstieg der globalen Mitteltemperatur infolge der anthropogenen Erwärmung steht in engem Zusammenhang mit den durch die Nutzung fossiler Energieträger verursachten Emissionen. Insbesondere Kohlendioxid sowie weitere bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe entstehende Komponenten, wie Stickoxide, tragen maßgeblich zur Verstärkung des Treibhauseffekts bei und führen zu einer fortschreitenden Erwärmung der Erdoberfläche. Die globalen Emissionen, die überwiegend aus der Nutzung von Erdgas, Erdöl und Kohle resultieren, lagen im Jahr 2022 um 41,5 % höher als im Jahr 2002.

Während der COVID-19-bedingten Ausnahmesituation in den Jahren 2020 und 2021 gingen die Emissionen im Vergleich zu 2019 temporär um etwa 5,5 % zurück. Obwohl dies zu einer kurzfristigen Verbesserung der Luftqualität führte, konnten aufgrund der kurzen Dauer keine messbaren Effekte auf die globale Erwärmung festgestellt werden. Bereits eingetretene Veränderungen, insbesondere in den Ozeanen, den Eisschilden und im Meeresspiegel, gelten nach heutigem Kenntnisstand als über Zeiträume von mehreren Jahrhunderten weitgehend irreversibel [67] [63] [142] [7].

Als einer der wesentlichen Verursacher klimaschädlicher Emissionen steht der Mobilitätssektor, der für die moderne Gesellschaft von zentraler Bedeutung ist, vor der Notwendigkeit eines tiefgreifenden strukturellen Wandels hin zu umweltverträglicheren Antriebskonzepten. Während für den Straßenverkehr bereits verschiedene Minderungsstrategien, insbesondere die Elektrifizierung, entwickelt und teilweise umgesetzt wurden, stellt der Luftverkehr weiterhin eine besondere Herausforderung dar. Aufgrund der hohen Anforderungen an die gravimetrische und volumetrische Energiedichte der eingesetzten Energieträger sind Batterien nach heutigem Stand der Technik keine geeignete Alternative zu den derzeit verwendeten fossilen Flugkraftstoffen [86] [52] [156].

Eine vielversprechende Option zur Dekarbonisierung des Luftverkehrs stellen synthetische Kraftstoffe dar, die mittels sogenannter Power-to-Liquid-Prozesse aus erneuerbarer elektrischer Energie sowie geeigneten Rohstoffen hergestellt werden können. Werden für die Synthese ausschließlich grüner Wasserstoff und eine nicht-fossile Kohlenstoffquelle, beispielsweise CO_2 aus der Umgebungsluft, eingesetzt, können diese Kraftstoffe bilanziell als CO_2-neutral betrachtet werden. Ein wesentlicher Vorteil synthetischer Kraftstoffe liegt darin, dass ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften gezielt an die konventioneller fossiler Kraftstoffe angepasst werden können, wodurch eine weitgehend problemlose Integration in die bestehende Infrastruktur des Luftverkehrs ermöglicht wird [44].

Die dezentrale Herstellung synthetischer Kraftstoffe bietet den grundsätzlichen Vorteil, dass Produktion sowohl in räumlicher Nähe zu den verfügbaren Ressourcen als auch zum jeweiligen Anwendungsort erfolgen kann. Dadurch lassen sich zusätzliche Transportwege für Rohstoffe, Zwischen- und Endprodukte vermeiden, was mit einer Reduktion transportbedingter Emissionen einhergeht. Gleichzeitig kann die bestehende Infrastruktur weitgehend genutzt werden, sodass kein umfangreicher Ausbau erforderlich ist. Überschüssige

erneuerbare elektrische Energie wird dabei unmittelbar in chemischen Energieträgern gespeichert, wodurch einzelne Regionen ihren Kraftstoffbedarf teilweise oder vollständig unabhängig decken können.

Eine besondere Herausforderung stellt die Kraftstoffversorgung abgelegener Regionen dar. In großflächigen Ländern wie Brasilien müssen Kraftstoffe häufig über weite Strecken von zentralen Raffinerien zu den Einsatzorten transportiert werden und werden aufgrund fehlender Straßen- oder Wasserwege teilweise per Flugzeug befördert [148]. Da in solchen Regionen vielfach Luftfahrzeuge mit Hubkolbenmotoren eingesetzt werden, besteht ein besonderes Interesse an der Entwicklung dezentraler Prozessrouten zur lokalen Herstellung von synthetischem Flugbenzin. Diese Motoren erfordern Kraftstoffe mit hoher Oktanzahl, um eine unkontrollierte Selbstzündung in der Brennkammer und daraus resultierende Schäden an Kolben und weiteren Motorkomponenten zu vermeiden. Historisch wurde diese Eigenschaft durch die Zugabe von Tetraethylblei erreicht, dessen Verwendung aus umwelt- und gesundheitlichen Gründen in der Europäischen Union untersagt ist. Ein bekanntes Beispiel ist Avgas 100LL mit einer Oktanzahl von 100 und einem maximalen Tetraethylbleigehalt von 0,56 g Pb L^{-1}. Ohne diese Additivierung würde die Oktanzahl lediglich etwa 80 bis 85 betragen. Während der Einsatz solcher Kraftstoffe für ältere Flugzeugmotoren ohne entsprechende Additive nicht ohne das Risiko von Motorschäden möglich ist, können moderne Triebwerke in der Regel auch mit Kraftstoffen geringerer Oktanzahl, beispielsweise etwa 82, zuverlässig betrieben werden [13].

Vor diesem Hintergrund stellt die Sicherstellung einer ausreichend hohen Oktanzahl eine zentrale Anforderung bei der Herstellung von synthetischem Flugbenzin mittels Power-to-Liquid-Prozessen dar. Das Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) forscht seit mehreren Jahren an dezentralen PtL-Lösungen, betreibt Anlagen unterschiedlicher Maßstäbe und entwickelt sowie optimiert Herstellprozesse für verschiedene synthetische Kraftstoffe [85]. Die vorliegende Arbeit knüpft an die langjährige Expertise des IMVT im Bereich der Power-to-Liquid-Prozesse an und leistet einen Beitrag zur Weiterentwicklung dezentraler Produktionskonzepte für synthetisches Flugbenzin.

1.1. Ziel und Aufbau dieser Arbeit

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines Konzepts zur dezentralen Herstellung synthetischen Flugbenzins unter Nutzung erneuerbarer Energiequellen sowie nicht-fossiler Kohlenstoffquellen. Die Umsetzung dieser Zielsetzung ist mit mehreren technischen und konzeptionellen Herausforderungen verbunden, die im Rahmen der Arbeit systematisch adressiert werden. In diesem Abschnitt wird eine potenziell geeignete und vielversprechende Prozessroute vorgestellt sowie der strukturelle Aufbau und die inhaltliche Gliederung der Arbeit detailliert beschrieben.

Vorgeschlagene Prozessroute

Verzweigte Kohlenwasserstoffe, insbesondere Alkylate, stellen einen zentralen Bestandteil der petrochemischen Industrie dar. Aufgrund ihrer hohen Oktanzahl werden sie sowohl als Hauptbestandteil, etwa in Form von Isooktan, als auch als Beimischung in Motor- und Flugkraftstoffen eingesetzt [8]. Abbildung 1.1 zeigt das in dieser Arbeit vorgeschlagene Konzept schematisch.

Für die dezentrale Herstellung von Kraftstoffen in abgelegenen Regionen, wie beispielsweise den Regenwaldgebieten Amazoniens, bietet sich Solarenergie als primäre erneuerbare Energiequelle für die Synthese an. Als Kohlenstoffquelle wird CO_2 aus der Umgebungsluft mittels Direct-Air-Capture-Verfahren gewonnen. Zusammen mit Wasser wird in einem Hochtemperatur-Kohlenmonoxid-Elektrolyseur Synthesegas erzeugt, das als Ausgangsprodukt für die Herstellung energiereicher Kohlenwasserstoffe über die Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese dient. Ziel dieses Prozesses ist die möglichst hohe Bildung kurzkettiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe, bevorzugt C_4-Olefinen, da diese sich besonders gut zu hochoktanigen Molekülen weiterverarbeiten lassen.

Das so erhaltene Produktspektrum wird zunächst in einem Skelettisomerisierungsschritt zu verzweigten Kohlenwasserstoffen umgewandelt. Anschließend erfolgen Dimerisierungs- und Alkylierungsschritte, um langkettige, hochoktanige Moleküle zu erzeugen. In einem nachfolgenden Hydrierungsschritt werden die ungesättigten Moleküle zu gesättigten Kohlenwasserstoffen umgesetzt. Abschließend erfolgt eine Destillation, um die Flugbenzinfraktion von den übrigen Produkten und Nebenprodukten zu trennen und so die gewünschte Endproduktqualität zu sichern.

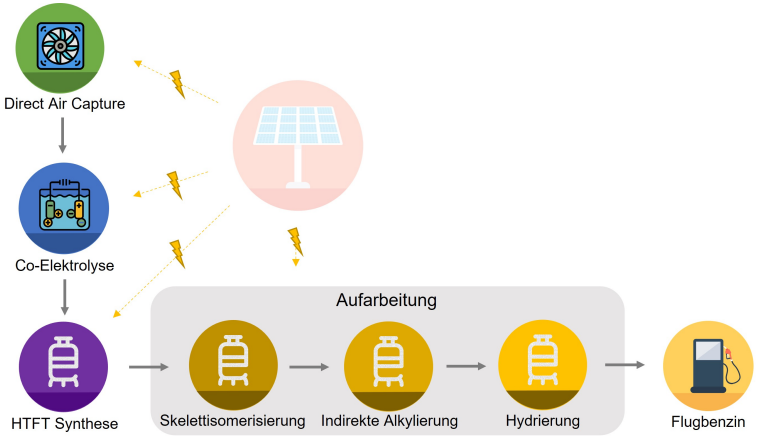


Abbildung 1.1.: Vorgeschlagene Power-to-Liquid Prozesskette für die dezentrale Herstellung von Flugbenzin aus CO_2 aus der Luft und erneuerbarer elektrischer Energie, bestehend aus einer Direct Air Capture Einheit für die CO_2 Gewinnung, der Co-Elektrolyse für die Synthesegasherstellung, der Hochtemperatur-Fischer-Tropsch Synthese für die Herstellung von Kohlenwasserstoffketten und weitere Aufarbeitungsschritten.

Um den Anteil an Nebenprodukten zu minimieren und die Prozesseffizienz zu maximieren, ist eine gezielte Optimierung aller Prozessschritte sowie ihrer Kopplung erforderlich. Darüber hinaus muss die Rückführung der Nebenprodukte innerhalb der einzelnen Prozessschritte strategisch geplant werden, um eine effektive Umwandlung in das gewünschte Zielprodukt sicherzustellen, ohne die Produktqualität zu beeinträchtigen. Der energetische Wirkungsgrad des Gesamtprozesses lässt sich durch eine konsequente und zielgerichtete Integration von Wärmeflüssen weiter erhöhen.

Aufbau der Arbeit

Der primäre Grund für die Auswahl der betrachteten Prozessroute – bestehend aus Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (HTFT), Skelettisomerisierung und Alkylierung – liegt darin, dass kurze ungesättigte Kohlenwasserstoffe sich besonders leicht isomerisieren lassen und somit die für eine hohe Oktanzahl erforderliche Verzweigung effizient erreicht werden kann. Im Zentrum dieser Arbeit steht die Optimierung der HTFT-Synthese, der Skelettisomerisierungsreaktion sowie deren Kopplung. Daraus ergeben sich die folgenden wissenschaftlichen Fragestellungen:

I. Zielprodukte der HTFT-Synthese im Rahmen der vorgeschlagenen Prozessroute sind C_3–C_5 ungesättigte Kohlenwasserstoffe, bevorzugt C_4-Olefine. Welche Betriebsbedingungen ermöglichen eine maximale Selektivität für diese Moleküle bei gleichzeitig hohem CO-Umsatz?

II. Welche Betriebsbedingungen der Skelettisomerisierungsreaktion führen zu einem möglichst hohen Isomerisierungsgrad der aus der HTFT-Synthese stammenden C_4-Olefine?

III. Für die dezentrale Kraftstoffproduktion müssen die beiden Prozessschritte gekoppelt werden. Wie beeinflussen dabei gasförmige Nebenprodukte der HTFT-Synthese sowie nicht umgesetztes Synthesegas die Stabilität und Aktivität des Skelettisomerisierungskatalysators, und welchen Einfluss haben die Betriebsbedingungen auf diese Effekte?

IV. Durch Prozesssimulationen können Aussagen über eine optimale Rückführung der Nebenprodukte und die Integration von Wärmeflüssen getroffen werden. Hierfür sind kinetische Modelle erforderlich, die die Produktverteilungen der jeweiligen Prozessschritte beschreiben. Welche Modelle aus der Literatur eignen sich für die HTFT-Synthese und die Skelettisomerisierung, und wie wirken sich die an experimentelle Daten angepassten kinetischen Parameter auf die Modellierung aus?

Im Kapitel 2 werden zunächst alle für diese Arbeit relevanten theoretischen und methodischen Grundlagen systematisch dargestellt. Kapitel 3 widmet sich der Beschreibung des experimentellen Aufbaus sowie der eingesetzten Katalysatoren. In den Kapiteln 4 und 5 werden die experimentellen Untersuchungen zur HTFT-Synthese und zur Skelettisomerisierung dargestellt, jeweils entkoppelt voneinander, mit dem Ziel der Prozessoptimierung. Kapitel 6 behandelt die experimentelle Kopplung beider Reaktionsschritte.

Im Kapitel 7 werden die kinetischen Parameter der ausgewählten Modelle anhand der erhobenen experimentellen Daten bestimmt. Diese Modelle sollen als Grundlage für die spätere Implementierung in die Simulation der gesamten Prozesskette dienen. Kapitel 8 beschäftigt sich mit der Validierung der vorgeschlagenen Prozessroute auf Basis empirischer Daten und stellt mögliche Ansätze zur Hochskalierung des HTFT-Reaktors vor. Abschließend fasst Kapitel 9 die gewonnenen Erkenntnisse zusammen und leitet daraus weitere wissenschaftliche Fragestellungen ab.

2. Theoretischer Hintergrund

Mit dem Fokus auf die nachhaltige dezentrale Herstellung vom Flugbenzin wird in diesem Kapitel der theoretische Hintergrund dargestellt. Zunächst wird die Entwicklung des Flugbenzins über die letzten Jahrzehnte, sowie dessen Haupteigenschaften erläutert. Im Anschluss werden potenzielle nachhaltige Herstellungsrouten und deren heutiger Stand der Technik vorgestellt. Die zwei in dieser Arbeit untersuchten Prozessschritte, die Fischer-Tropsch-Synthese und die Isomerisierungsreaktion, werden im Folgenden detailliert erläutert.

2.1. Flugbenzin

Flugbenzin ist eine Mischung von verzweigten Kohlenwasserstoffen und wird für den Betrieb von Hubkolbenmotoren in der Luftfahrt verwendet. Neben konventionellem Diesel, Benzin und Kerosin wird es aus fossilem Rohöl hergestellt.
Der erste dokumentierte Flug mit einem Hubkolbenmotor stammt aus dem Jahr 1903 von den Wright Brüdern [132]. Die genaue Zusammensetzung des verwendeten Kraftstoffs ist zwar nicht bekannt und wahrscheinlich mit dem heutigen Flugbenzin nicht zu vergleichen, es wird aber vermutet, dass es sich um eine Benzinfraktion handelt [137]. Zehn Jahre später wurde von Burton und Hymphreys ein Cracking-Prozess entwickelt, um die Benzinfraktion und die Klopffestigkeit zu erhöhen [76]. Die Klopffestigkeit ist eine Kraftstoffeigenschaft, die die unkontrollierte Kraftstoffverbrennung im Verbrennungsmotor durch Selbstzündung verhindert. Im ersten Weltkrieg wurde für die britischen und französischen Motoren hocharomatisches Flugbenzin, mit einer Oktanzahl von ca. 70 verwendet [137]. Kattering und Midgely stellten einen Zusammenhang zwischen Detonation und Molekülstruktur fest[137]. Im Jahr 1919 untersuchte Ricardo die Klopffestigkeit unterschiedlicher Komponenten und stellte fest, dass Toluol die besten Eigenschaften aufwies. Die

Erkenntnis über die bemerkenswerte Klopffestigkeit von Tetraethylblei im Jahr 1921 veränderte grundsätzlich die Zusammensetzung des Flugbenzins. Ohne Tetraethylblei wäre die Weiterentwicklung auf eine Oktanzahl von 100 nicht möglich gewesen [137]. Eine Quantifizierung der Oktanzahl war erst ab 1927 möglich, als Edgar die Oktanskala von 0 (Heptan) bis 100 (2,2,4 - Trimethylpentan - Isooktan) entwarf, die international bis heute zur Angabe der Klopffestigkeit verwendet wird [16]. Eine Oktanzahl von 100 mit einer reinen Mischung aus Kohlenwasserstoffen war jedoch schwierig zu erreichen, bis Ipatieff (1938) den Alkylierungsprozess erfand, in dem Isobutan und Buten zu Isooktan reagieren [88]. Seither haben sich sowohl die Zusammensetzung als auch die Anforderungen bezüglich Flugbenzin ständig geändert. Aus Umweltgründen wurde die zugelassene Menge an Tetraethylblei von 1,308 gPb/L (1930) auf maximal 0,56 gPb/L (AvGas 100LL-2019) gesenkt[137][126]. Die Verwendung von AvGas 100LL in der EU sowie deren Herstellung soll ab 2025 verboten werden [53]. Die Bundesluftfahrtverwaltung (Federal Aviation Administration - FAA) in den Vereinigten Staaten hat sich für den Umstieg auf bleifreies Flugbenzin bis Ende 2030 entschieden[54].
Heutzutage ist Flugbenzin eine komplexe Mischung hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen, deren Zusammensetzung nicht exakt definiert ist, und liegt bei Raumtemperatur flüssig vor. Es werden jedoch Spezifikationen bezüglich der Kraftstoffeigenschaften und -leistung festgesetzt. Die Basis der Flugbenzine sind Alkylate. Leichte Kohlenwasserstoffe wie Butan und Isopentane werden dazugegeben, um die Mindestdampfdruckanforderung zu erfüllen. Die Zugabe von Aromaten wie Toluol dient zur Erhöhung der Oktanzahl. Sonstige Additive, wie Antioxidanten, Farbstoffe, Vereisungs- und Korrosionshemmer, werden dazugemischt. Der finale Siedepunkt beträgt maximal 170 °C und der Gefrierpunkt -58 °C. Um die Volatilität des Kraftstoffs zu bewerten, wird der Reid-Dampfdruck bei 37,8 °C bestimmt, der zwischen 38,0 und 49,0 kPa liegen soll. Die Oktanzahl soll mindestens 99,6 betragen. [126]
Der Fokus in alternativen Power-to-Liquid (PtL) Herstellungsrouten liegt darin, synthetisches Flugbenzin herzustellen, das ähnliche Eigenschaften aufweist.

2.2. Stand der Technik in Power-to-Liquid Prozessen hinsichtlich Flugbenzin

Nach dem Destillationsschritt in den Raffinerien fallen Kohlenwasserstofffraktionen mit unterschiedlichen Siedepunkten an. Die Benzinfraktion, die C_5-C_{10} Paraffine und andere Komponenten mit ähnlichem Siedepunkt enthält, wird zu hochoktanigen Reformaten verarbeitet, die als Hauptkomponenten oder Mischkomponenten in Benzin und Flugbenzin dienen. Längerkettige Kohlenwasserstoffe, C_{10}-C_{14}, werden als Kerosinfraktion verwendet, während C_{14}-C_{19} Ketten katalytisch gespalten und unter anderem als Dieselfraktion eingesetzt werden. [130]

Mit Blick auf die Nachhaltigkeit und basierend auf den existierenden Raffinerieprozessen werden PtL-Prozesse entwickelt, in denen Kraftstoffe aus erneuerbarer elektrischer Energie, einer Kohlenstoffquelle und Wasser hergestellt werden können. Als Kohlenstoffquelle bietet sich CO_2 aus der Luft, aus Biomasse/Biogasanlagen oder aus industriellen Abgasen (z. B. Zement- oder Stahlindustrie) an. Obwohl konzentrierte CO_2 Quellen, wie aus der Zement- oder Stahlindustrie, wirtschaftlich attraktiver sind, weil die Kosten und der Energiebedarf für die Bereitstellung des CO_2 im Allgemeinen geringer sind, sollte aus Systemsicht die Nutzung fossiler Abgase auf unvermeidlicher Punktquellen beschränkt bleiben, denn im Bezug auf die gesamte CO_2-Bilanz würden solche Quellen immer noch zu positiven Nettoemissionen führen. Trotz der Weiternutzung des CO_2 aus der Industrie gelangt es zum Schluss nach der Kraftstoffverbrennung in die Atmosphäre. Für die Herstellung CO_2-neutraler Kraftstoffe eignen sich nur erneuerbare CO_2 Quellen. Dabei kann CO_2 aus der Luft mittels Direct-Air-Capture (DAC) Technologie aus der Luft abgeschieden werden. So entsteht aus der CO_2-Abscheidung, der Kraftstoffherstellung und -verwendung von Kraftstoffen ein Kreislauf.

Das Konzept für die CO_2-Abscheidung aus der Luft wurde bereits in den 1990er Jahren u.a. von Klaus Lackner [112] vorgeschlagen. Damals wurden Aminwäschen verwendet, um CO_2 aus der Luft zu extrahieren, jedoch gibt es heute durchaus verschiedene Abtrennungstechnologien für verschiedene Gase, je nach CO_2-Konzentration. Kammerer et al. [93] geben einen Überblick über die bisher verwendeten Technologien. Die CO_2-Abtrennungstechnologien umfassen die Absorption, Adsorption, kryogene Prozesse und Membrantrennung. Die typischen CO_2-Absorptionsverfahren werden weiter in chemische

und physikalische Absorption aufgeteilt. Die zwei meist verwendeten Technologien sind die chemische Absorption und die Adsorption.

Die chemische Absorption in diversen Aminlösungen und anorganischen Lösungen, wie Kaliumhydroxid, wurde untersucht. Das Verfahren erreicht einen hohen Produktreinheitsgrad, jedoch ist die Regeneration der Absorbtionslösung sehr energieaufwendig. Die Adsorptionstechnologie wird überwiegend für die CO_2-Abtrennung aus der Luft verwendet. Dabei bindet CO_2 an der Oberfläche eines festen Adsorbers, der eine hohe spezifische Oberfläche aufweisen sollte. Diese Bindung kann einer physikalischen (Druckwechsel- und Temperaturwechsel-Adsorption) oder chemischen (amin- oder metalloxidbasierte Adsorber) Natur sein. Neben den Eigenschaften des Adsorbers sind für die Effizienz eine hohe Verfügbarkeit, Stabilität, Kapazität, CO_2 Selektivität sowie eine einfache Regeneration erforderlich. [56, 93, 9, 170]

Die Technologien zur Abtrennung von CO_2 aus der Umgebungsluft (Direct Air Capture, DAC) werden inzwischen von mehreren Unternehmen kommerziell entwickelt und betrieben, zeigen jedoch unterschiedliche Größenordnungen und Entwicklungsstände. So betreibt die schweizerische Climeworks AG mit der Anlage Mammoth in Island seit Mai 2024 die weltweit größte DAC-Anlage mit einer Nennkapazität von bis zu ca. 36'000 t CO_2 pro Jahr, basierend auf erneuerbarer Energie und unter Nutzung mineralischer Speicherung durch Carbfix 2. Climeworks verfolgt langfristig die Skalierung zu Megatonnen- und Gigatonnen-Entfernungsraten bis 2030 bzw. 2050 und entwickelt dazu weitergehende Technologien mit verbesserter Effizienz und reduzierten Energiekosten. [30, 31]

Ein weiteres bedeutendes Projekt im DAC-Sektor ist die STRATOS-Anlage, die von 1PointFive (einer Tochter von Occidental Petroleum) unter Nutzung der DAC-Technologie von Carbon Engineering im US-Bundesstaat Texas errichtet wird. Diese Anlage soll eine CO_2-Entfernungskapazität von bis zu etwa 500'000 t pro Jahr erreichen, was sie zur größten DAC-Anlage der Welt machen würde. Carbon Engineering selbst forscht weiterhin an der Verbesserung und Skalierung seiner Technologien, z.B. durch Forschungseinrichtungen und Innovationszentren, um zukünftige großskalige DAC-Systeme zu unterstützen. [25]

Das US-Energieministerium (DOE) fördert DAC-Hubs in Texas und Louisiana, die gemeinsam mehrere Millionen Tonnen CO_2-Entfernung pro Jahr ermöglichen sollen, wobei diese Projekte jedoch von aktuellen politischen und finanziellen Unsicherheiten betroffen sind. Kleinere und modulare DAC-Initiativen

wie die modulare Leo Series von CarbonCapture Inc. zielen darauf ab, CO_2-Entfernung systematisch zu skalieren, auch wenn Projekte wie das ursprünglich für Wyoming geplante „Project Bison“ vorerst gestoppt wurden. [24]

Insgesamt befindet sich die DAC-Technologie trotz wachsender Flottengröße und steigender Investitionen weiterhin in einem frühen bis semi-industriellen Stadium. Sie ist technisch umsetzbar, aber derzeit noch mit hohen Kosten, komplexen Energieanforderungen und Herausforderungen bei Skalierung und Wirtschaftlichkeit verbunden.

Je nach Zielprodukt werden verschiedene Processrouten vorgeschlagen, wie z. B. Fischer-Tropsch-Synthese, Methanol-Synthese, Dimethylether-Synthese, usw. In dieser Arbeit wird die Fischer-Tropsch-Route zur Herstellung von synthetischem Flugbenzin untersucht, daher wird diese detaillierter dargestellt. Im Kern besteht diese PtL-Route aus drei zusammengefassten Prozessschritten: der Herstellung von Synthesegas aus CO_2 und Wasser, der Fischer-Tropsch-Synthese und der Produktaufarbeitung, siehe Abbildung 2.1.

Synthesegas wird konventionell durch Kohlevergasung, Dampfreformierung und partielle Oxidation von unterschiedlichen Rohöldestillaten und Erdgas [101] gewonnen. Mit nachhaltigem CO_2 und Wasser als Edukte kann Synthesegas z.B. durch eine Wasserelektrolyse und nachgelagerte Umsetzung von CO_2 und H_2 über die rückwärtige Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS) hergestellt werden. In der Elektrolyse wird Wasser mittels elektrischem Strom in seine Bestandteile H_2 und O_2 gespalten, siehe Gleichung 2.1. Wasserstoff, zusammen mit dem nachhaltigen CO_2, dienen als Edukte für die RWGS Reaktion. RWGS ist eine endotherme Gleichgewichtsreaktion, die hohe Temperaturen bis zu 800 °C erfordert, um einen ausreichend hohen CO_2 Umsatz zu erreichen, siehe Gleichung 2.2.

$$2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2 \tag{2.1}$$

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \tag{2.2}$$

Um die Elektrolysetechnologien miteinander zu vergleichen, wurden Technologieübersichten aus der Literatur verwendet. [21, 107] Die Elektrolysetechnologien werden auf Basis der Betriebstemperatur in Niedertemperatur- und Hochtemperatur-Elektrolyse aufgeteilt. Die meist verwendeten Niedertemperaturelektrolyseure sind der Protonaustauschmembran-Elektrolyseur

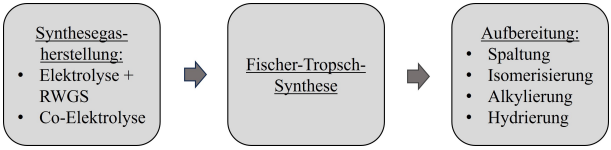


Abbildung 2.1.: Vereinfachtes Schema der Power-to-Liquid (PtL) Route bestehend aus der Synthesegasherstellung, Fischer-Tropsch-Synthese und der Produktaufbereitung, die mehrere Prozessschritte beinhalten kann.

(engl. Proton Exchange Membrane, PEM), der alkalische Elektrolyseur (AEL) und der Anionenaustauschmembran-Elektrolyseur (engl. Anion Exchange Membrane, AEM).
Die PEM-Elektrolyse nutzt eine spezielle Membran, die Protonen (H^+-Ionen) durchlässt, während sie Elektronen und Gase (Wasserstoff und Sauerstoff) zurückhält. Diese Membran ermöglicht eine hohe Effizienz und eine kompakte Bauweise der Elektrolyseure. Der Prozess läuft in zwei Hauptreaktionen ab: An der Anode wird Wasser oxidiert, wobei Sauerstoff und Protonen entstehen. An der Kathode werden die Protonen zusammen mit Elektronen zu Wasserstoff reduziert. Die erzeugten Gase können dann gespeichert oder weiterverwendet werden. Ein großer Vorteil der PEM-Elektrolyse ist ihre Fähigkeit, schnell auf Änderungen in der Stromversorgung zu reagieren, was sie besonders geeignet für die Integration mit erneuerbaren Energiequellen wie Wind- und Solarenergie macht. [107]

Bei der alkalischen Elektrolyse wird Wasser in einer alkanischen Lösung elektrolysiert. Der Prozess findet in einer Elektrolysezelle statt, die aus zwei Elektroden (Anode und Kathode) besteht, die in die alkalische Lösung eingetaucht sind. An der Anode wird Wasser oxidiert, was Sauerstoff und Elektronen freisetzt. An der Kathode werden die Elektronen von der Anode verwendet, um Wasserstoffionen (H^+) zu reduzieren und Wasserstoffgas zu erzeugen. Die AEL-Technologie ist seit vielen Jahren etabliert, jedoch der kontinuierliche Betrieb mit fluktuierenden Stromquellen stellt eine Herausforderung dar. [15]

In einem AEM-Elektrolyseur zirkuliert Wasser in der Anodenzelle und benetzt dabei die Membran. Die Wassermoleküle werden an der Kathode in H^+- und OH^--Ionen gespaltet und H_2 wird gebildet. Die OH^--Ionen wandern zurück zur Anodenseite, wo O_2 entsteht. Die benötigte elektrische Potenzialdifferenz wird auch hier mittels elektrischem Strom erzeugt.

Neben der Niedertemperaturelektrolyse bietet sich die Hochtemperaturelektrolyse (auch Dampfelektrolyse genannt) zur Wasserspaltung an, die bei hohen Temperaturen bis 850 °C betrieben wird [75]. In der Hochtemperaturelektrolyse werden Festoxidelektrolyte eingesetzt, die dem Verfahren den Namen Festoxidelektrolyse (engl. solid oxide electrolyzer cell, SOEC) geben. Wasserdampf wird an der Kathodenseite eingespeist und unter elektrischer Spannung reduziert. Dabei bilden sich O^{2-}-Ionen und H_2. Die O^{2-}-Ionen diffundieren durch den Festoxidelektrolyten und werden an der Anode zu O_2 oxidiert. Das Elektrolyt soll eine Rückmischung von O_2 und H_2 verhindern.

In einer RWGS-Reaktion kann aus Wasserstoff und CO_2 Synthesegas hergestellt werden. Alternativ bietet sich die Co-SOEC als Verfahren zur Synthesegasproduktion an. Die Co-SOEC ist auch eine Festoxidelektrolyse, die bei hohen Temperaturen betrieben wird. Dabei wird nicht nur Wasserdampf, sondern auch CO_2 in CO und Sauerstoff gespalten. Diese Technologie ist effizient, da Synthesegas nicht in zwei Prozessschritten (Elektrolyse und RWGS), sondern in einem Schritt erzeugt wird. Der Nachteil dieser Technologie ist die Gefahr der Koksbildung, die zur Degradation der Membran führen kann, was weitere Optimierungen der Zellen erfordert [65].

Etablierte Elektrolysetechnologien wie die alkalische Elektrolyse (AEL) und die Protonenaustauschmembran-Elektrolyse (PEM) sind heute fester Bestandteil des industriellen Marktes für die Wasserstofferzeugung. Die norwegische Nel ASA zählt zu den international führenden Herstellern von AEL- und PEM-Elektrolyseuren und beliefert Kunden aus verschiedenen Industriesektoren, darunter die chemische Industrie, der Energiesektor sowie Anwendungen im Mobilitätsbereich. [133] Die US-amerikanische Plug Power Inc. ist primär als Anbieter von Brennstoffzellensystemen etabliert, hat ihr Portfolio in den letzten Jahren jedoch um integrierte, modulare PEM-Elektrolysesysteme erweitert. Diese werden insbesondere für industrielle Anwendungen und Power-to-X-Konzepte als schlüsselfertige Lösungen angeboten [146]. Auf dem europäischen Markt entwickelt die deutsche Sunfire GmbH Elektrolysesysteme zur Herstellung von Wasserstoff und Synthesegas im Rahmen von Power-to-X-Prozessen mit dem Ziel der industriellen Dekarbonisierung. Neben der kommerziellen Produktion alkalischer Elektrolyseure im Multi-Megawatt-Maßstab treibt Sunfire insbesondere die Entwicklung der Hochtemperatur-Elektrolyse auf Basis der Festoxidtechnologie (SOEC) voran. Diese ermöglicht neben der Wasserelektrolyse auch die Co-Elektrolyse von CO_2 und H_2O zur direkten Synthesegasherstellung und weist aufgrund der Nutzung externer Prozesswärme ein hohes Effizienzpotenzial auf. Die Technologie wird derzeit

in Demonstrations- und Pilotanlagen weiterentwickelt und gilt als vielversprechende Option für integrierte Power-to-Liquid-Prozessketten. [164]

Neben elektrochemischen Verfahren werden auch thermokatalytische Ansätze zur nachhaltigen Synthesegasherstellung verfolgt. Unternehmen wie INERATEC und TOPSOE entwickeln Reaktorkonzepte für die Reverse-Water-Gas-Shift-Reaktion (RWGS). INERATEC setzt hierbei auf kompakte, modulare Mikroreaktorsysteme mit hohem Wärmeaustauschpotenzial, die eine effiziente Wärmeintegration sowie flexible Skalierung ermöglichen [84]. Der eREACT^{TM} von TOPSOE wird elektrisch auf die für die RWGS erforderliche Temperatur beheizt [167]. Beide Lösungsansätze betrachten die gesamte Power-to-X-Route und stellen Wärmeintegrationskonzepte dar, die die gesamte Prozesseffizienz steigern.

Im Rahmen des Kopernikus-Projekts P2X wurde am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) gemeinsam mit Industrie- und Forschungspartnern eine modular aufgebaute Demonstrationsanlage realisiert. Diese koppelt erneuerbare Stromerzeugung, Elektrolyse, Synthesegasherstellung und Kraftstoffsynthese in einer durchgängigen Prozesskette. Die Anlage ist auf eine Produktionskapazität im Bereich von mehreren hundert Litern synthetischer Flüssigkraftstoffe pro Tag ausgelegt und dient insbesondere der Untersuchung von Wärmeintegration, Stoffstromführung und Prozesskopplung. Abhängig von den betrachteten Systemgrenzen und Betriebsbedingungen werden Gesamtwirkungsgrade von bis zu etwa 60 % erwartet. Der modulare Aufbau erlaubt eine Skalierung durch Numbering-up, wodurch technologische Risiken im Vergleich zu konventionellen Großanlagen reduziert werden. [102] Insgesamt liefert das Kopernikus-Projekt P2X wesentliche Erkenntnisse zur technischen Machbarkeit, Effizienzsteigerung und Skalierung integrierter Power-to-X-Systeme. Die gewonnenen Ergebnisse bilden eine wichtige Grundlage für die Weiterentwicklung modularer PtX-Anlagen und deren perspektivische Übertragung in industrielle Anwendungen.

2.3. Fischer-Tropsch Synthese

In den 1920er Jahren entwickelten Franz Fischer und Hans Tropsch ein katalytisches Verfahren zur Umsetzung von Synthesegas in ein breites Spektrum von Kohlenwasserstoffen, die sogenannte Fischer-Tropsch-Synthese (FTS). Ursprünglich wurde für das Verfahren Kohle verwendet, jedoch gewannen

über die Jahre andere Kohlenstoffquellen wie Erdgas, Biomasse und CO_2 aus der Luft an Bedeutung. [57, 5]
Die FTS ist eine Polymerisationsreaktion, deren Produkt eine Mischung aus Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Länge mit bis zu 100 C-Atomen enthält und sich vereinfacht durch die Gleichung 2.3 beschreiben lässt. Die Reaktion ist stark exotherm. Als Katalysatoren eignen sich Elemente aus der VIII. Nebengruppe (Eisen- und Platingruppe) im Periodensystem, nämlich Eisen, Cobalt, Nickel und Ruthenium, die im Kapitel 2.3.2 näher erläutert werden. [8, 101, 92, 130, 162]

$$2H_2 + CO \rightarrow (-CH_2-) + H_2O \qquad \Delta_R H^0 = -140bis - 160\ \mathrm{kJ\ mol}_{CO}^{-1} \quad (2.3)$$

Das Produktsprektrum hängt von der Auswahl des Katalysators und den Betriebsbedingungen ab und enthält hauptsächlich gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie auch sauerstoffhaltige Komponenten, wie z. B. Alkohole, siehe Gleichungen 2.4-2.6. [8, 101, 92, 130, 152]

$$(2n+1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O \quad (2.4)$$

$$(2n)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O \quad (2.5)$$

$$(2n-1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n-1}OH + (n-1)H_2O \quad (2.6)$$

Weitere Nebenprodukte, wie Methan, CO_2 und reiner Kohlenstoff, entstehen aus Nebenreaktionen wie der Methanisierungsreaktion (Gleichung 2.7) und der Wassergas-Konvertierungsreaktion (Gleichung 2.8). Unter den Nebenreaktionen ist die Methanisierung am meisten begünstigt und Methan stellt somit ein wichtiges Nebenprodukt dar. [101, 2]

$$3H_2 + CO \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \qquad \Delta_R H^0 = -206\ \mathrm{kJ\ mol}_{CO}^{-1} \quad (2.7)$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad \Delta_R H^0 = -41\ \mathrm{kJ\ mol}_{CO}^{-1} \quad (2.8)$$

Die leicht exotherme Wassergas-Konvertierungsreaktion ist besonders bei der Verwendung eines Eisenkatalysators zu berücksichtigen. Das thermodynamische Gleichgewicht kann durch die Auswahl der Betriebsbedingungen (Temperatur, Druck, Eduktzusammensetzung) beeinflusst werden. Das Gleichgewicht verschiebt sich in Eduktrichtung, wenn die Temperatur erhöht wird, was zu weniger CO_2 führt. Da sich aber im Feed kein CO_2 befindet, beeinflusst eine Temperaturerhöhung die Reaktionsgeschwindigkeit, was zu mehr CO_2 führt. Eine Druckveränderung beeinflusst das Gleichgewicht nicht, da es sich um eine äquimolare Reaktion handelt. Im Gegensatz dazu spielt das H_2/CO Verhältnis eine wichtige Rolle. Eine Erhöhung des H_2/CO-Verhältnisses verschiebt das Gleichgewicht in Eduktrichtung. Das Verständnis dieser Zusammenhänge ist entscheidend für die spätere Interpretation der experimentellen Ergebnisse und für die Auswahl der optimalen Betriebsbedingungen. [101, 2, 138] In der Boudouard Reaktion entsteht neben CO_2 auch inaktiver Kohlenstoff [101], siehe Gleichung 2.9, der sich auf der Katalysatoroberfläche ablagert und zur Aktivitätsabnahme führen kann. Jedoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei den üblichen FTS-Betriebsbedingungen sehr langsam, so dass der CO_2-Anteil aus der Boudouard-Reaktion kaum messbar ist. [116, 81]

$$2CO \rightarrow CO_2 + C(\text{fest}) \tag{2.9}$$

Je nach Betriebstemperatur wird zwischen Hochtemperatur-Fischer-Tropsch (HTFT) und Niedertemperatur-Fischer-Tropsch (LTFT) Synthesen unterschieden. Die HTFT-Synthese findet bei Temperaturen bis 350 °C auf eisenbasierten Katalysatoren statt und die LTFT-Synthese zwischen 200 °C und 250 °C auf eisen- oder cobaltbasierten Katalysatoren. [101]

2.3.1. Reaktionsmechanismus

Es exisitert aktuell keine allgemein anerkannte Vorstellung des Reaktionsmechanismus, mit dem das breite Produktspektrum der FTS in allen Einzelheiten beschrieben werden kann. In der Literatur werden drei Mechanismen diskutiert, die im Grunde eine Polymerisationsreaktion schildern, wie in der Abbildung 2.2 schematisch dargestellt. Die Reaktion fängt mit dem Adsorptionsschritt an, gefolgt von der Kettenstart-, Kettenwachstums- und Kettenabbruchsreaktion. Zum Schluss desorbiert der gebildete Kohlenwasserstoff vom

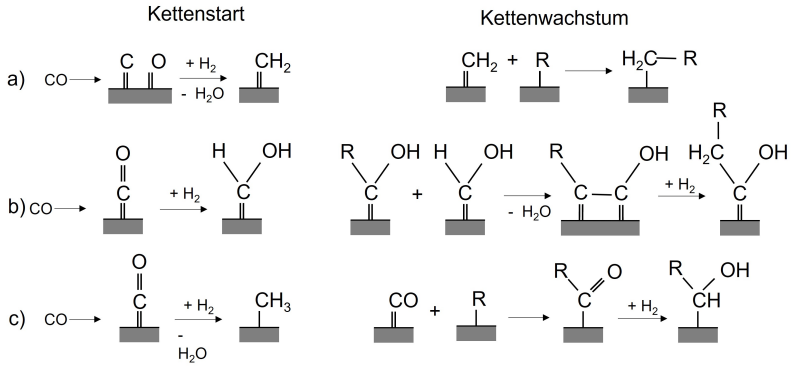


Abbildung 2.2.: Verschiedene Mechanismen für den Kettenstart und Kettenwachstum der FTS: a) Carbid-Mechanismus, b) Enol-Mechanismus und c) CO-Insertions-Mechanismus. Die Abbildung wurde basierend auf den im Text erwähnten Quellen erstellt.

Katalysator [58]. Die drei Mechanismen unterscheiden sich in dem Grundmonomer, das für das Kettenwachstum benötigt wird. Alle drei Mechanismen erfordern eine dissoziative Adsorption von H_2 auf der Katalysatoroberfläche, um den Hydrierungsschritt zu ermöglichen. [1, 3, 151]

Der erste Mechanismus, der sogenannte Carbid-Mechanismus, wurde von Fischer und Tropsch vorgeschlagen. Das CO Molekül adsorbiert dissoziativ am Katalysator. Dabei bildet das Sauerstoffatom mit zwei Wasserstoffen ein Wassermolekül, das von der Katalysatoroberfläche desorbiert. Das Kohlenstoffatom wird zu einer (-CH_2-) Einheit hydriert und stellt das Monomer dar. Mehrere solche Monomere verbinden sich an der adsorbierten Methyleneinheit und bilden eine Kohlenwasserstoffkette, die anschließend ggf. hydriert wird und desobiert. [58, 14]

In dem zweiten Mechanismus, dem Enol-Mechanismus, adsorbiert das CO nicht-dissoziativ an der Katalysatoroberfläche und bildet eine (-COH-) Einheit. Durch die Verknüpfung mehrerer solcher adsorbierter Einheiten unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser entsteht eine Kohlenwasserstoffkette. Im Gegensatz zu dem Carbid-Mechanismus kann dieser Mechanismus die Bildung von sauerstoffhaltigen FT-Produkten wie z. B. Alkoholen erklären. [163, 109, 108, 73]

In dem dritten, von Pichler und Schulz vorgeschlagenen Mechanismus, dem CO-Insertions-Mechanismus, adsorbiert das CO Molekül auf dem Katalysator und dabei wird, wie beim Enol-Mechanismus, die Sauerstoffkomponente nicht abgespalten. Andere CO Moleküle binden sich an das adsorbierte Molekül und durch Abspaltung von Wasser entsteht eine Kohlenwasserstoffkette. Zum Schluss erfolgt ein Hydrierungsschritt und das Molekül desorbiert.[143, 144, 165, 34]

Wird das Molekül zum Schluss hydriert, entsteht dabei ein Paraffin. Im Gegensatz dazu entstehen unter Abspaltung vom Wasserstoff 1-Olefine. Diese Olefine können erneut an den Katalysator adsorbieren und weiter zu längeren Ketten polymerisiert oder mit Hilfe von Wasserstoff hydriert werden. [153, 82] Je länger die Kohlenwasserstoffe sind, desto geringer ist der Anteil an 1-Alkenen. Das bedeutet, dass entweder sich allgemein weniger Alkene bilden oder dass Alkene readsorbieren und zu Alkanen hydriert werden. Laut Pichler et al. [145] lassen sich längerkettige Alkene besser in der Flüssigphase auf der Katalysatoroberfläche lösen, was zu einer höheren Readsorptionswahrscheinlichkeit führt.

2.3.2. Katalysatoren

Die Katalysatoren (Eisen, Cobalt, Nickel und Rutherium), die sich für die FTS eignen, stammen aus der Eisen-Platin-Gruppe des Periodensystems. Trotz der guten Eigenschaften wird Ruthenium aufgrund seiner geringen Verfügbarkeit und des somit hohen Preises kaum für die FTS Synthese verwendet. Die Verwendung von Nickel als Katalysator führt zu einer hohen Methanselektivität, weshalb es für die Methanisierungsreaktion eingesetzt wird und sich für mittel- und langkettige Kohlenwasserstoffe nicht eignet. [8, 98, 152] Cobalt- und eisenbasierte Katalysatoren sind die meistverwendeten Katalysatoren für die FTS und werden je nach Zielproduktspektrum gezielt eingesetzt. Im Allgemeinen sind Cobaltkatalysatoren unempfindlicher gegenüber dem in der FTS produzierten Wasser und ermöglichen längere Betriebszeiten, während Eisenkatalysatoren aufgrund dessen schneller deaktivieren. Eisen ist günstiger als Cobalt und eignet sich für die Produktion von kurzkettigen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Im Gegensatz dazu führt der Cobaltkatalysator zu langkettigen, meist gesättigten Molekülen, die zum Großteil bei Raumtemperatur wachsförmig sind. [33, 110, 12]
Ein anderer Unterschied zwischen Eisen- und Cobaltkatalysatoren ist deren

WGS-Aktivität. Auf einem Eisenkatalysator findet die WGS Reaktion statt, was zur Bildung von CO_2 und zu einer niedrigeren Selektivität von Kohlenwasserstoffen führt, während der Cobaltkatalysator eine sehr niedrige WGS Aktivität aufweist. Andererseits kann die RWGS-Reaktion vorteilhaft sein, da sie einen neuen potentiellen Weg zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen darstellt, nämlich durch die direkte Aktivierung von CO_2. [68, 103]
Hinsichtlich der Betriebsbedingungen weisen Cobaltkatalysatoren bei Temperaturen zwischen 200 °C und 250 °C und hohen Drücken eine hohe Aktivität auf und werden somit in der LTFT-Synthese eingesetzt. Dem gegenüber sind Eisenkatalysatoren bei solchen Temperaturen nicht ausreichend aktiv, weshalb sie bei Temperaturen zwischen 300 °C und 350 °C in der sogenannten HTFT-Synthese verwendet werden.

Da die Herstellung kurzkettiger ungesättigter Kohlenwasserstoffe das Ziel dieser Arbeit ist, liegt hier der Fokus auf der eisenbasierten HTFT-Synthese. Um die Stabilität und Selektivität des Eisenkatalysators zu erhöhen, werden bei der Katalysatorherstellung zusätzliche Komponenten (Promotoren und Träger) dazugegeben.
Um die Stabilität und Dispersion der aktiven Phase zu erhöhen, werden unterschiedliche Träger, wie SiO_2, TiO_2, α-Al_2O_3 und neuartige nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien in Betracht gezogen. Diese Strukturen dienen zur besseren Verteilung der Eisenpartikel, da sonst dicht beieinander liegende Eisenpartikel zur Aggregatbildung neigen.
Um die Aktivität und Produktselektivität des Katalysators zu beeinflussen, werden Promotoren dazugegeben. Die Rolle von Kupfer und Kalium als Promotoren wurde umfangreich untersucht. Die Zugabe von Kupfer verbessert die Dispersion der Eisenpartikel. Des Weiteren wurde festgestellt, dass der CO-Umsatz vom Kupferanteil im Katalysator abhängt. Während Kupfer zu höherem Umsatz führt, wurde gezeigt, dass der Kaliumanteil die Selektivität stark beeinflusst und die Bildung langkettiger Kohlenwasserstoffe begünstigt. Außerdem werden die Hydrierung von Olefinen und die Isomerisierungsreaktionen durch Zugabe von Kalium unterdrückt. [152, 68, 173, 174, 115, 136]

Der Eisenkatalysator muss zuerst durch Reduktion in die aktive Phase überführt werden, da er als Fe_3O_4 vorkommt. In der Literatur kommen unterschiedliche Reduktionsmedien bei hohen Temperaturen vor, wie z. B. CO-, H_2-Atmosphäre oder eine Kombination aus beiden. Die Zusammensetzung wird in der Charakterisierungsphase untersucht. Fe_3O_4 wird zum Schluss zu metallischem α-Fe und bei CO-Zufuhr in Eisencarbide umgewandelt, die

FTS-aktiv sind. Eine Reoxidation der aktiven Phasen führt zur Bildung von FTS-inaktivem Fe_3O_4 und somit einer niedrigeren Katalysatoraktivität. Diese Deaktivierung kann jedoch durch eine erneute Durchführung der Reduktion beseitigt werden.

Eine weitere Katalysatordeaktivierung kann durch die Bildung von sogenanntem "Soft Coke" oder "Hard Coke" auftreten. "Soft Coke" besteht aus relativ wasserstoffreichen, oligomeren bis polymerartigen Kohlenwasserstoffspezies. Diese Ablagerungen entstehen aus schweren Wachsen, Olefinen oder unvollständig hydrierten Zwischenprodukten und führen überwiegend zu einer reversiblen Deaktivierung durch Blockierung aktiver Zentren oder Poren. Unter hydrierenden Bedingungen können sie teilweise oder vollständig entfernt werden. "Hard Coke" hingegen umfasst stark kondensierte, wasserstoffarme Kohlenstoffstrukturen mit aromatischem bis graphitischem Charakter. Er entsteht häufig durch fortschreitende Dehydrierung und Kondensation von initially gebildetem "Soft Coke", begünstigt durch hohe Temperaturen, lange Verweilzeiten oder lokale Wasserstoffverarmung. "Hard Coke" ist fest an die Oberfläche gebunden, thermisch sehr stabil und verursacht in der Regel eine irreversible Katalysatordeaktivierung, da seine Entfernung meist nur durch oxidative Regeneration möglich ist. [89, 160, 11, 147, 155]

Neben den katalytischen Eigenschaften gibt es auch andere Aspekte, wie die physikalische und chemische Stabilität, Partikelgröße und -aufbau, sowie Limitierungen in Wärme- und Stofftransport, die bei der Auswahl und Auslegung berücksichtigt werden müssen.

2.3.3. Einfluss der Betriebsparameter auf die Aktivität und Produktverteilung

Der Einfluss der Betriebsparameter, wie Temperatur, Druck, Eduktzusammensetzung und Verweilzeit auf die Produktverteilung der eisenbasierten FTS wurde in mehreren Studien untersucht. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer kürzeren mittleren Kettenlänge. Anderson et al. [6] zeigten außerdem, dass der CO Umsatz mit steigender Temperatur zunimmt, der Anteil der sauerstoffhaltigen Komponenten sinkt, der Olefinanteil konstant bleibt und das Verhältnis von 2-Buten zu 1-Buten zunimmt. Weitere Studien von Donnelly und Satterfield [43] und Todic et al. [166] bestätigten diesen Einfluss der Temperatur auf die Produktverteilung.

Eine Druckerhöhung führt laut Anderson et al.[6] zu längeren Kohlenwasserstoffketten und einem höheren Oxygenatenanteil. Der Olefinanteil wird dadurch nicht beeinflusst. Todic et al. [166] zeigte ebenso eine Abhängigkeit der Kettenlänge vom Druck. Während Aussagen bezüglich des Druckeinflusses auf die Kettenlänge dabei ähnlich sind, ist der Druckeinfluss auf die Olefine in der Literatur nicht eindeutig. In der Arbeit von Todic et al [166] steigt das Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis mit zunehmendem Druck an und der Anteil der 2-Olefine bezogen auf den gesamten Olefinanteil sinkt. Gorimbo et al. [69] zeigte eine leichte Abnahme der Olefinfraktion mit steigendem Druck und Makhura et al. [121] ein verringertes Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis.

Donnelly und Satterfield [43] sowie Todic et al. [166] berichten von kürzeren Kohlenwasserstoffketten und geringeren Olefinanteilen bei höheren H_2/CO Verhältnissen. Besonders nehmen die 2-Olefine ab, da es durch den höheren Partialdruck des H_2 zu einer Hydrierung als sekundäre Reaktion anstatt einer Isomerisierung der Doppelbindung kommt.

Eine geringere Raumgeschwindigkeit und somit höhere Verweilzeit führt zu höheren CO Umsätzen. Bukur et al. [18] und Todic et al. [166] zeigten ein sinkendes Olefin-zu-Paraffin-Verhältnis bei zunehmender Verweilzeit. Das ist auf die Readsorption von Olefinen und die nachfolgende Hydrierung zu Paraffinen zurückzuführen.

2.3.4. Reaktor

Aufgrund der exothermen Natur der Fischer-Tropsch-Synthese muss die entstandene Wärme abgeführt werden, sodass der Reaktor nahezu isotherm betrieben werden kann. Lokale Hotspots erhöhen die unerwünschte Methanbildung und können zur Katalysatordeaktivierung führen. Über die Jahre wurden unterschiedliche Wirbelschichtreaktoren entwickelt, siehe Abbildung 2.3. [46] Für die HTFT haben sich zwei Reaktortechnologien etabliert: feste Wirbelschicht (engl. fixed fluidised bed (FFB)) und zirkulierende Wirbelschicht (engl. circulating fluidised bed (CFB)). CFB Reaktoren wurden für die erste FT Anlage in Sasolburg verwendet und Ende der ‘70er Jahre von Sasol durch weiterentwickelte FFBs ersetzt. [48] Beide Reaktortypen sind Zweiphasensysteme (gasförmig und fester Katalysator). Bei niedrigeren Betriebstemperaturen wird mehr Wachs produziert, was zu einer Flüssigphase im Reaktor führt. Dafür werden Rohrbündel- sowie Blasensäulenreaktoren eingesetzt. [61, 70] In den Rohrbündelreaktoren sind die Katalysatorpartikel, meistens im Pelletform,

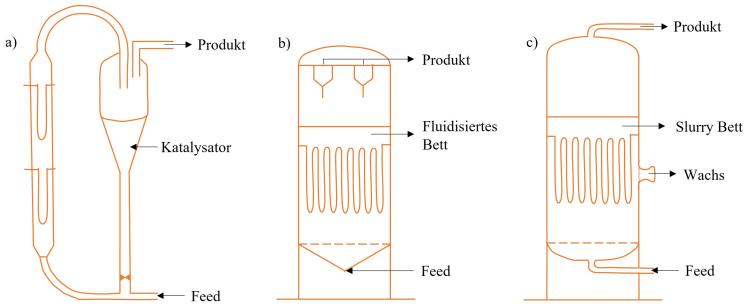


Abbildung 2.3.: Unterschiedliche Wirbelschichtreaktoren eingesetzt für die FTS: a) zirkulierende Wirbelschicht (engl. circulating fluidised bed (CFB)), b) fixed fluidised bed (FFB)) und c) Slurry Blasensäulenreaktor. Bild stammt aus [46].

als Festbett angeordnet, während die feinen Katalysatorpartikel im Blasensäulereaktor in einer Flüssigkeit suspendiert sind. Beide Reaktortechnologien haben gewisse Nachteile. In den Rohrbündelreaktoren steigt der Druckverlust sowie die Gefahr der Hotspotbildung aufgrund von unzureichender Wärmeabfuhr. Die Blasensäulenreaktoren sind zwar günstiger und arbeiten näher an der Isothermie, die Katalysatorabtrennung ist jedoch aufwendiger und die Hochskalierung herausfordernd.

Am Institut für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) am KIT wird an mikrostrukturierten Reaktoren zur Prozessintensivierung geforscht. Das Spin-Off Unternehmen, INERATEC®, brachte die mikrostrukturierten Reaktoren für die Fischer-Tropsch-Synthese auf den Markt, siehe Abbildung 2.4. Der Reaktor besteht aus dünnen Metallplatten, in die Kanalstrukturen eingearbeitet wurden. Diese Metallplatten werden so gestapelt, das abwechselnd auf eine Ebene die Reaktion stattfindet und auf der nächsten Ebene das Kühlmedium fließt. Der Katalysator liegt im Form eines Festbetts in den Kanalstrukturen. Die geringe Höhe der Kanäle ermöglicht eine große Austauschfläche pro Volumen zwischen Reaktionszone und Kühlmedium für die Wärmeabfuhr und somit isotherme Reaktionsbedingungen. Der Druckverlust kann durch geeignete Auswahl der Partikelgröße und Plattengeometrie begrenzt werden. Aufgrund des modularen Aufbaus eignet sich die Technologie nicht nur für den Labormaßstab, sondern auch für größere Anlagen.[117, 99]

Abhängig von der Betriebstemperatur ist ein differenzierter Einsatz von verschiedenen Kühlmedien von Vorteil. Der Einsatz von Wasser als Kühlmedium

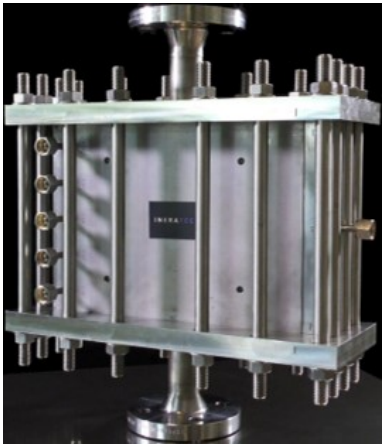


Abbildung 2.4.: Mikrostrukturierter Reaktor der Firma INERATEC. Das Bild stammt aus der Pressemitteilung [96]. Die Platten mit den Mikrokanalstrukturen sind übereinander geschweißt. Der Katalysator befindet sich als pulverförmiges Festbett in den reaktionsseitigen Kanalstrukturen. Die Reaktionswäre wird mittels Verdampfungskühlung abgeführt.

ermöglicht im Temperaturbereich zwischen 150-250 °C einen stabilen Reaktorbetrieb. Die Reaktionswärme wird abgeführt, indem ein Teil des Wassers verdampft. Dabei bleibt die Temperatur konstant. Höhere Temperaturen erfordern wiederum sehr hohe Drücke, damit das Wasser flüssig bleibt, daher werden bei hohen Temperaturen oft Alternativen gesucht. Wärmeträgeröle sind synthetische Öle, die meistens zwischen 200 °C und 350 °C als Kühlmedien für exotherme Prozesse verwendet werden. Je höher die Temperatur, desto höher ist die Zersetzungsgefahr von Wärmeträgerölen. Für Temperaturen über 300 °C bieten sich Spezialöle oder temperaturbeständige Alternativen wie z. B. Salzschmelzen, an. Die aus der FTS abgeführte Wärme kann wiederum in anderen Prozessschritten, die Wärme benötigen, verwendet werden.

2.3.5. Modellierung der Produktverteilung

Die Produktverteilung der FTS kann vereinfacht mit dem Anderson-Schulz-Flory (ASF) Modell beschrieben werden [59]. Dabei wurde zuerst angenommen, dass das Produktspektrum ausschließlich aus linearen n-Alkanen besteht. Das mathematische Modell beschreibt die Verteilung der Kettenlängen in

Polymeren und geht davon aus, dass die Wahrscheinlichkeit, dass eine Kette eine bestimmte Länge hat, proportional zur Länge der Kette ist. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit wird mit α und der Abbruch mit 1-α bezeichnet. Anhand dieser Größe kann die stoffmengenspezifische oder massenbezogene Produktverteilung x_{n_C} bzw. w_{n_C} in Abhängigkeit der Kohlenstoffanzahl n_C berechnet werden:

$$x_{n_C} = (1-\alpha)\alpha^{n_C-1} \tag{2.10}$$

$$w_{n_C} = (1-\alpha)^2\alpha^{n_C-1} \tag{2.11}$$

Die Kettenwachstumsabhängigkeit ist von den Reaktionsbedingungen, siehe Kapitel 2.3.4, und vom Katalysator abhängig. Sie kann zwischen 0 und 1 variieren, wobei kleine α die Bildung von kurzkettigen und große α die Bildung von langkettigen Kohlenwasserstoffen bedeuten. Somit kann die Zusammensetzung des Produktspektrums aus der FTS entsprechend angenähert werden, wie in Abbildung 2.5 zu sehen ist. In der Praxis wird die Gleichung 2.10 logarithmiert und α ist aus der Steigung der entstandenen Gerade zu bestimmen.

In der Literatur wird über signifikante Unterschiede zwischen diesem Modell und der Realität berichtet [110]. Die Methanselektivität weicht stark vom Modell ab und wird unterschätzt. Schulz et al. [154] erklärten die hohe Methanselektivität mit der Annahme, dass die Methanisierungsreaktion an anderen aktiven Zentren bevorzugt läuft. Des Weiteren weichen der Ethan- und Ethenanteil vom Modell ab. Grund für diese Abweichung ist die Readsorption von Ethen, die zu weiterem Kettenwachstum oder zur Bildung von Ethan führen kann [91]. Dies resultiert in einem niedrigeren Ethen-zu-Ethan-Verhältnis im Vergleich zur Realität. Weitere Studien weisen auf eine Veränderung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit mit steigender Kettenlänge hin und die Produktverteilung wird mit zwei α-Werten beschrieben [41]. Kuiper et al. [106] führte diese Abweichungen auf das Vorkommen von sekundären Reaktionen zurück.

Neben dem ASF-Modell wurden in den vergangenen Jahren präzisere kinetische Modelle entwickelt, darunter Modelle, die auf einer Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson Kinetik basieren und Modelle, die auf Elementarreaktionen aufbauen. Anderson [4] schlug eine Reaktionsrate vor, die einen Term für die

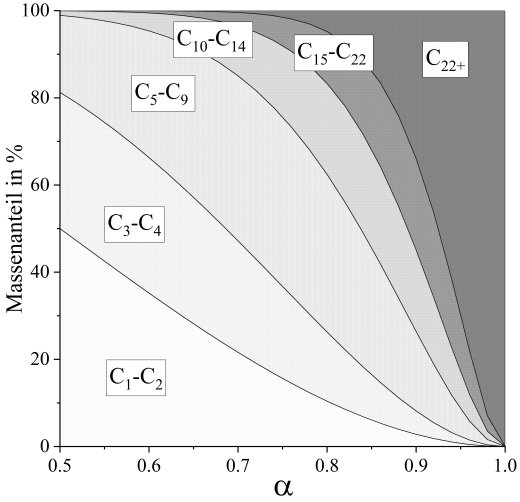


Abbildung 2.5.: Produktverteilung als Massenanteil nach der idealen ASF Verteilung, abhängig von der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α, basierend auf [101].

Wasserhemmung beinhaltet. Die Gleichung wurde von Huff und Satterfield [80], sowie Dry [45] unter der Annahme, dass CO und H_2O stärker als H_2 und CO_2 adsorbieren, abgeleitet. Nettelhoff et al. [134], Ledakowicz et al. [113] und Deckwer et al. [39] entwickelten ein kinetisches Modell, das von einer CO_2-Hemmung ausgeht. Die WGS Aktivität bei Eisenkatalysatoren spielt eine große Rolle in der Auswirkung von H_2O und CO_2 auf die Reaktionsgeschwindigkeit der FTS. Ledakowicz et al. [113] schlugen ein Modell vor, das sowohl einen Term für die H_2O- als auch für die CO_2-Hemmung beinhaltet, um den CO Umsatzgrad sowohl bei Katalysatoren mit hoher als auch mit geringer WGS Aktivität darstellen zu können. Basierend auf den ersten Modellen wurden in den folgenden Jahren sowohl für die eisen- als auch für die cobaltbasierte FTS zahlreiche Modelle entwickelt, die die Mechanismen dahinter besser zu verstehen versuchen und die Produktverteilung genauer abbilden [149][83][172][140][175].

Für die Modellierung der HTFT wird in dieser Arbeit das Modell von Wang et al. [175] verwendet, in dem es sich um ein detailliertes mechanistisches Modell unter Berücksichtigung der Olefin-Readsorptionsphänomene handelt.

Der von Lox und Froment [118][119] vorgeschlagene Mechanismus wurde von Wang et al. durch die Einführung der Olefinreadsorption erweitert. In einem ersten Schritt adsorbiert das Wasserstoffmolekül dissoziativ an zwei freien aktiven Zentren. Die nächsten Schritte stellen die Adsorption von CO an H_2-modifizierten aktiven Zentren dar und beschreiben die Initiierungsreaktion. Danach erfolgen Hydrierungsschritte, die entweder durch eine Hydrodesorption zur Methanbildung oder durch weitere Adsorption von CO zum Kettenwachstum führen. Basierend auf diesen Elementarreaktionen wurden Reaktionsraten formuliert, um die Produktverteilung zu beschreiben. Die Methanselektivität wurde dabei separat betrachtet. Der Gesamtkettenwachstumsfaktor α_n ist eine Kombination aus der ASF Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α_A und dem Readsorptionsfaktor β_n. Somit ist der Gesamtkettenwachstumsfaktor nicht mehr konstant, wie in der ASF Theorie, sondern abhängig von der Kettenlänge. Anhand der Gleichungen 2.16-2.19 werden die Reaktionsgeschwindigkeiten von Methan, Paraffinen, Olefinen und CO_2 berechnet. Die Summe daraus ergibt die CO Umsetzungsgeschwindigkeit.

$$\alpha_1 = \frac{k_1 P_{\mathrm{CO}}}{k_1 P_{\mathrm{CO}} + k_{5\mathrm{M}} P_{\mathrm{H_2}}} \tag{2.12}$$

$$\alpha_{\mathrm{A}} = \frac{k_1 P_{\mathrm{CO}}}{k_1 P_{\mathrm{CO}} + k_5 P_{\mathrm{H_2}} + k_6} \tag{2.13}$$

$$\alpha_n = \frac{k_1 P_{\mathrm{CO}}}{k_1 P_{\mathrm{CO}} + k_5 P_{\mathrm{H_2}} + k_6 (1 - \beta_n)} \tag{2.14}$$

$$\beta_n = \frac{k_{-6}}{k_6} \frac{P_{\mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n}}}{\alpha_A^{n-1} \frac{k_1 \mathrm{CO}}{k_1 \mathrm{CO} + k_5 P_{\mathrm{H_2}}} + \frac{k_{-6}}{k_1 \mathrm{CO} + k_5 P_{\mathrm{H_2}} + k_6} \sum_{i=2}^{n} (\alpha_A^{i-2} P_{C_{n-i+2}H_{n-i+2}})} \qquad (n \geq 2) \tag{2.15}$$

$$r_{\mathrm{CH_4}} = \frac{k_{5M} P_{\mathrm{H_2}} \alpha_1}{1 + (1 + \frac{1}{K_2 K_3 K_4} \frac{P_{H_2O}}{P_{\mathrm{H_2}}^2} + \frac{1}{K_3 K_4} \frac{1}{P_{\mathrm{H_2}}} + \frac{1}{K_4}) \sum_{i=1}^{N} (\prod_{j=1}^{i} \alpha_j)} \tag{2.16}$$

$$r_{C_nH_{2n+2}} = \frac{k_5 P_{H_2} \prod_{j=1}^{n} \alpha_j}{1 + (1 + \frac{1}{K_2 K_3 K_4} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^2} + \frac{1}{K_3 K_4} \frac{1}{P_{H_2}} + \frac{1}{K_4}) \sum_{i=1}^{N} (\prod_{j=1}^{i} \alpha_j)} \quad (n \geq 2) \tag{2.17}$$

$$r_{C_nH_{2n}} = \frac{k_6 (1 - \beta_n) \prod_{j=1}^{n} \alpha_j}{1 + (1 + \frac{1}{K_2 K_3 K_4} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^2} + \frac{1}{K_3 K_4} \frac{1}{P_{H_2}} + \frac{1}{K_4}) \sum_{i=1}^{N} (\prod_{j=1}^{i} \alpha_j)} \quad (n \geq 2) \tag{2.18}$$

$$r_{CO_2} = \frac{k_V (P_{CO} P_{H_2O} / P_{H_2}^{0,5} - P_{CO_2} P_{H_2}^{0,5} / K_P)}{1 + K_V P_{CO} P_{H_2O} / P_{H_2}^{0,5}} \tag{2.19}$$

2.4. Skelettisomerisierung

Verzweigte Moleküle haben aufgrund ihrer Eigenschaften eine große Bedeutung in der chemischen Industrie und besonders in der Raffineriebranche. Solche Moleküle können in einem Isomerisierungsschritt entstehen, bei dem die Molekülstruktur modifiziert wird, ohne die Kohlenstoffanzahl zu verändern, siehe Gleichung 2.20. Die Isomerisierungsreaktion kann hauptsächlich in sechs Formen auftreten: Doppelbindungisomerisierung, Konformationsisomerisierung, stereochemische Isomerisierung, Skelettisomerisierung, Hydroisomerisierung und Isomerisierung von Aromaten. [49, 37, 101]

$$n - C_nH_{2n} \rightleftharpoons i - C_nH_{2n} \tag{2.20}$$

Im Fokus dieser Arbeit steht die Skelettisomerisierung von n-Buten in Isobuten. Dabei findet eine Strukturveränderung eines aliphatischen Moleküls ohne Hydrierung statt. Skelettisomerisierung ist eine säurekatalysierte Reaktion und tritt auch als Nebenreaktion bei anderen säurekatalysierten Prozessen, wie z.B. Hydrocracken und Hydrotreatment auf. Die Reaktion ist leicht exotherm (-5 bis -20 kJ mol^{-1}) und thermodynamisch limitiert. Da das FT Produkt Oxygenate enthält, können sauerstoffbedingte Nebenreaktionen auftreten und je nach Katalysatorstruktur zur Deaktivierung des Katalysators führen.

[32, 35] In der Industrie werden gewöhnlich n-Butene, n-Pentene und n-Hexene isomerisiert. Langkettige Alkene lassen sich schwer isomerisieren, da als Nebenreaktion eine Spaltung der Moleküle vorkommt. [177, 139, 101]

2.4.1. Katalysatoren

Die Säurefunktion des Katalysators ist ein sehr wichtiger Faktor bei der Katalysatorauswahl für die Skelettisomerisierung, da die Reaktion an Bronstedsauren Zentren stattfindet. Mesoporöse und amorphe Silicium- und Aluminiumoxid-Katalysatoren zeigen eine gute Aktivität und Isobutenselektivität. Die Reaktion findet gewöhnlich bei Umgebungsdruck und hohen Temperaturen bis zu 450 °C statt. Diese Katalysatoren haben jedoch einen kurzen Lebenszyklus aufgrund von Kohlenstoffablagerungen auf der Katalysatoroberfläche. Die benötigte Regeneration aufgrund der Deaktivierung macht sie für einen kommerziellen Prozess ungeeignet. [78, 28]

Mikroporöse Alternativen, wie Zeolithe, zeigen eine längere Lebensdauer und eine hohe Isobutanselektivität auch bei niedrigeren Temperaturen (typischerweise bei ca. 300 °C bis 350 °C). [125, 127, 129, 178, 26, 40] Im 18. Jahrhundert wurde der Begriff “Zeolith” (auf Griechisch zeo - “sieden” und lithos - “Stein”) zum ersten Mal verwendet, um ein Mineral zu beschreiben, das die Fähigkeit hatte, bei hohen Temperaturen Wasser zu verlieren und bei Raumtemperatur Wasser der Umgebung zu entziehen. Neben den natürlich vorkommenden Zeolithen werden sie heutzutage auch synthetisch hergestellt und gezielt an der Anwendung angepasst.
Zeolithe bestehen aus einem mehrdimensionalen Kristallgerüst aus vernetzten TO_4-Tetraedern. Das T steht für das Atom im Zentrum und ist meistens ein Silizium- bzw. Aluminiumatom. Die Tetraeder, auch primäre Baueinheit (engl. Primary Building Units (PBU)) genannt, sind über Sauerstoffbrücken miteinander verbunden und bilden größere Baugruppen, die sogenannten sekundären Baueinheiten (engl. Secondary Building Units (SBU)). Mehrere SBUs gestalten die Verbundbaueinheit (engl. Composite Building Unit (CPU)), die dann das Kristallgerüst des Zeolithen aufbauen. Je nach Zentrumsatom, -anzahl und -anordnung entstehen Poren und Kanäle, in denen Gasmoleküle adsorbieren können. Diese Poren werden anhand der Ringgröße beschrieben, die angibt, wie viele Zentrumsatome die Pore aufspannen. Zum Beispiel wird ein 10-MR Ringkanal aus zehn Zentrumsatomen gebildet. Kleine Poren sorgen dafür, dass große Moleküle nicht eintreten.

Eine andere wichtige Größe für die Charakterisierung von Zeolithen ist die Säurestärke, die durch das Verhältnis der unterschiedlichen Zentrumsatome definiert wird. Zum Beispiel gilt für einen Zeolithen bestehend aus Silizium und Aluminium als Zentrumsatome: je niedriger das Si/Al Verhältnis, desto saurer der Katalysator. Nebenreaktionen, wie Dimerisierung und Spaltung, werden somit durch die gezielt ausgewählte Säurestärke und Porensystem unterdrückt. Für die Skelettisomerisierung von n-Buten eigenen sich Katalysatoren mit einer 10-gliedrigen Ringgröße und einer Säurestärke höher als die, die für die Doppelbindungsisomerisierung benötigt wird, und niedriger als die, die die protolytische Spaltung verstärkt. [176]

Für die Skelettisomerisierung werden Zeolithe wie z.B. TON (ZSM-22, Theta-1, Nu-10, ISI-1, KZ,2), MTT (ZSM-23, EU-13, ISI-4, KZ-1), FER (Ferrierit), AEL ($AlPO_4$-11) und MFI (ZSM-5) benutzt. TON und MTT haben eindimensionale Kanäle (bis zu 10-MR) und eine hohe Säurestärke aufgrund des hohen Si/Al-Verhältnisses. In den eindimensionalen Strukturen ist das Porenblockierungsphänomen nach wenigen Betriebsstunden erkennbar. Im Gegensatz dazu haben FER und AEL eine zwei-dimensionale Kanalstruktur, die zu einer höheren Isobutenselektivität und längeren stabilen Betriebsdauer führt. Im Vergleich zu FER zeigt MFI einen höheren Butenumsatz, aber bevorzugt Oligomerisierungsreaktionen, die zu einer geringeren Isobutenselektivität führen. [78]
Hinsichtlich Stabilität und Selektivität weist FER von allen Zeolithen die besten katalytischen Eigenschaften für die Skelettisomerisierung von n-Buten auf. [97, 128, 114] Dies ist auf die zwei-dimensionale Kanalstruktur zurückzuführen, in der 10-MR Kanäle 8-MR Kanäle kreuzen, siehe Abbildung 2.6. Die 8-MR Poren besitzen Abmessungen von 0,35 x 0,48 nm und die 10-MR Poren von 0,42 x 0,54 nm. Obwohl die Skelettsisomerisierung in den 10-MR Kanälen stattfinden, verbessern die 8-MR Strukturen die Leistung des Katalysators, indem sie das Entweichen der Nebenprodukte ermöglichen und somit den Platz im Inneren des Katalysators befreien. Studien zeigen eine Betriebsdauer von bis zu 1200 h.

Die Katalysatorleistung des Ferrierits ändert sich mit der Katalysatorlaufzeit. Ein hoher Umsatz und ein hoher Anteil an Nebenprodukten sind in der ersten Betriebsphase auf einem frischen Katalysator zu sehen. Mit zunehmenden kohlenstoffhaltigen Ablagerungen sinkt der Anteil an Nebenprodukten und steigt die Isobutenselektivität. Weitere Ablagerungen führen jedoch zu einer Deaktivierung des Katalysators. Studien deuten auf einen zweistufigen Abscheidungsmechanismus hin. Zuerst werden die 8-MR Poren verstopft. Mit

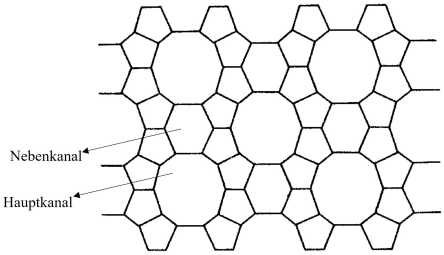


Abbildung 2.6.: Aufbau der Ferrieritsstruktur bestehend aus 10-MR Kanälen (Hauptkanäle), in denen die Reaktion stattfindet, und aus 8-MR Kanälen (Nebenkanälen), die das Entweichen der Nebenprodukte ermöglichen.

zunehmender Katalysatorlaufzeit werden auch die 10 MR-Poren verstopft und der Katalysator muss regeneriert werden. Die Geschwindigkeit, mit der die Deaktivierung auftritt, hängt von dem Katalysator, den Reaktionsbedingungen, der Katalysatorlaufzeit und der Edukt- und Produktzusammensetzung ab. Eine Erhöhung der Säurestärke des Katalysators führt zu einer Verstärkung der Verkokungsreaktion und beschleunigt somit die Deaktivierung. Steigt der Partialdruck von kohlenstoffhaltigen Komponenten, sowohl durch Druckerhöhung als auch über die Eduktzusammensetzung, deaktiviert der Katalysator schneller. Unabhängig von den Betriebsbedingungen ist die Deaktivierung ein unvermeidbarer Prozess, der mit steigender Katalysatorlaufzeit zunimmt. [157]

2.4.2. Reaktionsmechanismen

Bei der Skelettisomerisierung von Alkenen mit fünf oder mehr Kohlenstoffatomen durchläuft die Reaktion einen monomolekularen Mechanismus. Die Protonierung der Doppelbindung führt zur Bildung eines Carbokations, aus dem zum Schluss entweder ein Alken oder ein Skelettisomer entsteht. Zahlreiche Studien schlagen jedoch unterschiedliche Reaktionsmechanismen zur Skelettisomerisierung von n-Buten vor, die in drei Hauptgruppen klassifiziert werden können: monomolekularer, bimolekularer und pseudo-monomolekularer Mechanismus. [101, 42, 90] Laut dem monomolekularen Mechanismus bindet sich n-Buten an die Katalysatoroberfläche oder an einem Kohlenstoffatom auf der Katalysatoroberfläche. Dadurch bildet sich ein Cyclopropylkation, bei dem

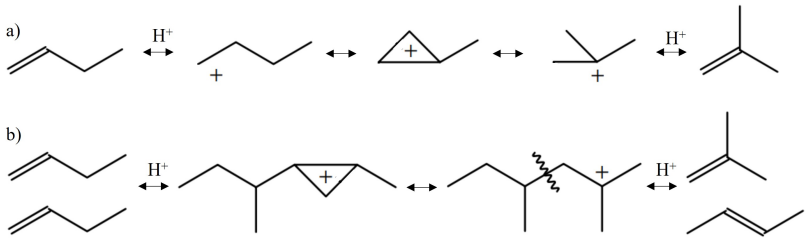


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung der Reaktionsmechanismen der Isomerisierungsreaktion: a) monomolekularer Mechanismus und b) bimolekularer Mechanismus, basierend auf [101].

sich die Bindung zwischen dem primären und dem sekundären Kohlenstoffatom öffnet. Die Anwesenheit von Nebenprodukten wie Propen und Penten im Produktstrom der Skelettisomerisierung unterstützt die Theorie, dass die Reaktion nach einem bimolekularen Mechanismus erfolgt. Laut diesem Mechanismus werden zwei n-Butenmoleküle zuerst dimerisiert, danach isomerisiert und zum Schluss in ein Isobutenmolekül und n-Buten gespalten. Durch eine weitere Dimerisierung dieser beiden Moleküle können zwei Isobuten-Moleküle entstehen. Durch die Spaltung eines C_8-Kohlenwasserstoffs können auch Nebenprodukte wie Propene und Pentene entstehen. [23, 77] Beide Mechanismen sind in der Abbildung 2.7 zu sehen.

Ein dritter Mechanismus wurde von Guisnet et al. vorgeschlagen, nämlich der pseudo-monomolekulare Mechanismus. Dabei bindet sich ein n-Buten an einem Carbeniumion, das sich in den Kohlenstoffablagerungen auf der Katalysatoroberfläche befindet. Dadurch bildet sich ein sekundäres Carbokation und nach einer Verlagerung einer Methylgruppe ein Isobutenmolekül. Somit wird die Bildung eines primären und energetisch ungünstigen Carbokations vermieden.[72]

Obwohl die Studien unterschiedliche Mechanismen stützen, zeigen sie alle eine deutliche Abhängigkeit von den Kohlenstoffablagerungen. Diese führen zuerst zu einer Verbesserung der Isobutenselektivität, jedoch später zu einer Katalysatordeaktivierung, wie im Kapitel 2.4.1 beschrieben. Während der ersten Betriebsphase sind viele Nebenprodukte zu sehen, die auf einen bimolekularen Mechanismus hinweisen. Mit zunehmender Betriebszeit und somit mehr Kohlenstoffablagerungen auf der Katalysatoroberfläche nimmt der Anteil von Nebenprodukten ab, was eher auf einen monomolekularen/pseudo-monomolekularen Reaktionsweg hindeutet. [169, 79, 71]

2.4.3. Einfluss der Betriebsparamereter auf die Aktivität und Produktverteilung

Die Hauptnebenprodukte der Skelettisomerisierung von 1-Buten sind cis-/trans-Buten aus der Doppelbindungisomerisierung und C_2-C_3 und C_{5+} Kohlenwasserstoffe aus dem bimolekularen Mechanismus (Dimerisierung und Spaltung).
Die Doppelbindungsisomerisierung der Butene kann im Gegensatz zur Skelettisomerisierung bei Raumtemperatur über einem sauren Katalysator oder thermisch bei hohen Temperaturen stattfinden [74]. Die Doppelbindungisomerisierung von 1-Alkenen zu internen Alkenen wird zwar thermodynamisch begünstigt, kann aber durch sterische Effekte gehemmt werden. Mit steigender Kohlenstoffkettenlänge des Alkens verringert sich die Wahrscheinlichkeit einer Doppelbindungisomerisierung. [101] Da sowohl 1-Buten als auch cis-/trans-Buten skelettisomerisiert werden können, sind die drei Moleküle in kinetischen Studien als n-Buten zusammengefasst [22][171].

Der bimolekulare Mechanismus tritt vor allem auf, wenn der Katalysator frisch ist, und nimmt mit steigender Reaktionslaufzeit aufgrund der Verkokung, wie im Kapitel 2.4.2 beschrieben, ab. Dadurch sinkt der Nebenproduktanteil, während die Selektivität von Isobuten steigt. [141, 157, 55, 169] De Jong et al. [35] und Domokos et al. [42] stellten fest, dass weitere Verkokung über eine längere Laufzeit zur Abnahme des n-Buten Umsatzes und demzufolge zu geringerer Isobutenausbeute führt.
Hohe Temperaturen fördern die Verkokung und unterdrücken den bimolekularen Mechanismus und die Dimerbildung. Des Weiteren nimmt die Gleichgewichtskonzentration des Isobutens in einer Butenmischung mit der Temperatur ab. In der Literatur wird von Betriebstemperaturen um 350 °C und höher berichtet. [20, 128, 77]

Neben der Temperatur beeinflusst der Partialdruck des n-Butens die Produktverteilung. Je höher der Partialdruck, desto höher ist die Konzentration von n-Buten in den Poren und die Wahrscheinlichkeit einer Dimerisierung steigt. Die Selektivität des Zielmoleküls Isobuten sinkt und der Anteil der Nebenprodukte steigt. Hier wird sichtbar, dass Isobuten sich überwiegend über den monomolekularen/pseudomolekularen Mechanismus bildet [27, 78, 100, 95]. Aus diesem Grund findet die Skelettisomerisierung bei atmosphärischem Druck und/oder bei höherer Verdünnung statt.[128, 77]

2.4.4. Modellierung der Produktverteilung

Das von Byggningsbacka et al. [23] veröffentlichte kinetische Modell berücksichtigt die Bildung von Isobuten und Nebenprodukten aus n-Buten an ZSM-22. Es wird angenommen, dass Isobuten ausschließlich über den monomolekularen Mechanismus und die Nebenprodukte aus zwei n-Buten-Molekülen oder einem n-Buten- und einem Isobuten-Molekül gebildet werden. Die Reaktion zwischen zwei Isobutenmolekülen kann vernachlässigt werden, da die sterische Behinderung des 10-MR Kanalsystems das verhindert. Die potenzielle Bildung von Isobutenen über einen bimolekularen Mechanismus wird vernachlässigt, um das Modell zu vereinfachen.

Die Bildung von Isobuten an einer Brønsted-Säure (H^+) kann vereinfacht mit den folgenden Gleichungen beschrieben werden:

$$n - C_4 + H^+ \rightleftharpoons n - C_4 - H^+ \tag{2.21}$$

$$n - C_4 - H^+ \rightleftharpoons i - C_4 - H^+ \tag{2.22}$$

$$i - C_4 - H^+ \rightleftharpoons i - C_4 + H^+ \tag{2.23}$$

$n - C_4 - H^+$ und $i - C_4 - H^+$ bezeichnen dabei die Zwischenprodukte. Die Aktivierungsenergie des Skelettisomerisierungschrittes ist höher als die der n-Buten-Adsorption und der Isobuten-Desorption, deswegen ist dieser (Gleichung 2.22) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Die Bildung der Nebenprodukte im Modell erfolgt wie in den Gleichungen 2.27 und 2.31 beschrieben:

$$n - C_4 + H^+ \rightleftharpoons n - C_4 - H^+ \tag{2.24}$$

$$n - C_4 - H^+ + n - C_4 \rightarrow B - H^+ \tag{2.25}$$

$$B - H^+ \rightleftharpoons B + H^+ \tag{2.26}$$

$$\mathrm{n-C_4 + n-C_4 \rightarrow B} \tag{2.27}$$

und

$$\mathrm{n-C_4 + H^+ \rightleftharpoons n-C_4-H^+} \tag{2.28}$$

$$\mathrm{n-C_4-H^+ + i-C_4 \rightarrow B-H^+} \tag{2.29}$$

$$\mathrm{B-H^+ \rightleftharpoons B + H^+} \tag{2.30}$$

$$\mathrm{n-C_4 + i-C_4 \rightarrow B} \tag{2.31}$$

Die Bildung der Nebenprodukte wird als irreversibel betrachtet und die Dimerisierungsschritte sind die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte.

Die Kinetik wird anhand drei Reaktionsraten beschrieben: r_1 - Bildung von Isobuten aus n-Buten, r_2 - Bildung von Nebenprodukten aus zwei n-Buten-Molekülen und r_3 - Bildung von Nebenprodukten aus einem n-Buten- und einem Isobuten-Molekül.

$$r_1 = \frac{k_1 K_2 (p_{\mathrm{n-Buten}} - p_{\mathrm{Isobuten}}/K_1)}{1 + K_2 p_{\mathrm{Kohlenwasserstoffe}}} \tag{2.32}$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_2 p^2_{\mathrm{n-Buten}}}{1 + K_2 p_{\mathrm{Kohlenwasserstoffe}}} \tag{2.33}$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_2 p_{\mathrm{n-Buten}} p_{\mathrm{Isobuten}}}{1 + K_2 p_{\mathrm{Kohlenwasserstoffe}}} \tag{2.34}$$

K_2 ist dabei die vereinfachte Gleichgewichtskonstante. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten wird berücksichtigt und die Konstanten werden mit einem van't Hoff Ansatz berechnet. Die Diffusion der Reaktanten und Produkte in den ZSM-22 Poren wird nicht

explizit im Modell abgebildet. Differentialgleichungen beschreiben den Unterschied der Partialdrücke von n-Buten, Isobuten und der Nebenprodukte als Funktion der Verweilzeit.

In einem anderen kinetischen Modell betrachten Kangas et al. [94] sowohl den monomolekularen als auch den bimolekularen Mechanismus. Auch hier wird der monomolekulare Mechanismus für die Bildung von Isobuten und der bimolekulare hauptsächlich für die Bildung der Nebenprodukte verwendet. Das Modell berücksichtigt nur die aktiven Brønsted-Zentren. Die Kinetik umfasst vier Elementarreaktionen: die Verzweigung über protoniertes Cyclopropan, die Oligomerisierung zu Methylhepten, die β-Spaltung von Dimethylhexen und Trimethylpenten zu C_5- und C_3-Alkenen, die wieder dimerisieren können und den Hydridtransfer.
Der Initiierungsschritt ist die Alkenprotonierung an einer sauren Stelle des Katalysators und ist exotherm. Der Reaktionsabbruchschritt ist die endotherme Deprotonierung, die von zunehmender Temperatur begünstigt wird.
Das Netzwerk an Reaktionen wurde mit 11 Gleichungen beschrieben, die durch Aufsummieren und Subtrahieren die Reaktionsraten der Hauptkomponenten ergeben. Die Katalysatordeaktivierung wurde getrennt von den Reaktionsraten abgebildet. Die Deaktivierung ist ein komplexer Prozess, der in vielen Schritten abläuft. Für Modellierungszwecke wird die erste Spezies, die irreversibel auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert, als “Koks” bezeichnet.
In Anbetracht der Modellkomplexität und der begrenzten experimentellen Datenlage wurde für das weitere Fitting das alternative Modell von Byggningsbacka et al. [23] ausgewählt; dieses Modell wird daher im Folgenden nicht weiter beschrieben.

3. Materialien und Methoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten Katalysatoren und die Versuchsanlage vorgestellt. Anschließend werden die Auswertungsmethoden erläutert.

3.1. Katalysator

Für beide Prozessschritte wurden kommezielle Katalysatoren verwendet.

Fischer-Tropsch-Synthese
Für die HTFT-Synthese wurde ein eisenbasierter geträgerter Katalysator (0379-RG-FTS725) der Firma Riogen Inc. verwendet. Siliziumdioxid diente als Träger. Um die Aktivität und Selektivität zu beeinflussen, wurde der Katalysator mit Kalium und Kupfer imprägniert. Geliefert wurde der Katalysator in Pelletform (3x4 mm). Die Aktivkomponente soll in dem Pellet gleichmäßig verteilt sein. Da die Pellets sich für das Reaktorsystem nicht eignen, wurden sie händisch zermörsert und die Partikelfraktion zwischen 100 und 200 µm wurde ausgesiebt. Die spezifische Oberfläche des Katalysators betrug 64,9 m^2g^{-1}, der Porendurchmesser 14,1 nm und das daraus resultierende Porenvolumen 0,280 cm^3g^{-1}.

Skelettisomerisierungsreaktion
Für die Skelettisomerisierungsreaktion wurde ein Ferrierit (HSZ-720NHA/01) der Firma TOSOH mit einer Kristallgröße $\leq$1 µm verwendet. Das molare SiO_2/Al_2O_3 Verhältnis betrug 17,6, die Porengröße 0,48 nm und die spezifische Oberfläche 260 m^2g^{-1}. Geliefert wurde der Katalysator in Pulverform mit einer Partikelgröße von ca. 6 µm. Da eine solche Größe einen größeren Druckverlust im Reaktor verursacht, wurden zuerst Tabletten mit einer Tablettenpresse gepresst und diese dann zermörsert. Es wurden keine Zuschlagstoffe dazugegeben. Anschließend wurde eine Partikelfraktion zwischen 100 und 200 µm ausgesiebt.

3.2. Versuchsanlage

Um die Kopplung der HTFT-Synthese mit der Skelettisomerisierungsreaktion zu untersuchen, wurde eine Laboranlage mit einer Gesamtkapazität bis zu 100 ml FT Produkt (C_{6+}) am Tag verwendet. Die Anlage bestand im Kern aus mehreren Dosierungseinheiten, zwei Reaktoren, zwei Abscheidern und einem Gaschromatographen, siehe Abbildung 3.1. Die Gase (CO, H_2 und N_2) stammten aus Gasflaschenbündeln und wurden über die Hausleitung in die Anlage zugeführt. Um den Skelettisomerisierungskatalysator zu testen, wurde eine Gasflasche mit einer Gasmischung von 1 % 1-Buten in N_2 (Basi) verwendet. Alle Gase wurden mittels Massenstromdurchflussreglern (engl. mass flow controller (MFC)) (Brooks Instruments) dosiert. Um eine genaue Dosierung zu gewährleisten, lag der Gasstrom zwischen 10 % und 90 % der Gesamtkapazität des jeweiligen MFCs. Alle MFCs wurden im Voraus mithilfe eines Eudiometers über die Reaktorbypassleitung der Anlage kalibriert. Die Dosierung der Gase wurde über ein grafisches Programmiersystem, LabVIEW (National Instruments) gesteuert.
Die Edukte CO und H_2 und N_2 als interner Standard wurden auf $T_{\text{Feed, HTFT}}$ = 280 °C vorgeheizt und in den HTFT-Reaktor geführt. Der Reaktor wurde elektrisch zwischen 270 °C und 330 °C temperiert. Da die Produkte der Fischer-Tropsch-Synthese in drei Phasen bei Raumtemperatur vorkommen, mussten sie vor der Produktanalyse in zwei Schritten voneinander getrennt werden. Beide Abscheider verfügen jeweils über eine Probenentnahmestelle. Die Trennung der Wachsphase erfolgte in einem elektrisch temperierten Heißabscheider bei 140 °C. Die langkettigen Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich > C_{17}, wurden kondensiert, während die kürzeren Kohlenwasserstoffe zusammen mit den nicht reagierten Edukten und Wasser bei dieser Temperatur gasförmig waren und zum Kaltabscheider geleitet wurden. Der Kaltabscheider wurde durch einen Thermostat mit Kühlflüssigkeit auf 4 °C gekühlt. In dem Kaltabscheider wurden die Ölphase, hauptsächlich $C_{6\text{-}17}$, sowie das Nebenprodukt Wasser von den gasförmigen Produkten und nicht reagierten Edukten getrennt. Die gasförmigen Produkte und die nicht reagierte Edukte wurden auf 300 °C bis 370 °C (je nach Versuch) vorgeheizt und in den Skelettisomerisierungsreaktor geführt. Der Reaktor wurde ebenso elektrisch zwischen 300 °C und 400 °C temperiert. Dadurch, dass im Skelettisomerisierungsschritt keine langkettigen Kohlenwasserstoffe oder Wasser entstehen, blieb das Produkt gasförmig und wurde online mit einem Gaschromatographen (Agilent 6890N) analysiert. Die Öl- und Wasserphase wurden zuerst manuell mit einer

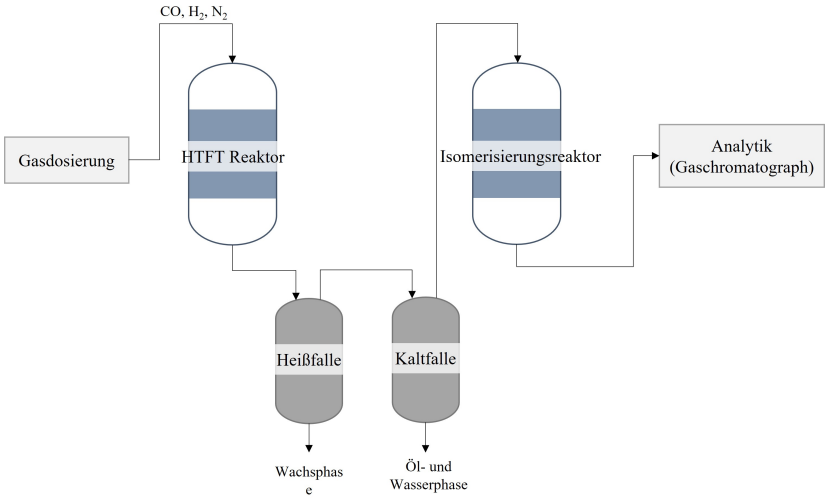


Abbildung 3.1.: Vereinfachte Skizze der Versuchsanlage. Das Synthesegas und Stickstoff werden durch Massendurchflussregler dosiert, in einem Rohr gemischt und vorgeheizt. Im Anschluss daran werden sie in den HTFT Reaktor, in dem die Synthese stattfindet, geleitet. Die Produkte daraus werden durch zwei unterschiedlich temperierte Abscheider in drei Phasen (gasförmig, flüssig und fest) getrennt. Die Gasphase wird in den Isomerisierungsreaktor, in dem die Isomerisierung der kurzkettigen Kohlenwasserstoffen stattfindet, geleitet. Anschließend wird die Gasphase mit einem Gaschromatographen analysiert.

Pipette voneinander getrennt, vorbehandelt und dann offline mittels eines Gaschromatographen (Agilent, 7890B) analysiert, während die Wachsphase vorbehandelt und mittels offline Gaschromatographie (Agilent, 7820A) untersucht wurde. Die Anlage war so aufgebaut, dass für beide Reaktoren unterschiedliche Betriebsdrücke eingestellt werden konnten. Das ganze System von den MFCs bis zum Kaltabscheider wurde unter 15-25 bar_g betrieben und nach dem Kaltabscheider wurde der Druck auf 1-5 bar eingestellt. Der Druck wurde über ein Vordruckhalteventil (Swagelok) manuell geregelt. Alle elektrischen Heizleitungen wurden einzeln gesteuert (Eurotherm 2132 und WEST 6100+). Das R&I Fließschema ist im Anhang A.1 zu sehen.

3.2.1. Reaktoraufbau

Für die Untersuchung der beiden Prozessschritte wurde jeweils ein intern gefertigter Ringspaltreaktor (Edelstahl; Innenrohr: $D_{i,\,innen}$ = 1,40 mm, $D_{i,\,außen}$ = 3,18 mm; Außenrohr: $D_{o,\,innen}$ = 8,48 mm, $D_{o,\,außen}$ = 12,70 mm; d.h. Ringspaltbreite s = 2,65 mm) verwendet, siehe Abbildung 3.2. Die Katalysatoren wurden mit SiC verdünnt und jeweils in den Ringspalt eingefüllt. Zwei Dichtungen mit Sinterelementen am Reaktoreinlauf und -auslauf sollen verhindern, dass Katalysatorpartikel in die Abscheider gelangen. In dem Innenrohr wurde ein höhenverstellbares Thermoelement platziert, um die Temperatur im Reaktor zu messen.

Der HTFT-Reaktor war insgesamt 41 cm lang und wurde in drei temperierte Zonen aufgeteilt. Die erste und dritte Heizzone dienten dazu, dass die Wärmeverluste am Ein- und Ausgang des Rohres minimiert wurden. Deren Temperatur wurde um 3 °C höher als die Temperatur in der mittleren Zone eingestellt. Für eine bessere Wärmeverteilung und einen isothermen Betrieb wurde um jede Heizzone jeweils ein Aluminiumblock verbaut. Um jeden Aluminiumblock wurde jeweils eine elektrische Heizleitung gewickelt und dadurch der Reaktor beheizt. Die Reaktion fand in der mittleren Zone statt. Der Reaktor wurde ausreichend isoliert, sodass Temperaturen bis 400 °C erreicht werden konnten. Der Skelettisomerisierungsreaktor wurde nach dem gleichen Prinzip gebaut, mit dem Unterschied, dass die Länge der mittleren Zone nur die Hälfte der mittleren Zone des HTFT-Reaktors betrug.

Um den Temperaturverlauf im Reaktor zu bestimmen, wurde mittels eines höhenverstellbaren Thermoelements die Temperatur an unterschiedlichen Reaktorlängspositionen gemessen. Der Temperaturunterschied in der Reaktionszone betrug maximal 2 °C und kann anhand der Exothermie erklärt werden. Die Zieltemperatur von 300 °C wurde in der gesamten Reaktionslänge erreicht und über die Zeit gehalten. Wie erwartet wurden außerhalb der Reaktionszone in der oberen und unteren Heizzone höhere Wärmeverluste verzeichnet, die zu einem Temperaturunterschied bis zu 5 °C führten, siehe Anhang A.2.

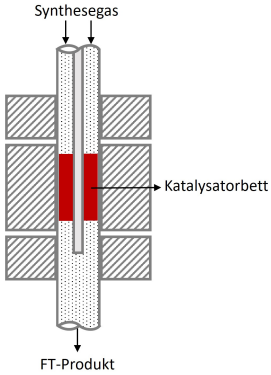


Abbildung 3.2.: Vereinfachte Skizze des Spaltreaktors. Die rote Zone entspricht der katalysatorbefüllten Reaktionszone. Der Rest des Reaktors wird mit Inertmaterial SiC befüllt. Die drei Aluminiumblöcke um das Reaktorrohr sorgen für eine bessere Wärmeverteilung.

3.2.2. Analytik

Die gasförmigen, flüssigen und wachsförmigen Produkte der HTFT oder HTFT gekoppelt mit der Isomerisierungsreaktion wurden getrennt voneinander analysiert.

In der Gasphase befanden sich FTS Produkte wie CO_2 und C_1-C_7 Kohlenwasserstoffe sowie nicht umgesetztes Edukt. Da die FTS keine volumenstabile Reaktion ist, wurde der Eduktgasstrom mit ca. 7-8 % N_2 als internem Standard verdünnt. Anhand des gemessenen Anteils von N_2 nach der Reaktion konnte der Umsatz sowie die Selektivität berechnet werden.
Für die Analyse der Gasphase wurde ein Gaschromatograph (Agilent 6890N) verwendet. Zuerst war der Gaschromatograph mit zwei Trennsäulen ausgestattet. In der HP-Plot/Q Säule (Agilent 19095P-QO4) wurden CO_2 und Kohlenwasserstoffe der Kettenlänge C_2-C_7 getrennt. Die zweite Säule, ein Molsieb (Agilent 19095P-MS0), wurde für die Trennung der Gase H_2, N_2, CO und CH_4 verwendet. Die Probennahme erfolgte automatisch durch das Schalten des Probennahmeventils. Als Trägergas in der Probennahme wurde Argon verwendet. Die Probe zusammen mit dem Trägergas gelangten zuerst auf die HP-Plot/Q Säule, wo CO_2 und C_2-C_7 Kohlenwasserstoffe aufgehalten wurden. Das Ventil zwischen der HP-Plot/Q Säule und dem Molsieb war geöffnet, sodass H_2, N_2, CO und CH_4 auf die Molsieb-Säule gelangten. So-

bald diese Gase die HP-Plot/Q Säule passierten, wurde das Ventil zwischen der beiden Säulen geschlossen, damit die längerkettigen Kohlenwasserstoffe nicht auf das Molsieb gelangten und dieses verstopften. CO_2 und C_2-C_7 Kohlenwasserstoffe wurden in die nachgeschalteten Detektoren, einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor (engl. Thermal Conductivity Detector - TCD) und einen Flammenionisationsdetektor (FID) geleitet und analysiert. Über den TCD wurden die Gase H_2, N_2, CO, CO_2 und CH_4 detektiert. Über den FID wurden die Kohlenwasserstoffe C_1-C_7 detektiert und somit konnte CH_4 über beide Detektoren gemessen werden. Die Messung wurde in Form eines Chromatogramms in der Software quantifiziert, in dem jeder Peak einer Komponente entsprach. Vor der Messung wurde jede Komponente anhand Kalibriergasmischungen, deren Gaszusammensetzung bekannt ist, kalibriert. Somit konnten die Komponenten unabhängig voneinander quantifiziert werden.

Mit den oben beschriebenen Säulen war eine Trennung der Isobutene von anderen C_4 Komponenten aufgrund einer Peaküberlappung nicht präzise, deswegen wurde der Gaschromatograph um zwei Säulen erweitert. Dadurch entstanden zwei parallele Trennstränge. In dem ersten Strang wurde eine GasPro Säule (Agilent) verbaut, wodurch CO_2 und die Kohlenwasserstoffe getrennt wurden. Um die Kohlenwasserstoffe zu detektieren, wurde nach der Säule der FID in Reihe zu den TCD geschaltet. In dem zweiten Strang befanden sich drei Säulen, Parabond Q, HP-Plot/Q und das Molsieb, in dieser Reihenfolge. In der Parabond Q Säule wurden längerkettige Kohlenwasserstoffe aufgehalten und zurückgespült, um die HP-Plot/Q Säule nicht zu schädigen. Nach den Säulen wurde der TCD angeschlossen, um die Gase H_2, N_2, CO, CO_2 und CH_4 zu detektieren. Auch hier wurde Methan sowohl über den FID als auch über den TCD detektiert.

Die flüssige Phase bestand aus dem Ölanteil mit Kohlenwasserstoffen mittlerer Länge und aus dem Wasseranteil. Nach der Probenentnahme aus dem Kaltabscheider wurde die Probe für ca. 24 h ruhen gelassen und danach wurde der Ölanteil an der Oberfläche abpipettiert. Die Proben wurden vor und nach der Trennung gewogen. Die Ölprobe wurde mit einer Glaspipette in ein Vial abgefüllt, während die Wasserprobe mit ca. 10 gew.-% Acetonitril verdünnt und ein Teil daraus mit einer Glaspipette in ein Vial abgefüllt wurde. Für die Analyse der Öl- und Wasserphase wurde ein Gaschromatograph (Agilent 7820A) mit Autoinjektor verwendet. Dieser war mit einer Trennsäule (Agilent DB-2887) und einem FID ausgestattet. Die Kohlenwasserstoffe der Ölphase wurden mittels einer vom Hersteller gegebenen Komponentenreihenfolge identifiziert und als Anteil des Komponentenpeaks über die gesamte

aufsummierte Peakfläche quantifiziert. Die im Wasser enthaltenen Alkohole wurden ebenfalls mit einer vom Hersteller gegebenen Komponentenreihenfolge identifiziert und mittels der dazugegebenen bekannten Acetonitrilmenge als Referenz quantifiziert.

Die Wachsphase, bestehend aus langkettigen Kohlenwasserstoffen, wurde aus dem Heißabscheider entnommen und anschließend abgewogen. Ca. 50 mg Wachs wurden zur Analyse in ca. 10 ml Cyclohexan als Lösungsmittel gelöst. Für die Analyse der Wachsphase wurde ein Gaschromatograph (Agilent 7890B) verwendet, der mit einer Trennsäule (MXT-1 Restek) und einem FID ausgestattet war. Die Injektion der Probe in den Gaschromatographen erfolgte manuell. Die Kohlenwasserstoffe der Wachsphase wurden mittels einer vom Hersteller gegebenen Komponentenreihenfolge und des Cyclohexanpeaks identifiziert und als Anteil der Komponentenpeaks über die gesamte Peakfläche quantifiziert.

Beispielchromatogramme von allen Phasen sind im Anhang A.3 zu sehen.

3.3. Auswertung der Ergebnisse

Auswertung der HTFT entkoppelt und gekoppelt mit der Isomerisierungsreaktion
Anhand der quantifizierten Peaks aus den Gaschromatographen wurden der CO Umsatz, die molaren und massenbezogenen Reaktionsraten und die Produktselektivität berechnet. Da die gesamte Molanzahl während der Reaktion sich ändert, diente N_2 als interner Standard. Für die Berechnung der Zielgrößen bei einer gegebenen Betriebsparameterkombination wurde der Mittelwert aus mindestens drei Messwerten im stationären Betrieb verwendet. Die Umsätze von CO und H_2 wurden mit der Gleichung 3.1 ermittelt.

$$X_i = \frac{\dot{n}_{i,\text{ein}} - \dot{n}_{i,\text{aus}}}{\dot{n}_{i,\text{ein}}} = \frac{\frac{\tilde{y}_{i,\text{ein}}}{\tilde{y}_{N_2,\text{ein}}} - \frac{\tilde{y}_{i,\text{aus}}}{\tilde{y}_{N_2,\text{aus}}}}{\frac{\tilde{y}_{i,\text{ein}}}{\tilde{y}_{N_2,\text{ein}}}} \tag{3.1}$$

Dabei waren $\dot{n}_{i,\text{ein/aus}}$ die in den Reaktor ein- und austretenden Stoffströme und $\tilde{y}_{i,\text{ein/aus}}$ die Molanteile von CO und H_2 am Reaktoreingang und -ausgang. Anhand des Umsatzes wurden die Reaktionsraten der verbrauchten Edukte mit der Gleichung 3.2 berechnet.

$$\tilde{R}_i = \frac{\dot{n}_{i,\text{ein}} - \dot{n}_{i,\text{aus}}}{m_{\text{Kat}}} = \frac{X_i \cdot \tilde{y}_i \cdot \dot{V}_{\text{STP,ein}} \cdot \tilde{\rho}_{\text{STP}}}{m_{\text{Kat}}} \tag{3.2}$$

Dabei bezeichnet $\dot{V}_{\text{STP,ein}}$ den in den Reaktor eintretenden Eduktvolumenstrom bei Standardbedingungen und $\tilde{\rho}_{\text{STP}}$ die Gasdichte bei Standardbedingungen aus dem idealen Gasgesetz.

Die Selektivität der einzelnen Produkte in der Gasphase, bezogen auf das verbrauchte CO, $S_{i,\text{CO}}$, wurde mittels Gleichung 3.3 ermittelt. In dem Gaschromatographen wurde Methan auf beide Detektoren gemessen. Obwohl diese Molanteile theoretisch gleich sein sollten, traten Abweichungen auf. Da CO und CO_2 am TCD-Detektor und alle anderen Kohlenwasserstoffe am FID Detektor gemessen wurden, wurde das Verhältnis der auf beiden Detektoren quantifizierten Methananteile als Faktor verwendet, um die Produktselektivität bezogen auf das verbrauchte CO zu ermitteln.
Die Reaktionsraten ließen sich anhand der Selektivität, siehe Gleichung 3.4 und die Produktausbeute anhand des CO Umsatzes und der einzelnen Produktselektivität berechnen, siehe Gleichung 3.5.

$$S_{i,\text{CO}} = \frac{\frac{\tilde{y}_{\text{CH}_4,\text{TCD}}}{\tilde{y}_{\text{N}_2,\text{aus}}}}{\frac{\tilde{y}_{\text{CO,ein}}}{\tilde{y}_{\text{N}_2,\text{ein}}} - \frac{\tilde{y}_{\text{CO,TCD}}}{\tilde{y}_{\text{N}_2,\text{TCD}}}} \frac{\tilde{y}_{i,\text{FID}}}{\tilde{y}_{\text{CH}_4,\text{TCD}}} n_{\text{C},i} \tag{3.3}$$

$$\tilde{R}_{i,\text{CO}} = \frac{\dot{n}_{i,\text{aus}}}{m_{\text{Kat}}} = \frac{S_{i,\text{CO}} \cdot \tilde{R}_i}{n_{i,\text{C}}} \tag{3.4}$$

$$Y_{i,\text{CO}} = S_{i,\text{CO}} \cdot X_{\text{CO}} \tag{3.5}$$

Die massenbezogene Reaktionsrate R_i wurde aus der molaren Reaktionsrate $\tilde{R}_i$ berechnet, siehe Gleichung 3.6.

$$R_i = \tilde{R}_i \cdot \tilde{M}_i \tag{3.6}$$

Die Auswertung des Chromatogramms aus der GC-Messung der Öl- und Wachsphase erfolgte jeweils über die Normierung auf 100-%. Der Massenanteil der Komponente i ließ sich als Verhältnis der Peakfläche des Kohlenwasserstoffs i über die Summe aller Peakflächen berechnen, siehe Gleichung

3.7. Dabei wurden Korrekturfaktoren verwendet, die aus der Kalibrierung zuvor stammten. Diese lagen zwischen 0,98 und 1,02 für Komponenten C_4-C_{25}. Daraus ergab sich der Massenstrom der jeweiligen Komponente aus dem Massenanteil, der gravimetrisch bestimmten Ölmasse und der Reaktionszeit, siehe Gleichung 3.9. Beispielchromatogramme sind im Anhang A.3 zu finden.

$$w_i = \frac{A_{i,\mathrm{Ol,korrigiert}}}{\sum A_{i,\mathrm{Ol,korrigiert}}} \tag{3.7}$$

$$\tilde{R}_{i,\mathrm{CO}} = \frac{w_i \cdot m_{i,\mathrm{Ol}}}{t} \tag{3.8}$$

$$m_{i,\mathrm{Wasserphase}} = x_{\mathrm{AcNi}} \cdot KF_i \frac{A_i}{A_{\mathrm{AcNi}}} \cdot m_{\mathrm{Wasserphase}} \tag{3.9}$$

Kohlenwasserstoffe, die in zwei Phasen zu finden waren, wurden aufsummiert. Die gesamte Produktverteilung wurde als Massen- bzw. Molanteile oder als Stoffströme über die Kohlenstoffanzahl dargestellt. Am Ende jedes Versuchs wurde die C-, H und O-Bilanz erstellt. In der Gleichung 3.10 ist die C-Bilanz als Beispiel zu sehen.

$$\dot{n}_{\mathrm{CO,ein}} = \dot{n}_{\mathrm{CO,aus}} + \sum \dot{n}_{i,\mathrm{aus}} \cdot n_{i,\mathrm{C}} \tag{3.10}$$

Auswertung der entkoppelten Isomerisierungsreaktion

Unter der Annahme, dass der monomolekulare Mechanismus der Hauptmechanismus ist, wurde die Reaktion als volumenstabil betrachtet. Aus diesem Grund war der Bezug auf N_2 für die Berechnung des Umsatzes und der Selektivität nicht notwendig, wie im Falle der HTFT-Synthese. Der 1-Buten Umsatz wurde mit Gleichung 3.11 berechnet.

$$X_{1-\mathrm{Buten}} = \frac{\dot{n}_{1-\mathrm{Buten,ein}} - \dot{n}_{1-\mathrm{Buten,aus}}}{\dot{n}_{1-\mathrm{Buten,ein}}} = \frac{\tilde{y}_{1-\mathrm{Buten,ein}} - \tilde{y}_{1-\mathrm{Buten,aus}}}{\tilde{y}_{1-\mathrm{Buten,ein}}} \tag{3.11}$$

Dabei waren $\dot{n}_{1-\mathrm{Buten,ein/aus}}$ die in den Reaktor ein- und austretenden 1-Buten Stoffströme und $\tilde{y}_{1-\mathrm{Buten,ein/aus}}$ die molaren Anteile von 1-Buten in der ein- und austretenden Gasphase. Die Produktselektivität wurde als Verhältnis des

gebildeten Produktes zu dem verbrauchten 1-Buten errechnet, siehe Gleichung 3.12. i steht für die unterschiedlichen gebildeten Produkte.

$$S_{i,1-\text{Buten}} = \frac{\dot{n}_{i,\text{aus}}}{\dot{n}_{1-\text{Buten,ein}} - \dot{n}_{1-\text{Buten,aus}}} = \frac{\tilde{y}_{i,\text{aus}}}{\tilde{y}_{1-\text{Buten,ein}} - \tilde{y}_{1-\text{Buten,aus}}} \tag{3.12}$$

4. Untersuchung der Hochtemperatur Fischer-Tropsch-Synthese

Im Zentrum der vorliegenden Arbeit stand die Kopplung der HTFT-Synthese mit der Isomerisierungsreaktion. Dabei wurde dem Anteil an Nebenprodukten sowie nicht umgesetzten Edukten besondere Bedeutung beigemessen. Vor diesem Hintergrund wurden Selektivität und Umsatz als zentrale Ziel- und Bewertungsgrößen definiert.

4.1. Untersuchung der Transportlimitierungen im Reaktor

Transportlimitierungen können die Katalysatoraktivität und die Produktverteilung der HTFT-Synthese beeinflussen und eine Abschätzung deren Auswirkungen muss bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wurden die inneren und äußeren Wärme- und Stofftransporteffekte empirisch anhand der Kalkulationstabellen von EUROKIN [51] überprüft. Die dafür benötigten Größen sind im Anhang A.4 dargestellt.

Die äußere Stofftransportlimitierung wurde mithilfe des Mears-Kriteriums abgeschätzt [123]. Dazu wurde die dimensionslose Carberry-Zahl Ca, als Funktion der volumetrischen Reaktionsrate $R_{V,A}$, Sherwoods-Zahl Sh, Reynolds-Zahl Re, Schmidt-Zahl Sc, des Partikeldurchmessers d_p und der Konzentration der Reaktanten $C_{A,b}$ berechnet, siehe Gleichung 4.1. Die Carberry-Zahl betrug 4,7 $\cdot 10^{-6}$, und somit konnte die äußere Stofftransportlimitierung vernachlässigt werden. Für die Abschätzung der inneren Stofftransportlimitierung wurde der Weisz-Modul als Funktion der Reaktionsordnung n, der Reaktionsrate $R_{V,A}$,

des Partikeldurchmessers d_p, des effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} und der CO-Konzentration C_{CO} berechnet, siehe Gleichung 4.2. Der Weisz-Modul betrug 0,005. Ist der Weisz-Modul kleiner als 0,08, können die Effekte der Porendiffusionslimitierung vernachlässigt werden. [51]

$$\mathrm{Ca} = \frac{R_{V,A} d_p}{\mathrm{Sh} D_{A,m} a_v C_a} < \frac{0,05}{n} \qquad (n > 0) \tag{4.1}$$

$$\Phi = \left(\frac{n+1}{2}\right) \frac{R_{V,A} (d_p/6)^2}{D_{A,eff} C_{A,s}} \tag{4.2}$$

Für die Abschätzung der äußeren Wärmetransportlimitierung wurde der Temperaturunterschied in dem Gasfilm um das Katalysatorpartikel berechnet [123], siehe Gleichung 4.3. Der Wärmeübertragungskoeffizient α_p wurde aus der Nusselt-Korrelation ermittelt. Der Temperaturunterschied betrug 0,08 K. Das Kriterium war somit erfüllt und die äußere Wärmetransportlimitierung zwischen Partikel und Gasphase kann vernachlässigt werden. Die innere Wärmetransportlimitierung kann ebenso anhand des Mears-Kriteriums überprüft werden, siehe Gleichung 4.4. Da genauere Angaben bezuglich der Wärmeleitfähigkeit des Katalysators nicht vorhanden sind, wurde ein Worst-Case-Szenario mit der Wärmeleitfähigkeit des SiO_2-Trägers berechnet [111]. Der Temperaturunterschied innerhalb des Katalysatorpartikels betrug 0,0014 K, das Kriterium war somit erfüllt und die innere Wärmetransportlimitierung konnte ebenfalls vernachlässigt werden.

$$\Delta T_{Film} = \frac{R_{V,A} |\Delta_r H| d_p}{6 \alpha_p} < \frac{0,05 R T_G^2}{E_a} \tag{4.3}$$

$$\Delta T_{int} = \frac{R_{V,A} |\Delta_r H| {d_p}^2}{6 \lambda_p} < \frac{0,05 R T^2}{E_a} \tag{4.4}$$

4.2. Versuchsvorbereitung

Der Katalysator wurde mit SiC in einem Volumenverhältnis 1:7,5 verdünnt. Der Rest des Reaktors wurde mit SiC befüllt und diente dem Wärmetransport. Der befüllte Reaktor wurde in der Versuchsanlage eingebaut und mit 200

$ml_N\ min^{-1}\ N_2$ für 30 min inertisiert. Bei einer Gasmischung von 300 $ml_N\ min^{-1}\ N_2$ und 300 $ml_N\ min^{-1}\ H_2$ und einem Betriebsdruck von 20 bar_g wurde die Dichtigkeit geprüft und danach wurde der Reaktor ausreichend isoliert. Anschließend wurde der Katalysator in-situ nach Angaben des Herstellers mit einer Gasmischung 60 $ml_N\ min^{-1}\ H_2$ verdünnt in 600 $ml_N\ min^{-1}\ N_2$ reduziert. Dafür wurde der Reaktor bei Umgebungsdruck mit 1,5 °C min^{-1} auf 350 °C gebracht und diese Temperatur wurde für 3 h gehalten. Nach dem Abschluss der Reduktion wurde die Temperatur mit 2 °C min^{-1} auf 300 °C gesenkt, der Druck auf 20 bar_g erhöht und die Versuchsanlage erneut mit N_2 gespült. Da der Katalysator am Anfang am aktivsten ist, wurde ein hohes H_2/CO Verhältnis von 2,5 für die Einlaufphase verwendet. Die Reaktion galt als stationär, sobald sich der CO Umsatz nicht mehr änderte (nach ca. 48 h bis 72 h). Danach starteten die entsprechenden Versuchsreihen.

Der Einfluss der Betriebsparameter auf die HTFT-Synthese wurde mit zwei Methoden untersucht. Zuerst wurde mit der statistischen Versuchsplanung festgestellt, ob der Einfluss eines Parameters von den anderen Parametern abhängt. Danach wurde mittels einer systematischen Versuchsplanung mit der Methode “one factor at a time” der optimale Betriebspunkt systematisch bestimmt.

4.3. Statistische Versuchsplanung

Die erste Experimentenreihe wurde mittels statistischer Versuchsplanung (engl. Design of Experiments, DoE) geplant und durchgeführt. Die statistische Versuchsplanung bietet einen hohen Erkenntnisgewinn bei einem relativ geringen experimentellen Aufwand, im Vergleich zu anderen Methoden, wie zum Beispiel “one factor at a time”. Somit werden Zusammenhänge zwischen Einflussgrößen, wie z.B. Betriebsparameter, und Zielgrößen, wie z.B. Umsatz und Selektivität, ermittelt. Des Weiteren bietet die statistische Versuchsplanung auch die Untersuchung des Einflusses der Parameterkombination auf die Zielgrößen. [104][159] Die Methode ist auf Basis von Grundbegriffen wie Faktoren, Stufen, Zielgrößen, Effekten und Wechselwirkungen aufgebaut. Die Faktoren beschreiben die Einflussgrößen. Um ein System bestmöglich zu beschreiben, sollen alle wesentlichen Einflussgrößen, die es beeinflussen und gezielt und reproduzierbar eingestellt werden können, als Faktoren betrachtet werden. Die Stufen beschreiben die Anzahl der Variationen für die einzelnen

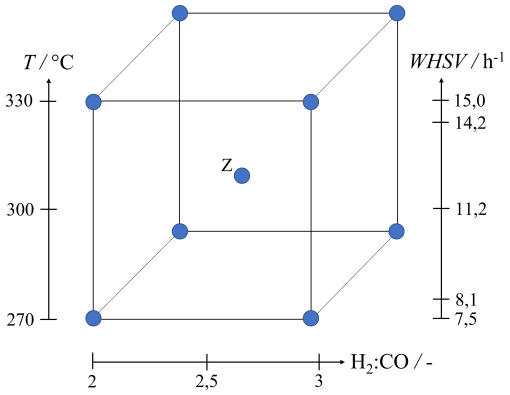


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung des Versuchsraums mittels statistischer Versuchsplanung. Die Einflussfaktoren wurden auf die Achsen aufgetragen. In der Mitte des Würfels ist der Referenzpunkt (Zentrumspunkt) zu sehen. Jeder Eckpunkt entspricht einem Versuchspunkt.

Parameter. In der Regel wird der Einfluss jedes Faktors auf mindestens zwei verschiedenen Stufen untersucht. Der Abstand zwischen zwei Stufen muss sorgfältig gewählt werden. Ein zu kleiner Abstand führt zu einem kleinen Effekt, der schwierig zu messen und auszuwerten ist. Ein zu großer Abstand führt zu großen Effekten, die bei einer gleichzeitigen Variation der Parameter zu ausgeprägten Änderungen führen können, die ebenfalls schwierig auszuwerten sind. Jedoch ist es bei Erstuntersuchungen ratsam, große Stufenabstände zu wählen. Zielgrößen beschreiben das Versuchsergebnis und sollen das Ziel darstellen. Der Effekt soll die Wirkung der Faktoren auf die Zielgrößen quantifizieren und macht somit den Einfluss eines Faktors mit den anderen vergleichbar. Ist der Betrag positiv, sind der Faktor und das Ziel positiv korreliert und ein negativer Betrag zeigt eine negative Korrelation. Der Effekt kann aber nicht feststellen, ob eine Abhängigkeit zwischen den untersuchen Faktor und anderen Einflussgrößen besteht. Solche Abhängigkeiten werden durch den sogenannten Wechselwirkungseffekt beschrieben. Die Anzahl der Versuche ergibt sich aus der Kombination der Faktoren- und Stufenanzahl, nämlich (Anzahl der Faktorstufen)$^{\text{Anzahl der Faktoren}}$. Das ist ein sogenannter vollständiger faktorieller Versuchsplan. Der DoE Würfel ist in der Abbildung 4.1 dargestellt.

Auswertung der DoE-Ergebnisse

Die DoE Analyse stellt die Einflüsse der Faktoren (Temperatur, $WHSV$, H_2/CO Verhältnis) auf die Zielgrößen (Umsatz, Selektivität) in Form einer Regressionsfunktion dar. Diese lineare Regressionsfunktion lässt sich aus zwei Stufen um die Zentrumsparameterkombination und drei Faktoren abbilden, siehe Gleichung 4.5.

$$\gamma = b_0 + b_1 A + b_2 B + b_3 C + b_4 AB + b_5 AC + b_6 BC \tag{4.5}$$

Die Zielgrößen γ werden als Polynom der einzelnen Faktoren A, B und C abgebildet. b_0 bis b_6 sind die Regressionskoeffizienten, die aus den experimentellen Daten berechnet werden. Dabei ist b_0 der Mittelwert der Zielgröße γ aus n Experimenten. Die Regressionskoeffizienten b_1, b_2, b_3 beschreiben die Einzelwirkungen der jeweiligen Faktoren und werden als Differenz der Zielgrößen zwischen zwei Stufen berechnet. Als Beispiel ist die Berechnung der b_1 in der Gleichung 4.7 dargestellt, und b_2, b_3 werden analog berechnet. Für die Darstellung der Effekte einer bestimmten Parameterkombination auf die Zielgröße werden b_4, b_5 und b_6 ähnlich wie die vorherigen Regressionskoeffizienten berechnet, siehe die Beispielrechnung von b_4 in der Gleichung 4.8.

$$b_0 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \gamma_i \tag{4.6}$$

$$b_1 = \frac{1}{2} \frac{1}{2^{k-1}} \sum_{i=1}^{2^{k-1}} \left(\gamma_{A=(+)} - \gamma_{A=(-)} \right)_{B,C=\text{konstant}} \tag{4.7}$$

$$b_4 = \frac{1}{2} \frac{1}{2^{k-1}} \sum_{i=1}^{2^{k-2}} \left(\gamma_{AB=(+/+)} - \gamma_{AB=(+/-)} - \gamma_{AB=(-/+)} + \gamma_{AB=(-/-)} \right)_{C=\text{konstant}} \tag{4.8}$$

Die berechnete Effekte beschreiben die Veränderung der Zielgröße auf die Faktorstufen -1 auf +1 und zeigen welche Faktoren die Zielgröße am meisten bzw. am geringsten beeinflussen. Ist die Wirkung eines Faktors auf eine Zielgröße vergleichsweise gering, kann sie vernachlässigt werden oder der Parameterbetrachtungsraum kann verkleinert werden und somit der Aufwand für zukünftige Parameterstudien.

4.3.1. Versuchsplan

Als primäre Zielgrößen der Experimente wurden der CO Umsatz und die C_3-C_5-Olefin-Selektivität gewählt. Als sekundäre Zielgrößen wurden die CO_2- und die CH_4-Selektivität definiert. Als Faktoren wurden die Betriebsparameter Temperatur, *WHSV* und H_2/CO Verhältnis betrachtet. Diese wurden jeweils in zwei Stufen variiert, um die Anzahl der Versuche zu beschränken. Die Bereiche für die Variation der Betriebsparameter wurde basierend auf Literatur und Vorversuchen festgelegt.[92][101] Die Temperatur liegt bei einer HTFT Reaktion im Bereich von 300 °C bis 350 °C. Die Vorversuche zeigten bei 350 °C eine sehr hohe WGS Aktivität und Methanproduktion, daher wurde 330 °C als obere Temperaturgrenze ausgewählt. Des Weiteren zeigten die Vorversuche, dass Temperaturen unter 300 °C zu einer besseren C_3-C_5-Olefin-Selektivität führen, weshalb 270 °C als untere Grenze festgelegt wurde. Die *WHSV* lag basierend auf Vorarbeiten im Bereich 7,5 h^{-1} und 15,0 h^{-1} (ohne N_2 Berücksichtigung). Aufgrund der unterschiedlichen Feedzusammensetzung traten Abweichungen in den *WHSV* Grenzen auf. Die untere *WHSV* Grenze lag zwischen 7,5 h^{-1} und 8,1 h^{-1} und die obere Grenze zwischen 14,2 h^{-1} und 15,0 h^{-1}. Die Synthesegaszusammensetzung hat einen großen Einfluss auf die Produktzusammensetzung. Stöchiometrisch betrachtet, eignet sich ein H_2/CO-Verhältnis von 2 gut für die Bildung von Olefinen und H_2/CO von 2,5 für die Bildung von Paraffinen, weshalb ein Verhältnis von 2 als untere Grenze genommen wurde. Um die WGS Reaktion zu unterdrücken, wurde des Weiteren auch ein H_2/CO Verhältnis von 3 untersucht. Zusammenfassend wurde die Temperatur zwischen 270 °C und 330 °C, die massenbezogene Raumgeschwindigkeit zwischen 7,5 h^{-1} und 15,0 h^{-1} und die Eduktzusammensetzung H_2/CO zwischen 2 und 3 variiert. Um nachtragende Effekte einer Parameterkombination auf den nächsten Versuch und somit eine Verfälschung der Ergebnisse zu verhindern, wurden die Versuche in einer zufälligen Reihenfolge durchgeführt. Eine Parameterkombination, der sogenannte Zentrumspunkt, wurde vier Mal während der Versuchsreihe gefahren, um die Reproduzierbarkeit zu prüfen und zeitabhängige Effekte, wie z. B. Katalysatordeaktivierung festzustellen. Am Zentrumspunkt betrug die Temperatur 300 °C, die massenbezogene Raumgeschwindigkeit 11,2 h^{-1} und die Eduktzusammensetzung H_2/CO 2,5. Es wurde ein vollständiger faktorieller 2^3-Versuchsplan mit drei Faktorstufen, -1, 0 und 1, erstellt. Die Faktorstufe 0 entsprach dem Zentrumpunkt, -1 einem Wert niedriger und 1 einem Wert

Tabelle 4.1.: Vollfaktorieller 2^3 Versuchsplan mit einer dreifachen Wiederholung des Zentrumpunktes und insgesamt 14 Versuchen. Die Einflussfaktoren (Temperatur, H_2/CO Verhältnis, massenbezogene Raumgeschwindigkeit $WHSV$) wurden randomisiert variiert.

Versuchsnummer	T/°C	H_2/CO/- %	$WHSV$/h^{-1}
Z0	300	2,5	11,2
1	270	3	7,5
2	330	3	7,5
3	330	2	15,0
4	330	3	14,2
Z1	300	2,5	11,2
5	270	2	8,1
6	270	3	14,2
7	330	2	8,1
Z2	300	2,5	11,2
8	270	3	7,5
9	270	2	15,0
10	270	3	14,2
Z3	300	2,5	11,2

höher als der Zentrumspunkt. Insgesamt wurden 14 Versuche durchgeführt, wie in der Tabelle 4.1 zu sehen.

4.3.2. Ergebnisse

Die Effekte der Betriebsparameter wurden anhand der Gleichungen 4.5-4.8 im Anhang A.5 quantitativ ausgewertet. Ist ein Effekt positiv, nimmt die Zielgröße mit steigender Einflussgröße zu. In dem untersuchten Bereich waren keine signifikanten Wechselwirkungen zwischen den Parametern zu erkennen und diese werden somit vernachlässigt.

Katalysatordeaktivierung

Der CO-Umsatz aus der Wiederholung des Zentrumspunktes Z mit den Betriebsparametern T = 300 °C, H_2/CO = 2,5 und $WHSV$ = 11,2 h^{-1} ist in Tabelle 4.2 chronologisch eingetragen. Die Versuche fanden in einem Zeitraum von ca. 500 h statt. In dem untersuchten Zeitraum waren Abweichungen zu erkennen.

Tabelle 4.2.: CO-Umsatz der Zentrumsversuche bei 300 °C, H_2/CO = 2,5 und $WHSV$ = 11,2 h^{-1} während des gesamten Zeitraums von ca. 500 h.

Versuchsnummer	CO-Umsatz in %
Z0	39
Z1	40
Z2	34
Z3	37

Auswirkung der Betriebsparameter auf den CO Umsatz

Der Effekt der einzelnen Betriebsparameter sowie deren Korrelation auf den Umsatz ist in der Abbildung 4.2 dargestellt. Die Temperaturerhöhung von 270 °C auf 330 °C hat den größten Effekt auf den Umsatz. Dieser wird anhand des Arrhenius Ansatzes erläutert. Die Geschwindigkeitskonstante k und somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit nehmen mit steigender Temperatur zu, wodurch mehr CO verbraucht wird. Eine Erhöhung der $WHSV$ führte zu niedrigeren Umsätzen aufgrund der kürzeren Verweilzeiten. Bei kürzeren Verweilzeiten sinkt die Wahrscheinlichkeit einer Adsorption und somit einer Reaktion. Der Effekt war in den untersuchten Bereich deutlich kleiner als der Effekt der Temperatur.

Den geringsten Effekt auf den Umsatz hat das H_2/CO Verhältnis. Laut der Literatur ist der CO Anteil der limitierende Faktor bei einem H_2/CO Verhältnis größer als 2 [166]. Bei einer Temperatur von 270 °C steigt der CO-Umsatz mit dem H_2/CO Verhältnis. Im Gegensatz dazu hat das H_2/CO Verhältnis bei 330 °C einen negativen Effekt auf den Umsatz. Das lässt sich mit der WGS/RWGS Reaktion erklären. Neben der schnelleren Kinetik verschiebt sich das Gleichgewicht mit zunehmender Temperatur von den Produkten hin zu den Edukten. Steigt der H_2-Anteil im Reaktor, so verschiebt sich das Gleichgewicht ebenfalls in Richtung Reaktanten, wodurch mehr CO entsteht. Bei einer gleichzeitigen Veränderung der Temperatur und des H_2/CO Verhältnisses und gleichbleibender $WHSV$ war der Effekt der Wechselwirkung am größten.

Auswirkung der Betriebsparameter auf die CO_2 und Methan Selektivität

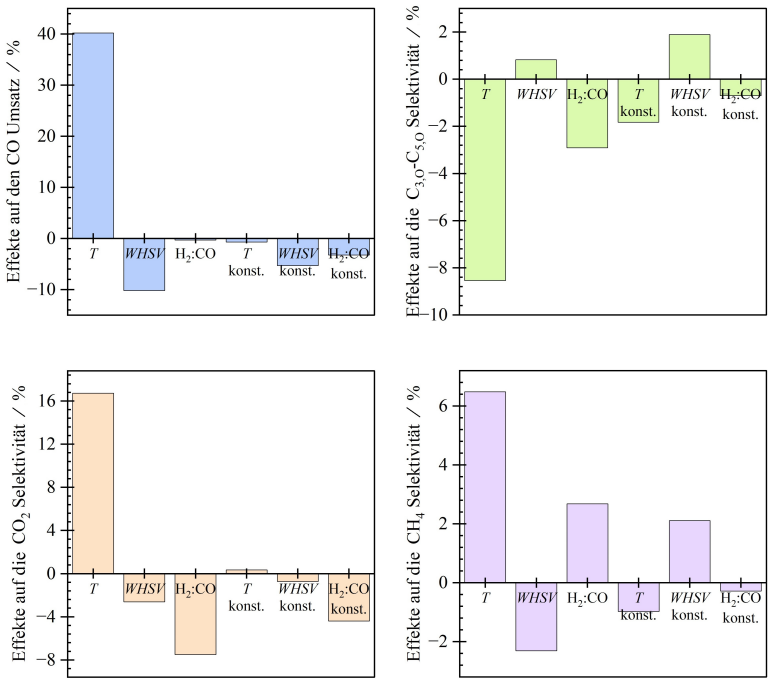


Abbildung 4.2.: Der Effekt der einzelnen Betriebparameter (Temperatur, H_2/CO Verhältnis, *WHSV*) sowie deren Korrelation (zwei Parameter variieren, eine Parameter bleibt konstant) auf die Zielgrößen: Umsatz (oben links), C_3-C_5 Olefin Selektivität (oben rechts), CO_2 Selektivität (unten links) und CH_4 Selektivität (unten rechts).

CO_2 und Methan sind die Hauptnebenprodukte der HTFT. Die Effekte der Betriebsbedingungen sowie der Wechselwirkungen zwischen den Parametern auf deren Selektivität sind ebenfalls in der Abbildung 4.2 dargestellt. Wieder hatte die Temperatur den größten Einfluss auf die CO_2 Selektivität. Bei einer Temperaturerhöhung von 270 °C auf 330 °C erhöhte sich die CO_2 Selektivität um einen Faktor von ca. 2,5. Die dafür zuständige WGS Reaktion zeigte eine deutliche Beschleunigung bei Temperaturen über 300 °C. Der Effekt der *WHSV* auf die CO_2 Selektivität war am geringsten. Bei 300 °C sorgte eine Erhöhung der *WHSV* für eine niedrigere CO_2 Selektivität. Ein höheres H_2/CO Verhältnis führte zu geringeren CO_2 Anteilen im Produktstrom. Der Grund

dafür ist die Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite der Reaktanten bei einem erhöhten H_2-Anteil und somit wurde weniger CO_2 gebildet.

Die Temperatur beeinflusste die Methanselektivität weniger als die CO_2-Selektivität, zeigte dennoch einen positiven Effekt darauf. Ein erhöhtes H_2/CO Verhältnis führte tendenziell zu höherer Methanselektivität. Dieser Effekt kann anhand der Stöchiometrie begründet werden. Die *WHSV* hatte in dem untersuchten Bereich den geringsten Effekt auf die Methanselektivität. Eine höhere *WHSV* führte zu geringerer Methanselektivität. Auch hier war bei einer gleichzeitigen Veränderung der Temperatur und des H_2/CO Verhältnisses und gleichbleibender *WHSV* der größte Effekt der Wechselwirkung auf die Methanselektivität zu sehen.

Auswirkung der Betriebsparameter auf die Selektivität zu C_3-C_5 Olefinen

Mit dem Fokus auf die C_3-C_5 Olefine zeigte die Temperatur ebenfalls den stärksten Effekt, siehe Abbildung 4.2. Die Selektivität war bei 270 °C am größten. Da die CO_2- und Methan-Selektivitäten bei niedrigeren Temperaturen geringer waren, war somit der C_3-C_5-Olefinanteil höher. Die exotherme Desorption wird bei hohen Temperaturen begünstigt, wodurch kürzere Kohlenwasserstoffe entstehen. Werden CO_2 und Methan in der Berechnung nicht betrachtet, ist die Verschiebung der mittleren Kettenlänge hinsichtlich kürzerer Kohlenwasserstoffe deutlicher zu erkennen.

Mit sinkendem H_2/CO Verhältnis wurden längere Kohlenwasserstoffe gebildet. Die höhere CO-Konzentration an der Katalysatoroberfläche begünstigte das Kettenwachstum. Im Gegensatz dazu wurde bei einem H_2/CO-Verhältnis von 3 die Desorption der Kohlenwasserstoffe durch Hydrierung begünstigt, wodurch kürzere Kohlenwasserstoffe entstanden.

Bei dem Olefin/Paraffin-Verhältnis spielt das H_2/CO Verhältnis die größte Rolle. Je niedriger der H_2 Anteil ist, desto größer ist das Olefin/Paraffin-Verhältnis. Die Temperatur und die *WHSV* zeigten dabei einen geringeren Effekt.

4.4. Systematische Versuchsplanung

Die statistische Versuchsplanung gab einen Überblick über die HTFT-Synthese und es wurden quantitative Aussagen über die Parametereinflüsse getroffen. Basierend auf den Ergebnissen der statistischen Versuchsplanung wurden engere Parameterbereiche mit der Methode "one factor at a time" näher untersucht. Ein der Parameter wurde variiert, während die anderen konstant gehalten wurden. Dadurch war die Anzahl der Versuche überschaubar. Korrelationen zwischen den Parametern wurden in mit der statistischen Versuchsdurchführung ausgeschlossen. Zusätzlich zu den oben untersuchten Parameter wurde auch der Einfluss des Drucks geprüft. Es wurde experimentell nach einem Betriebsoptimum gesucht. Dabei sollten die Selektivität des Zielproduktes und der CO-Umsatz maximiert werden.

4.4.1. Versuchsplan

Um die Katalysatorstabilität zu überprüfen, wurde eine bestimmte Parameterkombination (300 °C, 20 bar_g, H_2/CO = 2 und $WHSV$ = 11,2 h^{-1}) mehrmals während der Versuchskampagne gefahren.

Um Bereichsgrenzen der jeweiligen Parameter festzulegen, wurden die Ergebnisse der statistischen Versuchsplanung analysiert. Bei 270 °C war der Umsatz sehr niedrig, aber dafür die Selektivität der C_3-C_5 Olefine höher. Um den Bereich zwischen 270 °C - 300 °C besser zu verstehen, wurde 290 °C als untere Grenze festgelegt. Bei 330 °C war zwar der Umsatz hoch, aber dafür auch die Selektivität der Nebenprodukte. Als obere Grenze wurde 320 °C gewählt. Die Versuche fanden bei 290 °C, 300 °C, 310 °C und 320 °C statt.

Das H_2/CO-Verhältnis hatte den größten Einfluss auf das Olefin/Paraffin-Verhältnis. Der Katalysator konnte bei einem H_2/CO-Verhältnis von 2 stabil betrieben werden. Um den Olefin/Paraffin-Verhältnis zu erhöhen, wurde ein H_2/CO-Verhältnis von 1,7 als untere Grenze gesetzt. Um den Einfluss besser zu verstehen, wurden zusätzliche Versuche bei H_2/CO = 2 und H_2/CO = 2,5 durchgeführt.

Der limitierende Faktor für die Auswahl der Grenzen der $WHSV$ war die Kapazität der Massendurchflussregler. Die obere Grenze betrug 13,1 h^{-1}. Um hohe Umsatzgrade zu untersuchen, wurde die untere $WHSV$-Grenze auf 4,1 h^{-1} gesetzt.

Tabelle 4.3.: Versuchsplan der systhematischen Versuche, bei denen die Temperatur, der Druck, das H_2/CO Verhältnis und die $WHSV$ einzeln variiert werden, während die restlichen Parameter konstant blieben.

Versuchsnummer	T/°C	p/bar$_g$	H_2/CO /- %	WHSV/h^{-1}
K1/Z1	300	20	2	11,2
K1/V1	300	25	2	11,2
K1/V2	300	15	2	11,2
K1/Z2	300	20	2	11,2
K1/V3	290	20	2	11,2
K1/V4	310	20	2	11,2
K1/V5	320	20	2	11,2
K1/V6	300	20	2	11,2
K1/Z3	300	20	2	11,2
K2/V1	300	20	2	7,9
K2/Z1	300	20	2	11,2
K2/V2	300	20	2	13,9
K2/V3	300	20	2	4,7
K2/V4	310	20	2	4,7
K2/Z2	300	20	2	11,2
K2/V5	310	20	2	7,9
K2/V6	310	20	2	11,2
K2/V7	310	20	2	13,9
K2/Z3	300	20	2	11,2
K2/V8	300	20	2,5	4,1
K2/V9	300	20	2,5	7,0

Für die Auswahl des Druckbereichs wurden Angaben aus der Literatur und Vorarbeiten am Institut verwendet. Der Druck wurde zwischen 15 bar$_g$ und 25 bar$_g$ in 5 bar Schritten variiert. Die Reihenfolge der Versuche ist in der Tabelle 4.3 zu finden.

4.4.2. Ergebnisse

Der Reaktor erreichte einen stabilen Betrieb nach ca. 150 h und danach wurden die Betriebsparameter variiert. Die Reaktion wurde als stationär betrachtet, wenn die Standardabweichung der letzten fünf Messungen kleiner als 5 % war.

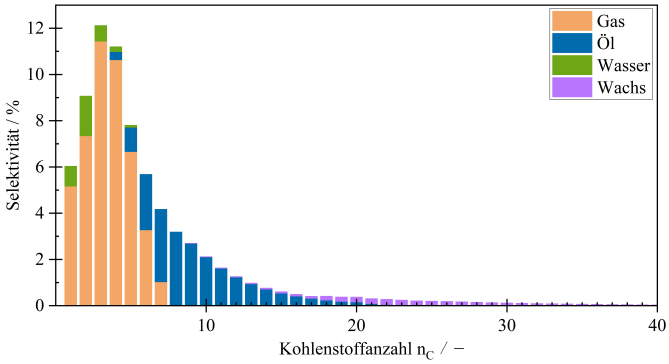


Abbildung 4.3.: Produktverteilung der Kohlenwasserstoffe der HTFT-Synthese aus der Gas-, Öl-, Wachs- und Wasserphase bei einem CO-Umsatz von 38 % (300 °C, 20 bar_g, H_2/CO = 2, 11,2 h^{-1}) und einer CO_2 Selektivität von 40 %.

Die Zielgrößen waren dabei der CO-Umsatzgrad und die Selektivität von C_3-C_5 Olefinen. Da CO_2 und Methan die Hauptnebenprodukte sind, wurde deren Selektivität auch betrachtet. In der Abbildung 4.3 ist die Produktverteilung bei 300 °C, 20 bar_g, H_2/CO = 2 und 11,2 h^{-1} zu sehen. Die Kohlenwasserstoffketten unterschiedlicher Länge, die in verschiedenen Phasen detektiert wurden, wurden dabei aufsummiert.

Katalysatordeaktivierung

Zuerst wurde der Druck variiert, gefolgt von der Temperatur, dem H_2/CO-Verhältnis und anschließend der *WHSV*. Nach der Variation des Druckes und der Temperatur war keine Deaktivierung erkennbar. Danach wurde das H_2/CO Verhältnis auf 1,7 gesenkt und der Zentrumspunkt erneut angefahren. Der CO-Umsatzgrad sank von ca. 30,1 % auf 14,6 %, was auf eine Deaktivierung des Katalysators hindeutet. Der Katalysator wurde unter H_2 Atmosphäre reduziert und der Zentrumspunkt erneut gefahren. Der CO-Umsatz lag nun bei 23,7 %. Eine vollständige Reaktivierung des Katalysators war somit nicht gelungen.

Die Katalysatordeaktivierung kann verschiedene Ursachen haben, wie z.B. Sintern, Porenblockierung und Ablagerung von kohlenstoffhaltigen Komponenten bzw. reinem Kohlenstoff [168][101]. Sintern findet in der Regel bei höheren Temperaturen statt und die Porenblockierung tritt meistens

bei niedrigeren Temperaturen, bei denen langkettige Kohlenwasserstoffe gebildet werden, auf. Da die Deaktivierung erst nach der Umstellung des H_2/CO-Verhältnisses beobachtet wurde, können Ablagerung kohlenstoffhaltiger Komponenten, wie z.B. das sogenannte “soft-coke”, der Grund dafür sein. “Soft-coke” kann in der Regel durch Hydrierung entfernt werden. Werden diese Ablagerungen nicht entfernt, kann sich "hard-coke"bilden, der sich nicht mehr durch Hydrierung entfernen lässt. Um den Katalysator zu regenerieren, müssen diese Ablagerungen bei hohen Temperaturen verbrannt werden. Da der Katalysator nach erneutem Reduzieren nicht den ursprünglichen Umsatz erreichte, wurde hier von zumindest teilweise “hard-coke” Bildung ausgegangen.

Der Katalysator wurde aus diesem Grund gewechselt und die nächsten Parametervariationen (H_2/CO Verhältnis und $WHSV$) fanden mit der neuen Katalysatorladung statt. Während dieser Variationen war keine signifikante Deaktivierung erkennbar.

Die Deaktivierung trat als Effekt des zu niedrigen H_2/CO-Verhältnisses von 1,7 ein. Ob die Temperatur und Druckvariationen in den gegebenen Bereichen ebenfalls zur Deaktivierung geführt haben, lässt sich nicht beantworten.

Auswirkung des Druckes auf den Umsatz und die Selektivität

Der Druckeinfluss ist in der Abbildung 4.4 dargestellt. Bei einer Druckerhöhung von 15 bar_g auf 20 bar_g erhöhte sich der CO Umsatzgrad von 14,8 % auf 33,3 %. Aufgrund der niedrigen Katalysatoraktivität bei 15 bar_g wurden niedrigere Drücke nicht untersucht. Eine Druckerhöhung bei gleichbleibender Reaktantenzusammensetzung resultiert in höheren Partialdrücken von H_2 und CO, die zur verbesserten Bedeckung der Katalysatoroberfläche und einer höheren Reaktionsrate führen. Bei einer weiteren Druckerhöhung auf 25 bar_g stieg der CO-Umsatz nur noch um 1 %. Somit ist der Druckeffekt auf den Umsatz vom Druckbereich abhängig,was auf die Sättigungsbeladung der Katalysatoroberfläche zurückzuführen ist. Nach der Langmuir-Adsorptionsisotherme ist der Bedeckungsgrad bei hohen Drücken nahezu konstant, sodass eine weitere Druckerhöhung keine signifikante Steigerung des Umsatzes mehr bewirkt. Von einer solchen Abhängigkeit wurde auch in der Literatur berichtet. Gorimbo et al. [69] zeigte in seiner Arbeit, dass eine Druckerhöhung von 1,85 bar auf 10,85 bar in einem 5,34-mal höheren Umsatzgrad resultierte. Eine weitere Druckerhöhung auf 20,85 bar führte jedoch nur zu einem 1,56-mal höheren Umsatzgrad.

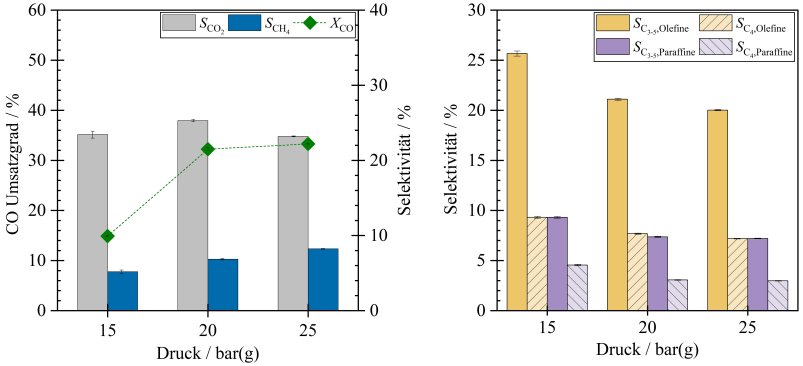


Abbildung 4.4.: Druckeinfluss auf den CO-Umsatz, die CH_4- und CO_2-Selektivität (links) und Druckeinfluss auf die C_3-C_5 Olefin- und Paraffinselektivität (rechts). Reaktionsbedingungen: T = 300 °C, H_2/CO = 2, $WHSV$ = 11,2 h^{-1}.

Da der CO-Umsatzgrad bei 20 bar_g und 25 bar_g sehr ähnlich sind, wurden die Produktverteilungen miteinander verglichen. Die Druckerhöhung hatte keinen signifikanten Einfluss auf die CO_2-Selektivität, und die Methanselektivität stieg mit zunehmendem Druck auf 8,2 %. Die höheren Partialdrücke von H_2 und CO unterstützen das Kettenwachstum und führen zu längeren Kohlenwasserstoffen. Die Selektivität von C_3 - C_5 Olefinen nahm um ca. 1 % ab.

Da eine Druckerhöhung von 20 bar_g auf 25 bar_g den CO-Umsatz nur leicht beeinflusste, wurde ein Druck von 20 bar_g als ein optimaler Druck für den ausgewählten Katalysator und das Reaktorsystem gewählt. Die Butenselektivität betrug dabei 7,7 %.

Auswirkung der Temperatur auf den Umsatz und die Selektivität

Den größten Effekt auf den CO-Umsatz hatte die Temperaturerhöhung von 290 °C auf 300 °C. Der Temperatureinfluss ist in der Abbildung 4.5 dargestellt. Dabei verdoppelte sich der Umsatz von ca. 16,2 % auf 31,1 %, als Resultat der steigenden Reaktionsrate mit der Temperatur. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur war dieser Effekt jedoch nicht gleich stark. Der CO-Umsatz betrug bei 320 °C 34,8 % und war somit nur 3,7 % höher als bei 300 °C. Dies kann mit der Sättigung der aktiven Zentren begründet werden. Des Weiteren können H_2O und CO_2 als Inhibitoren die Reaktionsrate verlangsamen. In dem

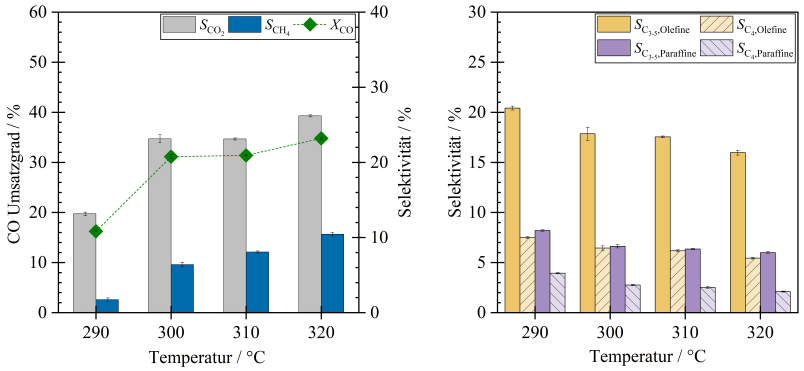


Abbildung 4.5.: Temperatureinfluss auf den CO-Umsatz, die CH_4 und CO_2 Selektivität (links) und Temperatureinfluss auf die C_3-C_5 Olefin- und Paraffinselektivität (rechts). Reaktionsbedingungen: p = 20 bar_g, H_2/CO = 2, $WHSV$ = 11,2 h^{-1}.

kinetischen Term für die Reaktionsrate der FTS von Ledakowicz et al. [113] stehen die Partialdrücke von H_2O und CO_2 im Nenner und deren Erhöhung führt zu kleineren Reaktionsraten.

Da die Versuche bei 300 °C bis 320 °C ähnliche CO-Umsätze zeigten, können die Produktverteilungen miteinander verglichen werden. Die Erhöhung der Temperatur begünstigte die CO_2- und Methanbildung. Deren Selektivität erreichte jeweils 26,2 % und 10,4 % bei 320 °C im Vergleich zu 23,1 % und 6,4 % bei 300 °C. Die endotherme Desorption wird bei höheren Temperaturen begünstigt und führt zu einer höheren Selektivität von Methan und kurzkettigen Kohlenwasserstoffen. Die Selektivität der C_3-C_5 Olefine sank mit der Temperatur von 17,9 % (300 °C) auf 16,0 % (320 °C). Für einen genaueren Vergleich wurden die C_3, C_4 und C_5 Olefine getrennt voneinander bei 300 °C und 310 °C verglichen, siehe Abbildung 4.6. Eine Erhöhung um 10 °C führte zu einer höheren Propen- und niedrigeren Buten- und Penten-Selektivität, was die Begründung der begünstigten Desorption unterstützt. Die Olefin/Paraffin-Verhältnis wurde dabei nicht signifikant beeinflusst.

Da eine weitere Erhöhung der Temperatur über 300 °C keine wesentliche Umsatzverbesserung zeigte und dabei die Selektivität der Zielprodukte sank, wurde 300 °C als optimale Temperatur betrachtet. Die Butenselektivität betrug dabei 6,4 %.

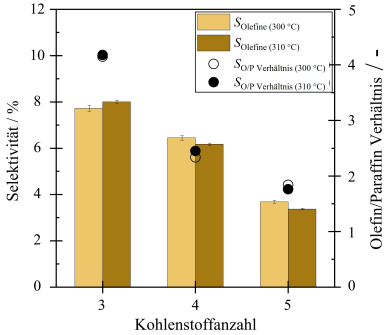


Abbildung 4.6.: Nähere Betrachtung der C_3-C_5 Olefinselektivität (Balken-linke Achse) sowie des Olefin/Paraffin Verhältnisses (Punkte-rechte Achse) bei zwei unterschiedlichen Temperaturen von 300 °C und 310 °C, p = 20 bar_g, H_2/CO = 2, $WHSV$ = 11,2 h^{-1}.

Auswirkung des H_2/CO-Verhältnisses auf den Umsatz und die Selektivität

Der Einfluss des H_2/CO-Verhältnisses auf den Umsatz und die Produktverteilung der HTFT-Synthese ist in der Abbildung 4.7 dargestellt. Es wird erwartet, dass niedrigere H_2/CO-Verhältnisse zu verbesserter Selektivität von Olefinen führt. Da ein H_2/CO-Verhältnis von 1,7 zur Katalysatordeaktivierung führte, wurden nur H_2/CO = 2 und H_2/CO = 2,5 bei $WHSV$ = 7,4 h^{-1} miteinander verglichen. Aufgrund des höheren CO-Partialdrucks, zeigte der Versuch mit einem H_2/CO-Verhältnis von 2 einen höheren Umsatz, 46,6 %, im Vergleich zu 37,6 % bei H_2/CO = 2,5.

Die Erhöhung der H_2/CO-Verhältnisses bei gleichbleibenden anderen Betriebsparametern führte zu einer niedrigeren CO_2-Selektivität von 30,1 % statt 34 %. Auch unter nicht-gleichgewichtigen Bedingungen führt ein höheres H_2/CO-Verhältnis zu einer geringeren CO_2-Selektivität. Ursache ist eine kinetische Hemmung der Water-Gas-Shift-Reaktion, da bei hohem Wasserstoffanteil die Katalysatoroberfläche stärker mit H-Spezies belegt ist und weniger CO-Gruppen zur CO_2-Bildung reagieren können.

Durch den höheren H_2-Partialdruck wurde auch die Methanbildung begünstigt und die Methanselektivität stieg von 7,0 % auf 8,4 %. Die Kettenlänge nahm mit dem H_2/CO Verhältnis ab, da ein höherer H_2-Partialdruck die Hydrierung der adsorbierten Kohlenwasserstoffe begünstigte. Demzufolge nahm

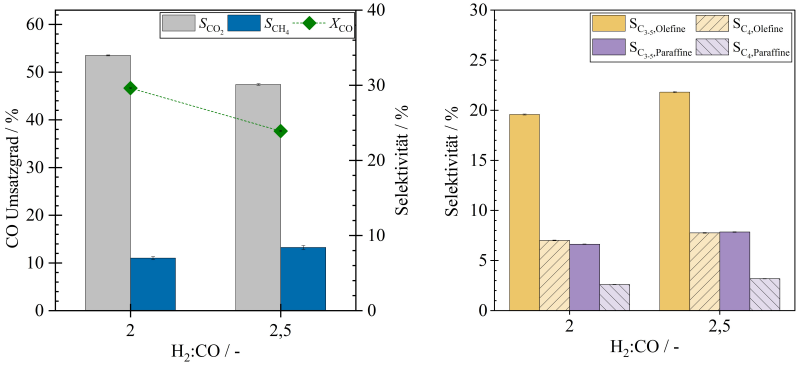


Abbildung 4.7.: Einfluss des H_2/CO Verhältnisses auf den CO-Umsatz, die CH_4 und CO_2 Selektivität (links) und auf die C_3-C_5 Olefin- und Paraffinselektivität (rechts). Reaktionsbedingungen: T = 300 °C, p = 20 bar_g, $WHSV$ = 11,2 h^{-1}.

die Selektivität der C_3-C_5 Kohlenwasserstoffe zu, jedoch das Olefin/Paraffin Verhältnis von 3,0 auf 2,8 ab.

Auswirkung der *WHSV* auf den Umsatz und die Selektivität

Die *WHSV* wurde zwischen 4,7 h^{-1} und 13,9 h^{-1} bei gleichbleibenden Werten der anderen Parameter variiert und hatte einen wesentlichen Einfluss auf den Umsatz, siehe Abbildung 4.8. Bei einer Verdreifachung der *WHSV* nahm der CO-Umsatz von 56,4 % auf 33,1 % als Konsequenz der kürzeren Verweilzeit ab. Jedoch sind hohe Umsätze nicht immer von Vorteil, wenn kurzkettige Olefine das Zielprodukt sind. Bei einer längeren Zeit im Reaktor steigt die Wahrscheinlichkeit der Readsorption von Olefinen. Diese Olefine können zu kurzkettigen Paraffinen hydriert werden oder längere Kohlenwasserstoffe bilden. Bei 4,7 h^{-1} und einem Umsatz von 56,4 % ist sowohl das Olefin/Paraffin Verhältnis als auch der Anteil an C_3-C_5 Kohlenwasserstoffen am geringsten.

Die *WHSV* hatte keinen signifikanten Einfluss auf die CO_2 Selektivität, während die Methanselektivität mit steigender *WHSV* abnahm. Die Selektivität der C_3-C_5 Olefine nahm mit der *WHSV* zu, da kürzere Verweilzeiten die Bildung von kürzeren Kohlenwasserstoffen begünstigen. Hohe Volumenströme eignen sich gut für die Bildung von kurzkettigen Olefinen, jedoch bei niedrigeren CO-Umsatzgraden.

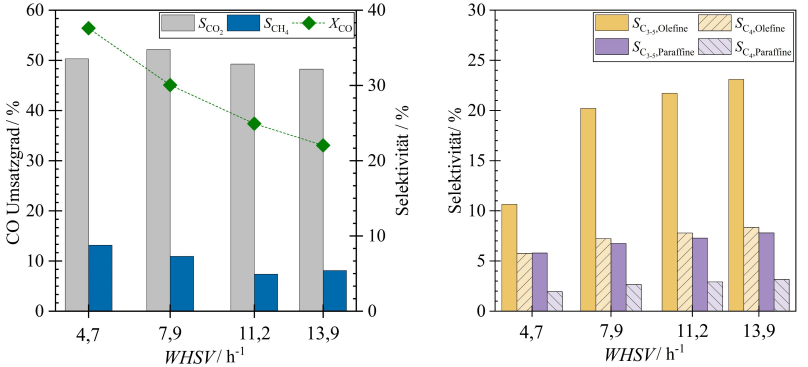


Abbildung 4.8.: *WHSV*-Einfluss auf den CO-Umsatz, die CH_4 und CO_2 Selektivität (links) und auf die C_3-C_5 Olefin- und Paraffinselektivität (rechts). Reaktionsbedingungen: T = 300 °C, p = 20 bar_g, H_2/CO = 2.

Fazit

Die Versuche ergaben, dass das Optimieren des CO-Umsatzes und der Selektivität von C_3-C_5 Olefinen bei der Variation von bestimmten Parameter einen entgegengesetzten Verlauf zeigte. Temperaturen höher als 300 °C führten zu niedrigeren Selektivität der Zielprodukte, während der CO-Umsatz leicht anstieg. Der gleiche Effekt war bei der Druckerhöhung von 20 bar_g auf 25 bar_g zu sehen. Ein H_2/CO-Verhältnis von 1,7 führte zur Katalysatordeaktivierung. Weitere Untersuchung der Katalysatorstabilität bei geringeren H_2/CO-Verhältnissen sind erforderlich, damit höhere Olefin/Paraffin Verhältnisse erzielt werden können. Bei der *WHSV*-Auswahl muss die gesamte Prozesskette betrachtet werden. Niedrige *WHSV* führen zwar zu hohen Umsatzgraden, aber die Produktionsrate macht den Prozess unwirtschaftlich. Hohe *WHSV* führen zu einer höheren Selektivität von C_3-C_5 Olefinen bei geringeren Umsätzen, was eine Recycling-Einheit erfordert. Der Einfluss eines solchen Betriebsmodus auf die Olefinselektivität muss untersucht werden.

Das Betriebsoptimum in den untersuchten Parameterintervallen mit diesem Katalysator und für dieses Reaktorsystem ist 300 °C, 20 bar_g, H_2/CO = 2 und hohe *WHSV* (13,9 h^{-1}).

5. Untersuchung des Skelettisomerisierungsschrittes

Das Ziel dieser Versuchsreihe war es den Einfluss der Betriebsparameter für das Katalysator-Reaktor-System auf die Katalysatoraktivität und die Produktverteilung zu untersuchen und die optimalen Betriebsbedingungen hinsichtlich Isobutenbildung bei entkoppeltem Betrieb zu bestimmen.

5.1. Versuchsvorbereitung

Der Skelettisomerisierungsreaktor wurde ähnlich wie der HTFT-Reaktor befüllt. In der ersten Zone wurde SiC zugegeben. 0,6 g des pulverförmigen Ferrierits wurden in einem Volumenverhältnis 1:2 mit SiC verdünnt. Die Länge der Reaktionszone betrug zum Schluss ca. 38 mm. Das Restvolumen des Reaktors wurde mit SiC befüllt.
Die Inertisierung und der Dichtigkeitstest wurden identisch wie bei dem HTFT Reaktor durchgeführt, siehe Kapitel 4.2. Der Druck wurde auf Umgebungsdruck abgebaut und die Temperatur wurde in 1,5 °C min^{-1} Schritten auf 400 °C erhöht. In den Reaktor wurden 200 ml_N min^{-1} Gasmischung (1 % 1-Buten in N_2) aus einer Gasflasche mittels MFC dosiert und somit die Reaktion gestartet. Es dauerte ca. 24 h bis 36 h bis die Reaktion stationär lief, d.h. bis der Umsatz und die Produktverteilung sich nicht mehr änderten. Jeder Betriebspunkt wurde für ca. 4 h bis 5 h stationär gehalten.

5.2. Thermodynamisches Gleichgewicht

Die Gleichgewichtskonzentration der Skelettisomerisierungsprodukte ist thermodynamisch limitiert und wurde daher theoretisch untersucht. Die für die

Berechnung verwendeten thermodynamischen Größen sind im Anhang A.6 zu finden. Für die Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen wurde der Ansatz der Gibbs-Energie-Minimierung verwendet. Da die maximale Isobutenausbeute von der Temperatur abhängt, wurde die Funktion bei mehreren Temperaturen im Bereich 280 °C bis 420 °C minimiert. Als Eduktzusammensetzung wurde 1 % 1-Buten in N_2 genommen. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 5.1 zu sehen. Der Isobutenanteil nimmt im Gleichgewicht mit steigender Temperatur ab und der Anteil an 1-Buten zu. Der n-Buten Umsatz sinkt mit der Temperatur. Diese berechneten Effekte wurden zum Schluss mit den experimentellen Ergebnissen verglichen und für ihre Interpretation verwendet.

5.3. Versuchsplan

Um den Einfluss der Betriebsparameter zu untersuchen, wurden die Temperatur, der Druck und die *WHSV* variiert. Die Feedzusammensetzung, 1 % 1-Buten in N_2, war dabei konstant. Der Butenanteil im Edukt wird im gekoppelten Betrieb von der Gasphase der HTFT-Synthese bestimmt und liegt in der gleichen Größenordnung. Für die Planung dieser Versuchsreihe wurde die "one factor at a time" Methode verwendet, d.h. ein Parameter wurde variiert, während die anderen konstant gehalten wurden.

Basierend auf der Literatur wurde die Temperatur zwischen 300 °C und 400 °C variiert. Höhere Temperaturen wurden aufgrund von technischen Limitierungen nicht erreicht und ein nahezu isothermer Reaktorbetrieb war in dieser Anlage über 400 °C nicht gewährleistet. Die Skelettisomerisierung findet gewöhnlich bei niedrigen Drücken statt. Um das Katalysatorverhalten bei erhöhtem Druck zu untersuchen, wurden neben einem Druck von 1 bar auch Versuche bei 5 bar durchgeführt. Der Eduktvolumenstrom wird im gekoppelten Betrieb ebenfalls von den Betriebsbedingungen der HTFT-Synthese bestimmt. Der Butenstrom aus der Gasphase der HTFT-Synthese bei optimalem Betrieb entsprach bei einer Ferrieritmenge von 0,6 g einer *WHSV* von 0,5 h^{-1}(ohne Berücksichtigung von N_2). Da die verfügbare Menge an 1-Butenhaltigem Gas begrenzt war, wurde diese *WHSV* als obere Grenze gesetzt. Die niedrigste untersuchte *WHSV* betrug 0,18 h^{-1} (ohne Berücksichtigung von N_2).

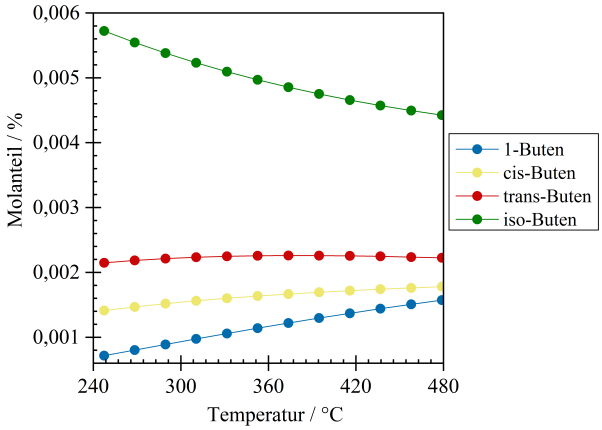


Abbildung 5.1.: Molanteile von 1-Buten, cis-, trans-Buten und Isobuten als Funktion der Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht.

Um den Katalysatorzustand zu kontrollieren, wurde eine Parameterkombination (Zentrumspunkt) mehrmals wiederholt und dabei der Umsatz und der Isobutenanteil mit der vorherigen Messung des Zentrumspunkts verglichen. Der Zentrumspunkt wurde als erster Versuchspunkt durchgeführt und die Temperatur betrug 350 °C. Nach den Versuchen bei 400 °C wurde der Zentrumspunkt wiederholt und es wurde festgestellt, dass die Isobutenselektivität bei ähnlichem Umsatz um ca. 8 % höher war. Die Katalysatoraktivität war abhängig von der Anfangstemperatur. Aus diesem Grund wurde 400 °C als Temperatur des Zentrumspunkts gewählt, und alle Versuche wurden wiederholt. Der Grund für den Selektivitätsunterschied war die Verkokung, die bei verschiedenen Temperaturen in unterschiedlichen Geschwindigkeiten stattfindet und die Reaktion beeinflusst. Dieser Einfluss wird in dem folgenden Kapitel näher erläutert. Der Versuchsplan ist in der Tabelle 5.1 dargestellt.

5.4. Ergebnisse

Beim Reaktionsbeginn stiegen sowohl der n-Buten Umsatz als auch die Isobutenselektivität und pendelten sich nach ca. 28 h ein. Die detektierten Hauptprodukte waren Isobuten aus der Skelettisomerisierung und cis-/trans-Buten

Tabelle 5.1.: Versuchsplan der Isomerisierungsversuche, bei denen die Temperatur, der Druck und die *WHSV* einzeln variiert wurden, während die restlichen Parameter konstant blieben.

Versuchsnummer	T/°C	p/bar	WHSV/h^{-1}
K1/Z1	400	1	0,25
K1/V1	400	5	0,25
K1/V2	400	5	0,18
K1/V3	400	5	0,37
K1/Z2	400	1	0,25
K1/V4	400	5	0,50
K1/V5	400	5	0,25
K1/Z3	400	1	0,25
K2/Z1	400	1	0,25
K2/V1	400	1	0,50
K2/V2	350	1	0,25
K2/V3	300	1	0,50
K2/V4	300	1	0,37
K2/V5	300	1	0,25
K2/Z2	400	1	0,25
K2/V7	400	1	0,37
K2/V8	350	1	0,37
K2/V9	350	1	0,50

aus der Doppelbindungisomerisierung. Der Anteil der Nebenprodukte war stark von den Reaktionsbedingungen abhängig, lag aber bei 1 bar und unterschiedlichen Temperaturen und *WHSV* unter 5 %. Die detektierten Nebenprodukte waren Ethen, Propen, Ethan, Penten und Hexen. Neben den Reaktionsbedingungen spielte die Katalysatorlaufzeit eine große Rolle auf die Produktverteilung. Die Selektivität der Nebenprodukte hing stark von der Verkokung und somit von der Katalysatorlaufzeit ab. Der Nebenproduktenanteil war aus diesem Grund nicht gut reproduzierbar. Diese Einflüsse werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert. Ein höherer Druck von 5 bar führte zu einer geringeren Aktivität, und für die weiteren Versuche wurde eine neue Katalysatorladung verwendet.

Einfluss der Verkokung auf die Produktverteilung

Die Katalysatorlaufzeit beeinflusste den Reaktionsablauf und somit die Produktverteilung. Während die Bildung von Isobuten sowohl über den monomolekularen als auch über den bimolekularen Mechanismus laufen kann, ist der bimolekulare Mechanismus für die Bildung der Nebenprodukte verantwortlich. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurden die Zentrumspunkte miteinander verglichen. Die Ethen- und Propenselektivität sanken nach 50 Betriebsstunden jeweils auf 25 % und 60 % . Die Selektivität anderer Nebenprodukte wie Butan, Penten und Hexen, war sehr gering, weshalb der Fokus auf die Änderung der Ethen- und Propen-Selektivität gelegt wurde. Im Vergleich zu einer frischen Katalysatorcharge nahm die Verkokung auf der Katalysatoroberfläche in den ersten Betriebsstunden zu. Sie führt dazu, dass der bimolekulare Mechanismus unterdrückt wird und weniger Nebenprodukte entstehen. Absolut betrachtet, waren diese Veränderungen so gering, dass bei der Selektivität von Isobuten keine signifikanten Unterschiede bemerkbar waren.

Einfluss der Temperatur und der WHSV

Um den Einfluss der Temperatur und der $WHSV$ auf den 1-Buten Umsatz und die Isobutenselektivität zu untersuchen, wurden die Versuche bei 300 °C, 350 °C und 400 °C jeweils bei unterschiedlicher $WHSV$ zwischen 0,25 h^{-1} und 0,50 h^{-1} (ohne Berücksichtigung der N_2) durchgeführt.

Bei hoher $WHSV$ führte eine Temperaturerhöhung von 300 °C auf 400 °C zu einer Umsatzabnahme von ca. 1 %. Der Grund dafür ist die exotherme Natur der Reaktion. Mit steigender Temperatur sinkt der Umsatz, wenn die Reaktion im Gleichgewicht ist. In diesem Fall wurde mit steigender Temperatur eine Annäherung des Umsatzes an dem Gleichgewichtsumsatz erreicht, was wiederum zum gleichen Effekt führte, siehe Abbildung 5.2. Dennoch war der Unterschied zwischen den Umsätzen minimal und eine Temperaturvariation führte zu keiner signifikanten Verbesserung bzw. Verschlechterung.

Eine Erhöhung der $WHSV$ von 0,25 h^{-1} auf 0,50 h^{-1} (ohne Berücksichtigung von N_2) führte zu einer Umsatzabnahme von ca. 3% bis 4 %. Um höhere $WHSV$ zu erzielen, wurde der Volumenstrom der Edukte erhöht, was zu kürzeren Verweilzeiten im Reaktor führte. Mit der Verweilzeit sank auch die Wahrscheinlichkeit der Adsorption von 1-Buten auf der Katalysatoroberfläche und infolgedessen die Wahrscheinlichkeit, dass die Reaktion stattfindet. Das führte zum Schluss zu einem geringeren Umsatz.

Im Gegensatz zu den kleinen Unterschieden im Umsatzgrad hat die Parametervariation einen größeren Einfluss auf die Produktverteilung. Bei einer $WHSV$ von 0,5 h^{-1} (ohne Berücksichtigung von N_2) und einer Temperaturerhöhung von 300 °C auf 400 °C stieg die Isobutenselektivität um 17 %. Auch bei geringerer $WHSV$ war eine deutlich höhere Isobutenselektivität von 51 % bei 400 °C im Vergleich zu ca. 41 % bei 300 °C zu erkennen. Die Temperaturerhöhung führte gleichzeitig zu niedrigeren cis- und trans-Buten Anteilen im Produktstrom. Die Doppelbindungsisomerisierung findet bereits bei niedrigeren Temperaturen statt, während die Skelettisomerisierung in diesen Temperaturen nicht begünstigt wird, was zu einem hohen Anteil an 2-Butenen führt. Steigt die Temperatur, reagieren sowohl 1-Butene als auch 2-Butene mehr zu Isobuten. Somit steigt der Isobutenanteil im Produktstrom und der 2-Butenanteil nimmt ab, siehe Abbildung 5.2.

Andere Nebenprodukte wie Ethen, Propen, Penten und Hexen entstanden aus dem bimolekularen Mechanismus und Butan aus der Hydrierung von Buten. Bei hoher $WHSV$ und einer Temperaturerhöhung von 300 °C auf 400 °C nahm die Nebenprodukteselektivität um 0,1 % zu, während bei niedriger $WHSV$ der Effekt größer war und die Nebenprodukteselektivität um bis zu 2,6 % anstieg. Obwohl eine Temperaturerhöhung primär den monomolekularen Mechanismus unterstützt, begünstigt sie auch das Cracken der Dimere, die durch den bimolekularen Mechanismus gebildet werden. Dies resultierte in einem höheren Anteil an kurzkettigen Nebenprodukten, siehe Abbildung 5.2.

Niedrige $WHSV$ führte zu höherer Isobutenselektivität. Durch die höhere Verweilzeit im Reaktor erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass nicht nur 1-Buten, sondern auch 2-Butene an der Katalysatoroberfläche readsorbieren und die Skelettisomerisierungsreaktion stattfindet. Mit der gleichen Begründung wurde auch die Zunahme an Nebenprodukten mit sinkender $WHSV$ erklärt. Daraufhin nahmen cis- und trans-Buten mit sinkender $WHSV$ ab, siehe Abbildung 5.2.

Einfluss des Drucks

Die Druckvariation hatte einen geringen Einfluss auf den 1-Buten Umsatz und eine größere Wirkung auf die Produktselektivität. Eine Druckerhöhung von 1 bar auf 5 bar führte zu einem 2 % höheren Umsatz. Eine Druckerhöhung bei gleichbleibender Eduktzusammensetzung bedeutet einen höhereren 1-Buten Partialdruck in der Reaktionszone. Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit für

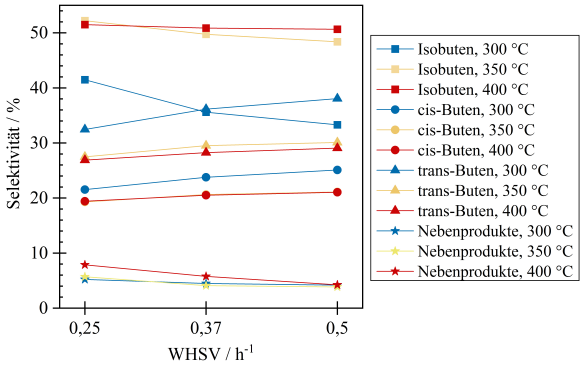


Abbildung 5.2.: Selektivität von Isobuten ■, trans-Buten ▲, cis-Buten ● und der Nebenprodukte aufsummiert ★ bei 300 °C (blau), 350 °C (gelb), 400 °C (rot) und unterschiedlicher $WHSV$.

die 1-Buten Adsorption auf der Katalysatoroberfläche und für eine Reaktion, was zu höherem Umsatzgrad führt.

Bei hoher $WHSV$ stieg die Isobutenselektivität um ca. 7 % bei einer Druckerhöhung von 1 bar auf 5 bar an. Diese Differenz betrug bei niedriger $WHSV$ ca. 5 %. Die höhere Selektivität wird ebenfalls mit dem erhöhten n-Buten Partialdruck auf der Katalysatoroberfläche und einer höheren Wahrscheinlichkeit für eine Skelettisomerisierungsreaktion begründet. Im Gegensatz dazu sank der Anteil an 2-Buten, siehe Abbildung 5.3.

Der Nebenproduktenanteil war bei 5 bar deutlich höher als bei 1 bar, siehe Abbildung 5.3. Bei 5 bar betrug die Nebenprodukteselektivität ca. 6,3 % – mehr als doppelt so viel im Vergleich zu 2,5 % bei 1 bar. Da diese Produkte ausschließlich über den bimolekularen Mechanismus entstehen, wurde somit gezeigt, dass höhere Drücke den bimolekularen Mechanismus begünstigen.

Katalysatorstabilität

Um eine Aussage über die Katalysatorstabilität zu treffen, wurden der Umsatz und die Isobutenselektivität über die Betriebszeit bei gleichen Betriebsparametern (T = 400 °C, p = 1 bar und $WHSV$ = 0,25 h^{-1} (ohne Berücksichtigung von N_2)) untersucht. Aufgrund der starken Abhängigkeit von der Katalysatorlaufzeit wurde die Selektivität der Nebenprodukte nicht betrachtet.

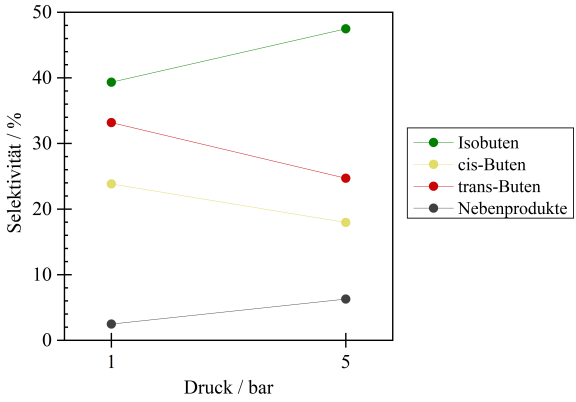


Abbildung 5.3.: Selektivität von Isobuten (grün), trans-Buten (rot), cis-Buten (gelb) und der Nebenprodukte aufsummiert (grau) bei 1 bar und 5 bar, 400 °C und 0,50 h^{-1}.

Während der Variation der Temperatur und der *WHSV* war keine signifikante Abnahme des Umsatzes oder der Isobutenselektivität zu sehen. Somit konnte die Reaktion stabil betrieben werden. Nachdem der Druck auf 5 bar erhöht wurde und danach der Zentrumspunkt (bei 1 bar) wiederholt wurde, wurde ein um 2 % reduzierter 1-Buten Umsatz und eine um 9 % geringere Isobutenselektivität gefunden. Um zu überprüfen, ob es sich dabei um einen stabilen Betrieb bei weniger aktivem Katalysator oder um eine kontinuierliche Deaktivierung handelt, wurde ein Langzeitversuch über ca. 20 h bei T = 400 °C, p = 5 bar und *WHSV* = 0,25 h^{-1} (ohne Berücksichtigung der N_2) durchgeführt. Danach wurde erneut der Zentrumspunkt durchgeführt. Der 1-Buten Umsatz war um 2 % geringer und am stärksten wurde die Isobutenselektivität beeinflusst, die auf 22 % sank. Sowohl der Unterschied nach der Druckvariation als auch der Unterschied nach dem Langzeitversuch sind in der Abbildung 5.4 zu sehen.

Die nur leichte Abnahme des Umsatzes kann dadurch erklärt werden, dass die Doppelbindungisomerisierung weiterhin stattfand und somit der 1-Buten Anteil abnahm. Der erhöhte Druck unterstützte den bimolekularen Mechanismus und folglich die Bildung von Nebenprodukten, siehe Abschnitt "Einfluss des Druckes". Der bimolekulare Mechanismus besteht aus zwei Reaktionsschritten, Dimerisierung und Cracken. Der Dimerisierungsschritt kann bei

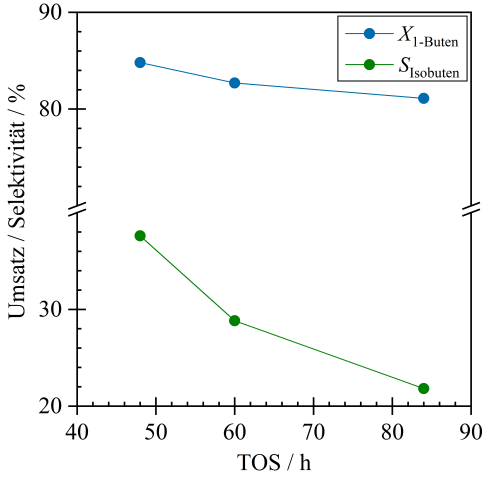


Abbildung 5.4.: 1-Buten Umsatz und Isobutenselektivität bei den Zentrumsversuchen zur Beurteilung der Katalysatordeaktivierung für den Betriebsfall bei 5 bar (T = 400 °C, $WHSV$ = 0,25 h^{-1}, p = 1 bar).

erhöhtem Druck zur Bildung langkettiger Produkte führen, die nicht mehr gespalten werden und die Poren des Ferrierits blockieren. Dies kann dann zur Porenblockierung und somit zur Abnahme der Isobutenselektivität führen.

Fazit

Diese Versuchsreihe zeigte klare Tendenzen bzgl. optimaler Betriebsbedingungen für die Skelettisomerisierung von 1-Buten. Die Temperatur wurde im Bereich 300 °C und 400 °C variiert. Die Isobutenselektivität war bei 400 °C höher als bei 300 °C, während der 1-Buten Umsatz um 1 % sank. Höhere Temperaturen und gleichzeitig ein isothermer Betrieb waren mit dieser Anlage nicht erreichbar. Daher war 400 °C ein lokales Optimum in dem untersuchten Bereich.
Eine Verdopplung der $WHSV$ von 0,25 h^{-1} (ohne Berücksichtigung von N_2) auf 0,50 h^{-1} führte zu einer Senkung des 1-Buten Umsatzes um bis ca. 3 % und zu einer Abnahme der Isobutenselektivität von ca. 13 % bis 16 % je nach Temperatur. Somit sind geringe $WHSV$ günstiger für die Skelettisomerisierung von 1-Buten.

Bei einer Druckerhöhung von 1 bar auf 5 bar stieg der 1-Buten Umsatz um ca. 2 %. Die Isobutenselektivität nahm bei höherem Druck je nach $WHSV$ um bis zu 7% zu. Die Selektivität an Nebenprodukten war mehr als doppelt so hoch im Vergleich zu den Versuchen bei 1 bar. Obwohl ein höherer Druck auf den ersten Blick zu besseren Ergebnissen führte, deaktivierte der Katalysator schneller. Bei einer Wiederholung des Zentrumspunkts wurde festgestellt, dass die Isobutenselektivität signifikant geringer war. Somit war ein stabiler Betrieb bei 5 bar nicht möglich.
Die optimalen Betriebsbedingungen in dem untersuchen Bereich waren 400 °C, niedrige $WHSV$ (0,25 h^{-1}) und 1 bar.

6. Kopplung der Hochtemperatur Fischer-Tropsch-Synthese und Skelettisomerisierung

Im Fokus dieser Arbeit lag die Integration der HTFT-Synthese und der Skelettisomerisierung in der vorgeschlagenen PtL-Route. Da in der Fischer-Tropsch-Synthese ein breites Spektrum an Kohlenwasserstoffen gebildet wird, stellte sich die Frage, wie das die Skelettisomerisierungsreaktion beeinflusst. Um diesen Aspekt zu untersuchen, wurden die Reaktoren so miteinander gekoppelt, dass dazwischen FT-Wasser, -Öl und -Wachs getrennt werden und nur die gasförmigen Produkte und die nicht umgesetzten Edukte in den Isomerisierungsreaktor eintraten.

Die Reaktionszone des HTFT-Reaktors beinhaltete 0,7 g Eisenkatalysator, verdünnt mit 5,2 g SiC, und für die Skelettisomerisierungsreaktion wurden 0,6 g Ferrierit verdünnt mit 1,26 g SiC verwendet. Die Reaktoren wurden, wie in den Kapiteln 4 und 5 beschrieben, befüllt.
Zuerst wurde der Dichtigkeitstest bei 20 bar und Raumtemperatur durchgeführt. Bevor die Versuchsreihe gestartet wurde, musste der eisenbasierte HTFT-Katalysator mit einem H_2 zu N_2 Volumenverhältnis von 1:10 bei 350 °C und Umgebungsdruck reduziert werden. Der Skelettisomerisierungsreaktor wurde in diesem Schritt umgangen. Nach der Reduktion wurden beide Reaktoren auf Betriebstemperatur und Druck gebracht. Jede Temperaturänderung in den Reaktoren wurde mit einer Heizrate von 1,5 K min^{-1} durchgeführt. Die Anfangstemperatur und der Anfangsdruck der HTFT-Synthese betrugen 300 °C und 21 bar und die der Skelettisomerisierungsreaktion 400 °C und 1 bar.
Die aus dem Skelettisomerisierungsreaktor austretende Gasphase wurde direkt zum Gaschromatographen zur Analyse geleitet.

6.1. Versuchsplan

Vor jedem Versuch wurde die Eduktzusammensetzung mit einer Bypassmessung überprüft. Diese Messungen wurden für die Auswertung der Messergebnisse verwendet.
Der HTFT-Reaktor lief entkoppelt ca. 96 h, bis ein stationärer Betrieb erreicht wurde. Zuerst liefen beide Reaktoren entkoppelt voneinander, um Referenzmessungen zu generieren. Die entkoppelten HTFT Versuche dienten dem Vergleich mit dem gekoppelten Betrieb, um den Effekt der Skelettisomerisierungsreaktion zu bewerten. Auf der anderen Seite wurden die entkoppelten Skelettisomerisierungsversuche bei frischem Katalysatorzustand dafür verwendet, um die Stabilität des Ferrierits zu kontrollieren. Nach der Durchführung der Referenzversuche wurden beide Reaktoren gekoppelt betrieben. Je nach Parameterkombination betrug die Versuchsdauer zwischen 10 h und 65 h. Im Anschluss daran wurden beide Reaktoren mit N_2 ausreichend gespült. Es wurde erneut der entkoppelte Skelettisomerisierungsschritt durchgeführt, um zu überprüfen, ob die weiteren Kohlenwasserstoffe aus der HTFT-Synthese einen Einfluss auf den Skelettisomerisierungskatalysator hatten.
Zum Schluss wurde der Skelettisomerisierungsreaktor ausgebaut und der Katalysator getauscht. Diese Vorgehensweise wurde für alle vorgesehenen Parameterkombinationen wiederholt.

Die beiden Prozessschritte wurden bereits optimiert, siehe Kapitel 4 und 5. Die optimalen Betriebsparameter für die HTFT-Synthese waren 300 °C, 20 bar_g, H_2/CO = 2 und $WHSV$=13,9 h^{-1}. Aufgrund von technischen Limitierungen der MFC wurde in den folgenden Versuchen eine $WHSV$ von 11,2 h^{-1} für den HTFT-Reaktor verwendet. Die $WHSV$ für den Skelettisomerisierungsreaktor wurde von der Gasphase der HTFT-Synthese bestimmt. Da die anderen Kohlenwasserstoffe aus der gasförmigen HTFT-Produktphase eine höhere Kohlenstoffbelastung für den Ferrierit darstellen, wurde zuerst die Gasphase mit Stickstoff verdünnt, sodass der Volumenstrom der Edukte 35- vol.% Stickstoff enthielt. Um die Stabilität des Katalysators auch ohne die Stickstoffverdünnung zu überprüfen, wurde zum Schluss ein Versuch mit 7 % Stickstoff durchgeführt. Diese Stickstoffmenge dient als interner Standard für die Auswertung der Ergebnisse, da die HTFT-Synthese keine volumenstabile Reaktion ist. Neben der Eduktzusammensetzung wurde auch die Betriebstemperatur in dem Skelettisomerisierungsreaktor variiert. Um den Effekt der Temperatur zu untersuchen, wurde ein Versuch bei 300 °C und 35,7 % N_2 Verdünnung und die weiteren Versuche bei 400 °C durchgeführt.

Die Reihenfolge der entkoppelten und gekoppelten Versuche ist in der Tabelle 6.1 dargestellt.

6.2. Ergebnisse

Um den Einfluss der Nebenprodukte aus der HTFT-Synthese auf den Ferrierit zu quantifizieren, wurde zum einen die Produktverteilung zwischen dem entkoppelten HTFT-Synthese- und dem gekoppelten HTFT-Skelettisomerisierungs-Betrieb und zum anderen die Selektivität von Isobuten über die Betriebszeit untersucht. Des Weiteren gab der Vergleich der entkoppelten Skelettisomerisierungsreaktion vor und nach der Kopplung Informationen über den Katalysatorzustand. Während die Produktzusammensetzung (Verdünnung mit N_2) und die Betriebstemperatur im Skelettisomerisierungsreaktor variiert wurden, blieben der Gesamtvolumenstrom und der Druck konstant. Um die Versuche auszuwerten, wurden die Mittelwerte aus den letzten fünf Messungen einer Kopplung verwendet.

Die CO-Umsätze lagen bei allen Parameterkombinationen zwischen 33,5 % und 36,8 %. Durch die Kopplung der beiden Reaktionen nahm die Isobutenselektivität je nach Temperatur und Verdünnungsgrad um ca. 2,2 % bis 3,1 % zu, was einer Steigerung um annähernd das 6-fache im Vergleich zum Betrieb ohne Kopplung entspricht.

Neben der Doppelbindungs- und Skelettisomerisierung von 1-Buten hatte die Kopplung einen großen Einfluss besonders auf die C_5 Ketten. 1-Penten wurde verbraucht und 2-Penten sowie Isopenten wurden gebildet. Die Isopentenselektivität stieg von ca. 0,08 % auf 2 % bis 3 % je nach Temperatur und Verdünnung. Die Isomerisierung von Penten mit einem Zeolith als Katalysator wurde in der Literatur untersucht. [60, 150, 128] Die Porengröße des Ferrierits eignet sich für die Skelettisomerisierung von Penten, begünstigt den monomolekularen Mechanismus und unterdrückt den bimolekularen Mechanismus. Die Selektivität von cis- und trans-Penten stieg um ca. 0,7 %, während die Selektivität der 2-Butene durch die Doppelbindungisomerisierung um ca. 2,4 % bis 3,4 % je nach Temperatur zunahm.

So wie in dem entkoppelten Betrieb des Skelettisomerisierungsreaktors war auch hier ein Einfluss auf die Selektivität der Nebenprodukte wie C_2, C_3, C_6 und C_7 Kohlenwasserstoffe erkennbar. Die Ethen-, Propen-, Cis-Hexen-

Tabelle 6.1.: Versuchsplan der gekoppelten Versuchen, bei denen die Temperatur und der Verdünnungsgrad einzeln variiert wurden, während die restlichen Parameter konstant blieben.

Versuche	x_{N_2} in vol.%	$T_{Isomerisierung}$ in °C
Entkoppelt Iso	-	300
Entkoppelt HTFT	35,7	-
Kopplung HTFT und Iso	35,7	300
Entkoppelt Iso	-	300
Entkoppelt Iso	-	400
Entkoppelt HTFT	35,7	-
Kopplung HTFT und Iso	35,7	400
Entkoppelt Iso	-	400
Entkoppelt Iso	-	400
Entkoppelt HTFT	8	-
Kopplung HTFT und Iso	8	400
Entkoppelt Iso	-	400

und C_7-Selektivität nahmen leicht zu. Im Gegensatz dazu wurde trans-Hexen verbraucht. Dies kann je nach Temperatur entweder durch Dimerisierung zu langkettigen Kohlenwasserstoffe oder durch Cracken zu C_3-Molekülen erklärt werden. Die Einflüsse der Temperatur und des Verdünnungsgrads auf die Produktverteilung werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert.

Einfluss der Temperatur und des Verdünnungsgrads auf die Produktverteilung

Die Variation der Temperatur des Isomerisierungsreaktors (300 °C und 400 °C) fand bei einem hohen N_2-Anteil von 35,7 % statt. Die Produktverteilungen der C_2 bis C_7 Kohlenwasserstoffe sind in den Abbildungen 6.1-6.2 zu sehen. Durch die Erhöhung der Temperatur von 300 °C auf 400 °C wurde die Skelettisomerisierung von 1-Buten mehr als die Doppelbindungsisomerisierung begünstigt, was zu einer höheren Isobutenselektivität führte. Bei den C_5-Kohlenwasserstoffen war jedoch die umgekehrte Wirkung erkennbar. Die Isopentenselektivität nahm bei 300 °C stärker zu als bei 400 °C, und die Doppelbindungsisomerisierung (die Zunahme der cis-/trans-Penten) wurde von der Temperatur nicht signifikant beeinflusst.
Bei 300 °C wurde trans-Hexen verbraucht, während die Selektivität von C_2-C_3 Ketten nahezu gleich blieb. Dies deutet auf die Bildung von langkettigen bzw.

zyklischen Kohlenwasserstoffen hin, die sich in den Poren des Katalysators befinden und womöglich die Aktivität des Katalysators beeinträchtigen. Im folgenden Abschnitt wird auf die Stabilität des Katalysators eingegangen. Bei 300 °C wurden mehr C_7-Kohlenwasserstoffe gebildet, was wiederum auf einen bimolekularen Mechanismus verweist, der auch im entkoppelten Betrieb zu sehen war, siehe Kapitel 5.4.

Bei einer Reduzierung des N_2-Verdünnungsgrads von 35,7 % auf 8 % war der Anteil an kohlenstoffhaltigen Komponenten folglich höher. Dadurch stieg die Produktivität der Zielprodukte, weshalb es von großem Interesse ist, die Reaktionen möglichst unverdünnt durchzuführen. Im Gegensatz zu der Temperatur hatte der Verdünnungsgrad keinen signifikanten Einfluss auf die Produktverteilung, siehe Abbildung 6.3 im Vergleich zur Abbildung 6.2.

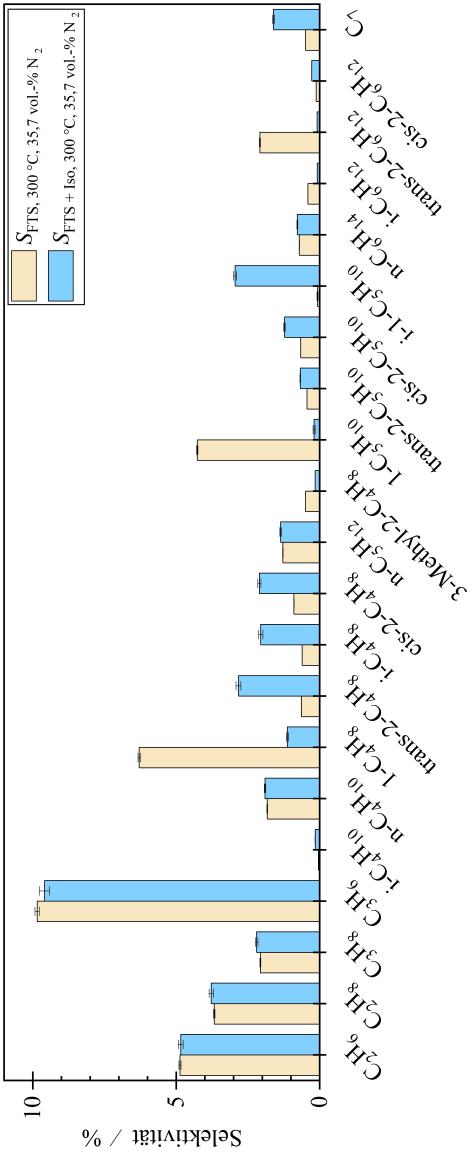


Abbildung 6.1.: Einfluss der Temperatur auf die Produktverteilung bis C_7 im gekoppelten Betrieb bei 300 °C. In gelb ist die Produktverteilung der entkoppelten HTFT-Synthese dargestellt und in blau die Produktverteilung nach der Kopplung gezeigt.

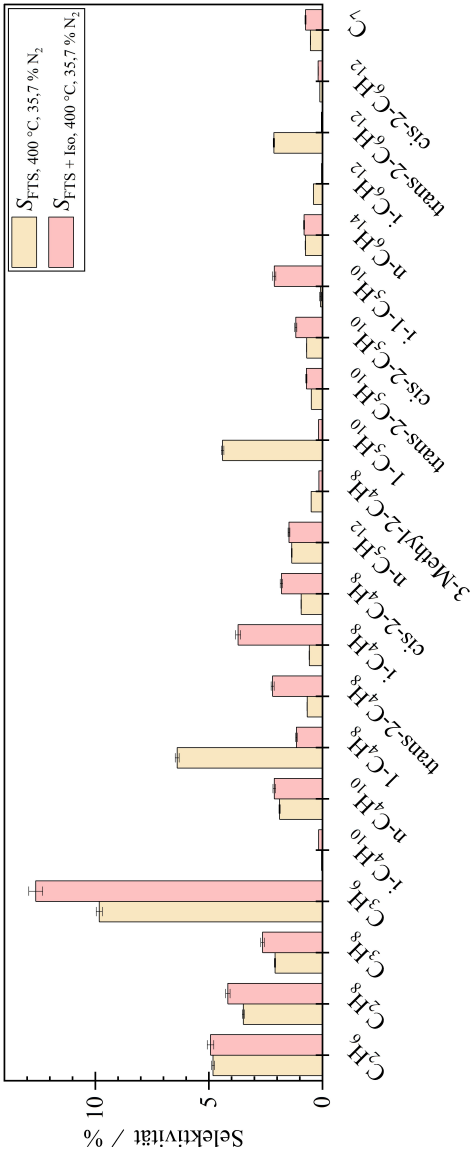


Abbildung 6.2.: Einfluss der Temperatur auf die Produktverteilung bis C_7 im gekoppelten Betrieb bei 400 °C. In gelb ist die Produktverteilung der entkoppelten HTFT-Synthese dargestellt und in rosa die Produktverteilung nach der Kopplung gezeigt.

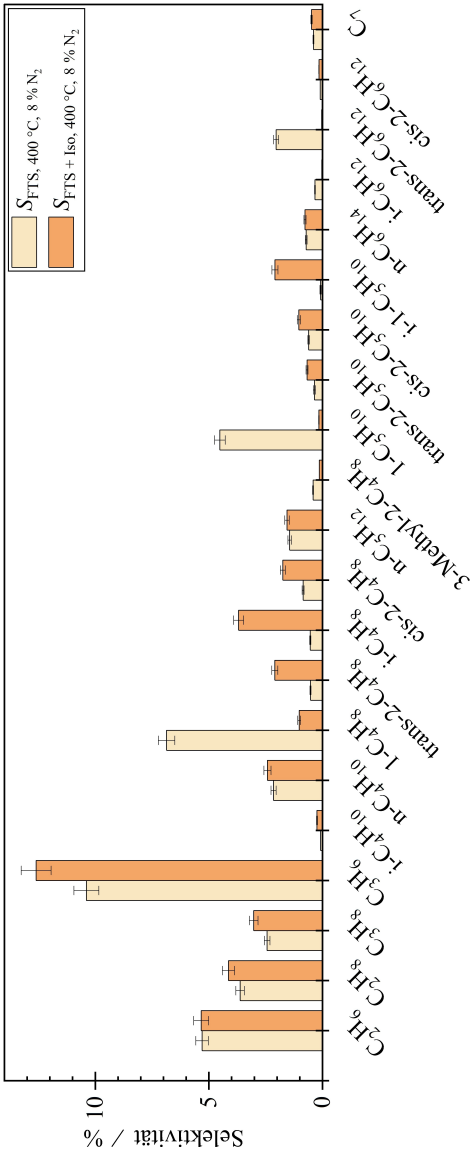


Abbildung 6.3.: Einfluss des N_2 Verdünnungsgrads auf die Produktverteilung bis C_7 im gekoppelten Betrieb bei 8 % N_2. In gelb ist die Produktverteilung der entkoppelten HTFT-Synthese dargestellt und in orange die Produktverteilung nach der Kopplung gezeigt.

Einfluss auf die Stabilität des Ferrierits

Eine der Grundfragen dieser Arbeit war, ob die Kopplung der HTFT-Synthese mit der Skelettisomerisierungsreaktion zur Verstopfung der Ferrieritporen und somit zur Katalysatordeaktivierung führt.
Wie im entkoppelten Betrieb erkennbar, ändert sich die Isobutenselektivität im Falle einer Katalysatordeaktivierung, weshalb auch im gekoppelten Betrieb die Isobutenselektivität über die Zeit untersucht wurde, siehe Abbildung 6.4. Bei einer Temperatur des Skelettisomeriserisierungsreaktors von 300 °C nahm die Isobutenselektivität innerhalb der ersten zehn Stunden von 3,2 % auf 2,0 % ab. Dies deutet auf eine Katalysatordeaktivierung hin. Des Weiteren verweist der Verbrauch von trans-Hexen, ohne dass die Selektivität von kurzkettigen Molekülen stieg, auf die Bildung von langkettigen oder zyklischen Molekülen. Diese können die Ferrieritporen blockieren und zur Deaktivierung des Katalysators führen. Der Grund dafür kann der bimolekularer Mechanismus sein, da die Dimerisierung bei niedrigeren Temperaturen mehr als die Spaltung begünstigt wird. Leider waren solche langkettige Moleküle nicht mit dem Gaschromatographen identifizierbar. Versuche im gekoppelten Betrieb konnten bei 400 °C stabil durchgeführt werden. Bei einem hohen Verdünnungsgrad von ca. 35,7 % N_2 lag die Isobutenselektivität über einen Zeitraum von ca. 33 h im Durchschnitt bei ca. 3,7 % +/- 0,2 %. Es waren keine Tendenzen zu einer Deaktivierung erkennbar. Auch bei einem geringeren Verdünnungsgrad von 8 % N_2 war in der ersten 33 h keine Deaktivierung zu sehen. Die durchschnittliche Isobutenselektivität betrug ebenfalls 3,7 % +/- 0,4 %. Die Kopplung wurde weiter bis ca. 67 h betrieben. Der Durchschnittswert der Isobutenselektivität nahm zwischen 33 h und 67 h um 0,2 % ab. Versuche mit längeren Betriebszeiten sind notwendig, um die Deaktivierungsrate zu untersuchen, wurden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Zusätzlich zu der Überprüfung der Isobutenselektivität wurde die Skelettisomerisierungsreaktion entkoppelt durchgeführt und die Selektivität von Isobuten vor und nach der Kopplung verglichen, siehe Abbildung 6.5. Die Betriebsbedingungen betrugen 400 °C, 1 bar, 1 % 1-Buten in N_2. Nach der Kopplung bei 300 °C Skelettisomerisierungstemperatur und 35,7 % N_2-Verdünnung war die Isobutenselektivität um 6,5 % geringer. Anhand dieser Ergebnisse wurde ebenfalls ersichtlich, dass die Kopplung bei 300 °C und 35,7 % N_2 zur Katalysatordeaktivierung des Ferrierits führt.
Nach der Kopplung bei 400 °C Skelettisomerisierungstemperatur und 35,7 % N_2 Verdünnung war kein signifikanter Unterschied in der Isobutenselektivität vor und nach der Kopplung zu sehen.

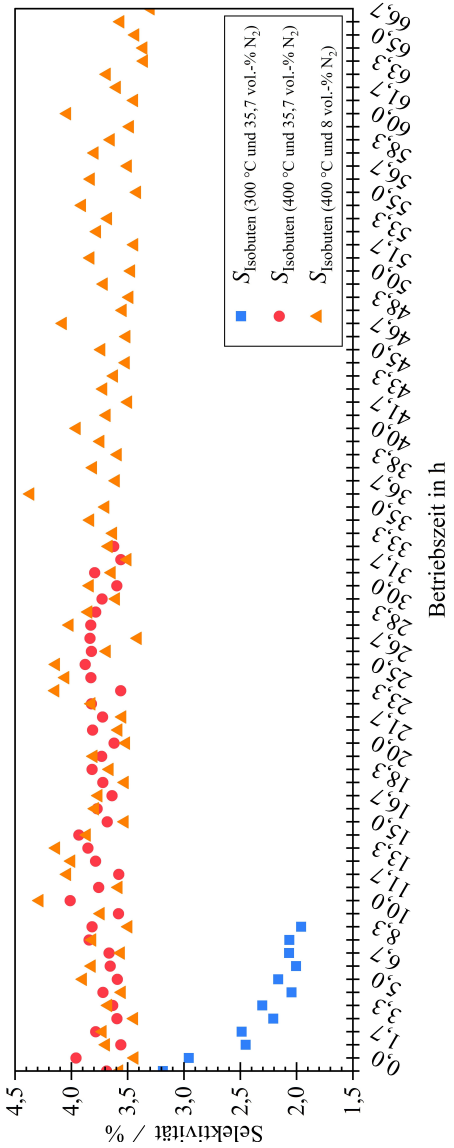


Abbildung 6.4.: Isobutenselektivität über die Zeit bei zwei Betriebstemperaturen der Isomerisierungsreaktion (bei 300°C in blau und 400 °C in rot und orange) und zwei N_2-Verdünnungsgraden (35,7 vol.-% in blau und rot und 8 vol.- % in orange).

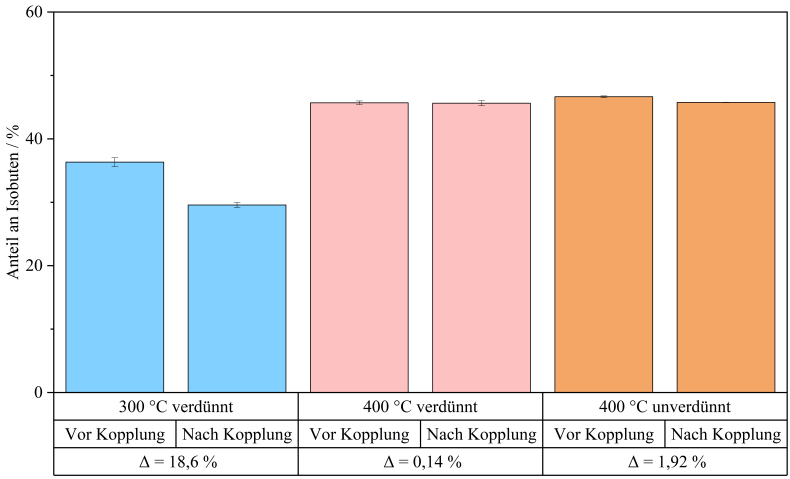


Abbildung 6.5.: Testen des Katalysators mit der 1 % 1-Buten in N_2-Gasmischung vor und nach der Kopplung anhand der Isobutenanteile bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen des Isomerisierungsreaktors und N_2-Verdünnungsgraden: 300 °C und 35,7 vol.-% in blau, 400 °C und 35,7 vol.-% in rosa, 400 °C und 8 vol.-% in orange.

Auch bei geringerer Verdünnung (8 % N_2) war keine deutliche Deaktivierung zu sehen. Sowohl der Selektivitätunterschied von Isobuten als auch von 2-Buten vor und nach der Kopplung betrug ca. 0,5 %. Dies bestätigte die Ergebnisse während der Kopplung aus der Überprüfung der Isobutenselektivität über die Zeit.

Fazit

Beide Prozessschritte wurden erfolgreich miteinander gekoppelt. Die gasförmige Produktphase der HTFT-Synthese zusammen mit den nicht umgesetzten Edukten wurden in den Skelettisomerisierungsreaktor geleitet. Die Wachs-, Öl- und Wasserphase wurden davor abgetrennt. Die HTFT-Synthese wurde bei 300 °C, 20 bar_g, H_2/ CO = 2, $WHSV$ = 7,8 h^{-1} und $WHSV$ = 11,2 h^{-1} durchgeführt. Die unterschiedlichen $WHSV$ stammen von der verschiedenen N_2 Verdünnungen (35,7 % und 8 %) bei gleichbleibendem Eduktvolumenstrom. Der Skelettisomerisierungsreaktor wurde bei 1 bar, 300 °C und 400 °C betrieben, um den Effekt der Temperatur auf die Kopplung zu untersuchen. Bei 300 °C und 35,7 % trat eine Katalysatordeaktivierung ein. Die Isobutenselektivität

sank während der ersten 10 h Kopplung von 3,2 % auf 2,0 %. Im Gegensatz dazu konnte die Kopplung bei 400 °C sowohl bei 35,7 % als auch bei 8 % N_2 Verdünnung für jeweils 33 h und 67 h stabil betrieben werden. Die Nebenprodukte der HTFT-Synthese führten in dem untersuchten Zeitraum nicht zur Deaktivierung.
Neben der Skelett- und Doppelbindungsisomerisierung von Buten wurde ebenfalls n-Penten isomerisiert. Dies wurde bei 300 °C stärker als bei 400 °C begünstigt. Bei dem Betrieb des Skelettisomerisierungsreaktors bei 300 °C war die Selektivität der gebildeten C_7 Kohlenwasserstoffe ebenso höher als bei 400 °C.
Ein stabiler Betrieb der Kopplung von HTFT-Synthese und der Skelettisomerisierungsreaktion wurde erreicht, jedoch muss der Langzeiteffekt dieser Kopplung auf den Ferrierit weiter untersucht werden.

7. Kinetische Modellierung

Die experimentell untersuchten Reaktionen wurden in diesem Kapitel anhand bestehender kinetischer Modelle beschrieben. Diese Modelle sollten als Grundlage für eine zukünftige, umfassende Prozesssimulation dienen. Die Modellierung selbst stellte keinen Schwerpunkt dieser Arbeit dar; vielmehr wurde auf validierte Modelle zurückgegriffen, um die relevanten Prozessschritte angemessen abzubilden. Die kinetischen Parameter wurden durch Fitten des Modells an die experimentellen Daten bestimmt. Für das Fitting wurde Matlab® verwendet.

Die Vorgehensweise der Modellierung ist in Abbildung 7.1 schematisch dargestellt. Nach Durchführung empirischer Abschätzungen und theoretischer Überlegungen wurde ein vereinfachtes Reaktormodell entwickelt. Die für das Modell erforderlichen Stoff- und Reaktionsgrößen der betrachteten chemischen Spezies wurden entweder der Literatur entnommen oder empirisch bestimmt. Beide Reaktoren wurden numerisch als ideale Strömungsrohrreaktoren (Plug Flow Reactor, PFR) abgebildet.

Zur Beschreibung der Produktverteilung der Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (HTFT) wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Einerseits wurden Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten α auf Grundlage der Anderson-Schulz-Flory-Theorie (ASF) aus den experimentellen Daten bestimmt; die entsprechenden Ergebnisse sind in Abschnitt 7.1 dargestellt. Andererseits wurden mithilfe eines kinetischen Modells Reaktionsraten berechnet, aus denen die Produktverteilung abgeleitet wurde (siehe Abschnitt 7.3). Zusätzlich wurde die Bildung von Isobuten ebenfalls mittels eines kinetischen Modells beschrieben (Abschnitt 7.3). Zur Beschreibung der Isomerisierungsreaktion wurden ausschließlich experimentelle Daten aus Referenzversuchen mit 1 % 1-Buten in N_2 herangezogen, um den Einfluss von Nebenprodukten der HTFT-Synthese auf die Isobutenbildung zu vermeiden. Abschließend wurden Abweichungen zwischen Simulation und Experiment diskutiert.

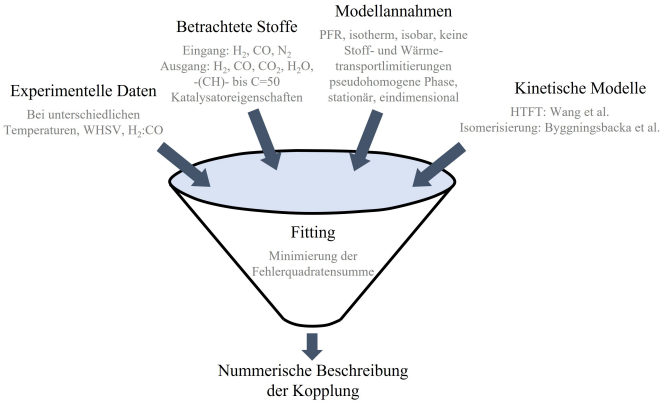


Abbildung 7.1.: Schematische Darstellung der Vorgehensweise der kinetischen Modellierung. Die Eigenschaftten der betrachteten Stoffe, inkl. Annahmen, und die kinetischen Modelle (von Wang et al. für die HTFT-Synthese und von Bygginingsbacka et al. für die Isomerisierungsreaktion) wurden in Matlab®eingepflegt. Anhand der experimentellen Daten wurden die kinetische Daten aus den Modellen jeweils gefittet.

Im FTS-Modell wurden neben den Edukten H_2, CO und N_2 auch Kohlenwasserstoffe bis zu einer maximalen Kettenlänge von C_{50} berücksichtigt, wobei Alkane ab C_1 und Alkene ab C_2 einbezogen wurden. Zusätzlich wurden CO_2 und H_2O als Reaktionsprodukte modelliert. Im kinetischen Modell der Skelettisomerisierungsreaktion wurden n-Buten und Isobuten als relevante Spezies betrachtet.

7.1. Beschreibung der Produktverteilung anhand des ASF Modells

Zur Beschreibung der Produktverteilung anhand der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α wurde zunächst der massenspezifische Anteil der Komponenten in Abhängigkeit von der Kohlenstoffzahl logarithmisch dargestellt (siehe exemplarisch Abbildung 7.2). Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α ergibt sich dabei aus der Steigung der linearen Regression. Es zeigte sich unmittelbar, dass die Produktverteilung nicht durch einen einzelnen Wert für

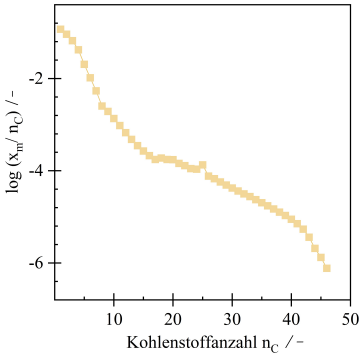


Abbildung 7.2.: Logaritmische Produktverteilung nach dem ASF Modell über die Kohlenstoffanzahl als Beispiel bei 300 °C, 20 bar_g, H_2/CO = 2 und $WHSV$ = 11,2 h^{-1}.

α adäquat beschrieben werden kann. Aus diesem Grund wurde das Produktspektrum in mehrere Unterbereiche unterteilt, die jeweils durch eine eigene Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α charakterisiert wurden.

Da der Olefinanteil in der Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (HTFT) nicht vernachlässigbar ist, wurden Paraffine und Olefine zunächst getrennt betrachtet (siehe Abbildung 7.3). Die betrachteten Olefine mit Kohlenstoffzahlen zwischen 2 und 19 (n_C) wurden in zwei Segmente unterteilt: n_C = 3–7 und n_C = 8–19. Der Ethenanteil konnte nicht durch das Anderson–Schulz–Flory-(ASF)-Modell beschrieben werden. Dies ist vermutlich auf die Readsorption von Ethen sowie dessen nachfolgende Hydrierung zu Ethan oder auf Folgereaktionen zu höhermolekularen Kohlenwasserstoffen zurückzuführen. Für die Paraffine wurden experimentell die Massenanteile von Komponenten mit Kohlenstoffzahlen bis zu n_C = 46 bestimmt. Methan ließ sich ebenfalls nicht adäquat mit dem ASF-Modell beschreiben. Kohlenwasserstoffe mit mehr als 41 Kohlenstoffatomen wurden nicht berücksichtigt. Der Bereich n_C = 2–41 wurde in drei Unterbereiche unterteilt: n_C = 2–7, n_C = 8–17 und n_C = 18–41. Die ermittelten Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten liegen im selben Größenbereich wie in der Literatur berichtet (z. B. [19], [**gorimbo_2018**]).

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss der Betriebsparameter auf die jeweiligen Unterbereiche der Produktverteilung untersucht. Wie in Kapitel 4 dargestellt, hatte die Temperatur den größten Einfluss auf die Produkt-

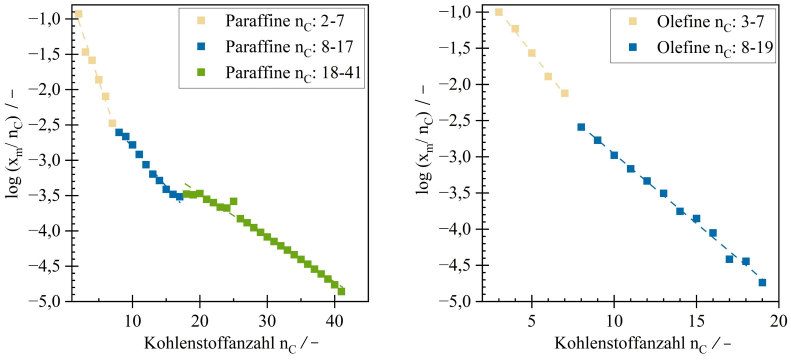


Abbildung 7.3.: Logaritmische Produktverteilung der Unterbereiche: Olefine (rechts) getrennt in C_3-C_7 und C_3-C_7, sowie Paraffine (links) getrennt in C_2-C_7, C_8-C_17 und C_18-C_41. Die Reaktionsbedingungen betrugen 300 °C, 20 bar_g, H_2/CO = 2 und $WHSV$ = 11,2 h^{-1}.

verteilung und damit auf die Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten. Eine Erhöhung der Temperatur von 290 °C auf 300 °C führte zu einem Rückgang der $\alpha_{\text{Olefine, 3–7}}$ von 0,56 auf 0,51. Dagegen bewirkte eine Temperaturerhöhung von 310 °C auf 320 °C eine Abnahme der $\alpha_{\text{Olefine, 8–19}}$ von 0,66 auf 0,56. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit $\alpha_{\text{Paraffine, 18–41}}$ lag im betrachteten Temperaturbereich nahezu konstant zwischen 0,86 und 0,87 und zeigte somit die geringste Temperaturabhängigkeit. Wird die Produktverteilung mithilfe des Anderson–Schulz–Flory-(ASF)-Modells beschrieben, muss die Temperaturabhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten entsprechend berücksichtigt werden. Zusammengefasst konnte die HTFT Produktverteilung für das gegebene System bei unterschiedlichen Temperaturen durch die Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten aus der Tabelle 7.1 beschrieben werden.

Der Einfluss des Drucks auf die Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten war insgesamt geringer als der Temperatureinfluss. Bei einer Erhöhung des Drucks von 15 bar auf 25 bar nahmen $\alpha_{\text{Olefine, 3–7}}$ sowie $\alpha_{\text{Paraffine, 2–7}}$ von 0,55 auf 0,52 bzw. von 0,60 auf 0,56 ab. Die übrigen Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten zeigten im untersuchten Druckbereich keine signifikante Abhängigkeit vom Betriebsdruck. Die zugehörigen numerischen Werte sind im Anhang A.7 aufgeführt.

Tabelle 7.1.: Berechnete Kettenwachtumswahrscheinlichkeiten der jeweiligen Kohlenwasserstoffintervalle bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 290 °C und 320 °C.

	290 °C	**300 °C**	**310 °C**	**320 °C**
$\alpha_{\text{Olefine, 3-7}}$	0,56	0,51	0,52	0,49
$\alpha_{\text{Olefine, 8-19}}$	0,65	0,65	0,66	0,56
$\alpha_{\text{Paraffine, 2-7}}$	0,59	0,56	0,57	0,54
$\alpha_{\text{Paraffine, 8-17}}$	0,77	0,79	0,75	0,74
$\alpha_{\text{Paraffine, 18-41}}$	0,87	0,86	0,86	0,86

7.2. Modellannahmen und Reaktormodell

Da es sich um einen Ringspaltreaktor handelt, wurde die Strömung vereinfacht als Strömung in einem Rohrreaktor angenommen und als ideale Propfenströmung modelliert. Die empirische Überprüfung dieser Annahmen ist im Anhang A.4 dargestellt. Hierbei wurde die axiale Dispersion gemäß den Ansätzen von Mears [124] und Gierman [66] anhand der Bodensteinzahl Bo, der Reaktionsordnung n sowie des CO-Umsatzes X_{CO} berechnet (siehe Gleichung 7.1) und als vernachlässigbar eingestuft. Der radiale Konzentrationsgradient wurde auf Grundlage des Verhältnisses des Ringspaltdurchmessers d_{r} zum Partikeldurchmesser d_{p} mithilfe des Kriteriums von Chu und Ng [29] überprüft (siehe Gleichung 7.2) und kann ebenfalls vernachlässigt werden.

$$\frac{h_{\text{b}}}{d_{\text{p}}} > \frac{8}{Bo} \cdot n \cdot ln\left\{\frac{1}{1 - X_{\text{CO}}}\right\} \tag{7.1}$$

$$\frac{d_{\text{r}}}{d_{\text{p}}} > 8 \tag{7.2}$$

Die zur Bewertung der verbleibenden Transportlimitierungen erforderlichen Gleichungen sind in Kapitel 4.1 dargestellt. Die externe Stofftransportlimitierung wurde mithilfe der Carberry-Zahl unter Anwendung des Mears-Kriteriums abgeschätzt [124]. Die interne Diffusionslimitierung wurde anhand des Weisz–Prater-Kriteriums unter Verwendung des Weisz-Moduls untersucht [64]. Beide Transportlimitierungen erwiesen sich im betrachteten Betriebsbereich als vernachlässigbar. Das Reaktormodell wurde als pseudohomogen angenommen, d.,h. ein explizites Phasengleichgewicht wurde

nicht berücksichtigt; vielmehr wurden Gas- und Flüssigphase zu einer effektiven Phase zusammengefasst. Aufgrund der geometrischen Symmetrie des Ringspaltreaktors sowie der vorliegenden laminaren Strömung wurde ausschließlich die axiale Strömungsrichtung betrachtet, sodass das Modell eindimensional formuliert ist. Darüber hinaus beschrieb das Modell ausschließlich den stationären Betrieb. Die Aktivierungsphase des Katalysators sowie dessen Deaktivierung während des Betriebs wurden nicht berücksichtigt.

Der Druckverlust im Festbettreaktor wurde anhand der Ergun-Korrelation [50] als Funktion der Reynoldszahl, der Gasgeschwindigkeit und -dichte, des Partikeldurchmessers sowie der Bettporosität und -höhe berechnet. Ein resultierender Druckverlust von 0,0072 bar wurde als vernachlässigbar eingestuft. Während der experimentellen Untersuchungen war innerhalb der Messgenauigkeit von ±0,4 bar kein signifikanter Druckverlust detektierbar.

Die Annahme eines isothermen Reaktorverhaltens wurde experimentell validiert (siehe Anhang A.2). Hierzu wurde im stationären Betrieb des Reaktors (mittlere Reaktionszone: 300 °C, Außenzonen: 303 °C) der Temperaturverlauf entlang des Katalysatorbetts mittels eines höhenverstellbaren Thermoelements erfasst. Aufgrund der exothermen Reaktion war ein axialer Temperaturgradient von etwa 2 °C beobachtbar. In den Randbereichen der Reaktionszone konnte eine Temperatur von 301 °C erreicht und konstant gehalten werden. Wärmeverluste in den Außenzonen traten zwar auf, hatten jedoch keinen Einfluss auf die effektive Reaktionstemperatur.

HTFT-Reaktor

Der eindimensionale Rohreaktor wurde entdimensioniert. Für jede Komponente wurde eine Differentialgleichung wie folgt aufgestellt:

$$0 = \frac{d\dot{m}_i}{dz} + r_i M_i \frac{m_{\mathrm{Kat}}}{h_{\mathrm{b}}} \tag{7.3}$$

Dabei war z die entdimensionierte Reaktorlänge, $m_{\mathrm{Katalysator}}$ die Katalysatormasse und h_b die Betthöhe, $\dot{m}_i$ der Massenstrom, r_i die Reaktionsrate und M_i die molare Masse der jeweiligen Komponente. Die Differenzialgleichung wurde in MATLAB®mit dem *ode*45 Solver gelöst. Die Reaktionsraten wurden anhand der implementierten Kinetik berechnet.

Isomerisierungsreaktor

Die Änderung der Partialdrücke p_i wurde über die Integration der Differenzialgleichung 7.4 über die entdimensionierte Reaktorlänge z berechnet. Dies wurde in MATLAB®mit dem *ode*45 Solver gelöst. r_i bezeichnete dabei die Reaktionsraten der jeweiligen Komponente, $\dot{V}_{\text{in}}$ den Gesamtvolumenstrom und A den Reaktorquerschnitt.

$$\frac{dp_i}{dz} = r_i \frac{A}{\dot{V}_{\text{in}}} \tag{7.4}$$

7.3. Kinetische Modellierung der HTFT-Synthese

Im Kapitel 2.3.5 wird das von Wang vorgeschlagene kinetische Modell erläutert. Anhand der im Modell definierten Reaktionsraten r_{CH_4}, $r_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2}}$, $r_{\text{C}_n\text{H}_{2n}}$ und r_{CO_2} werden die Ausgangsstoffströme simuliert. Die in Wang et al. [175] angegebenen Geschwindigkeitskoeffizienten sowie die Adsorptionsgleichgewichtskonstanten wurden variiert. Die Parameter k_{5M}, k_5, k_6 und k_v weisen laut Wang et al. [175] im betrachteten Temperaturbereich eine Abhängigkeit von der Temperatur auf. Diese Temperaturabhängigkeit wurde im Modell über einen Arrhenius-Ansatz beschrieben (Gleichung 7.5), wobei $k_{T_0,i}$ den Frequenzfaktor und $E_{a,i}$ die Aktivierungsenergie darstellt.

$$k_i(T) = k_{T_0,i} \exp\left[\frac{-E_{a,i}}{RT}\right] \tag{7.5}$$

Analog zu Wang et al. wurden in dieser Arbeit die Geschwindigkeitskoeffizienten k_1 und k_{-6} sowie die Gleichgewichtskonstanten K_2, K_3, K_4 und K_v im betrachteten Temperaturbereich als temperaturunabhängig angenommen. Insgesamt ergeben sich damit 14 kinetische Parameter. Zur Bestimmung dieser Parameter wurden experimentelle Daten aus 22 Versuchen herangezogen. Da die Messungen innerhalb eines engen Temperaturbereichs erfolgten, wurden die Aktivierungsenergien als konstant betrachtet und nicht angepasst, wodurch sich die Zahl der zu fittenden Parameter auf 10 reduzierte und die numerische Stabilität verbessert wurde.

Die Anpassung der kinetischen Parameter erfolgte mittels nichtlinearer Regression an die experimentellen Daten. Als Zielgrößen wurden die Stoffströme von CO, CO_2, Paraffinen bis C_5 sowie Olefinen im Bereich C_3–C_5 gewählt.

Da der Fokus auf kurzkettigen Kohlenwasserstoffen lag, wurden die entsprechenden Kohlenwasserstoffe einzeln als Zielgrößen berücksichtigt. Die Optimierung erfolgte durch Minimierung der gewichteten Fehlerquadratsumme zwischen den experimentell bestimmten und den simulierten Stoffströmen. Die zu minimierende Zielfunktion lautet:

$$\sum_i \sum_j \frac{1}{s^2_{\mathrm{rel},j}} \left(\frac{\dot{n}_{ij,\mathrm{exp}} - \dot{n}_{ij,\mathrm{sim}}}{\dot{n}_{ij,\mathrm{exp}}} \right)^2 \tag{7.6}$$

Dabei stellte die Laufvariable i die Anzahl der Versuche, die Laufvariable j die Zielgrößen dar und s^2_{rel} die relative Varianz.

Für die Minimierung der Fehlerfunktion wurde der Solver *lsqnonlin* eingesetzt. Dieser dient der Lösung nichtlinearer Fehlerquadratsummenminimierungsprobleme unter Verwendung der Levenberg–Marquardt-Methode. Innerhalb definierter Parametergrenzen wurde ein Minimum der Zielfunktion gesucht. Die resultierenden Endwerte wurden anschließend statistisch mit dem Auswertungstool *nlparci* analysiert.

7.3.1. Ergebnisse

In diesem Unterkapitel wurden die angepassten kinetischen Parameter des HTFT Modells erläutert und die exprimentelle Stoffströme mit den simulierten verglichen. Die entstandenen Abweichungen wurden interpretiert und diskutiert.

Die erhaltenen kinetischen Parameterschätzwerte sind in der Tabelle 7.2 zu sehen. Die Auswertung der kinetischen Parameter für die Olefinreadsorption k_{-6}, die WGS Konstante K_v sowie die Gleichgewichtskonstanten K_2, K_3 und K_4 wiesen Konfidenzintervalle, die ein bis zwei Größenordnungen größer sind, auf. Diese Parameter konnten anhand dieses Fittings, mit dem vorhandenen kinetischen Modell und den vorhandenen experimentellen Daten, nicht statistisch signifikant bestimmt werden. Große Konfidenzintervalle zeigen entweder eine große Streuung der Standardabweichungen aus den experimentellen und simulierten Daten oder dass der Freiheitsgrad (Differenz zwischen der Experimenten- und Parameteranzahl) zu klein ist bzw. dass Korrelationen vorliegen.

Tabelle 7.2.: Endergebnisse des Fittings der kinetischen Parameter des HTFT Modells.

Parameter	Gefittet
k_{-6} / mol g^{-1} s^{-1} bar^{-1}	$5,01 \cdot 10^{-5}$
$k_{6,\mathrm{ref}}$ / mol g^{-1} s^{-1}	$4,94 \cdot 10^{-4}$
$k_{5,\mathrm{ref}}$ / mol g^{-1} s^{-1} bar^{-1}	$8,84 \cdot 10^{-6}$
$k_{5\mathrm{M},\mathrm{ref}}$ / mol g^{-1} s^{-1} bar^{-1}	$9,08 \cdot 10^{-6}$
k_1 / mol g^{-1} s^{-1} bar^{-1}	$8,15 \cdot 10^{-5}$
$k_{\mathrm{v},\mathrm{ref}}$ / mol g^{-1} s^{-1} $bar^{-1,5}$	$1,49 \cdot 10^{-5}$
K_v / $bar^{-0,5}$	$2,34 \cdot 10^{-2}$
K_2 / –	$7,40 \cdot 10^{-3}$
K_3 / –	$5,05 \cdot 10^{-1}$
K_4 / –	$6,30 \cdot 10^{-2}$

Abbildung 7.4 zeigt den Vergleich der experimentell bestimmten und simulierten Stoffströme für Paraffine (links) und Olefine (rechts) bei einer exemplarischen Betriebsparameterkombination von 300 °C, 20 bar_g, H_2/CO = 2 und $WHSV$ = 11,2 h^{-1}. Der simulierte CO-Umsatz liegt etwa 4 % über dem experimentellen Wert. Der simulierte CO_2-Strom beträgt 0,04 mol h^{-1} und übertrifft damit nahezu das Doppelte des gemessenen Stroms, sodass die CO_2-Selektivität mit der implementierten WGS-Reaktionsrate nicht präzise beschrieben werden kann.

Der simulierte CH_4-Strom liegt bei $3,7 \cdot 10^{-3}$ mol h^{-1} und unterschreitet den experimentellen Wert um $4,3 \cdot 10^{-3}$ mol h^{-1}. Besonders ausgeprägt ist die Abweichung bei Ethen, dessen simulierte Stoffstromrate den experimentellen Wert um den Faktor 5 übersteigt. Dies könnte auf die unzureichende Modellierung der Ethen-Readsorption zurückzuführen sein. Abweichungen beim Butan-Strom lassen sich durch die unzuverlässige Trennung von trans-Buten und Butan im Gaschromatographen erklären. Die Diskrepanzen in der Ölphasenfraktion (C_{11}–C_{20}) sind auf zwei Effekte zurückzuführen: Zum einen erfolgte die Trennung der Ölphase von der Wasserphase manuell, wodurch die abgewogene Ölmenge nicht exakt bestimmt werden konnte. Zum anderen wurden Kohlenwasserstoffe mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen nicht als Zielgrößen in das Fitting einbezogen, um die Genauigkeit der Beschreibung der C_1–C_5-Ketten nicht zu beeinträchtigen. Ein ähnliches Verhalten zeigt die Wachsfraktion (C_{21}–C_{46}), bei der die Verhältnisse experimenteller zu simulierten Stoffströmen über 10^5 liegen. Hier ist anzumerken, dass es sich

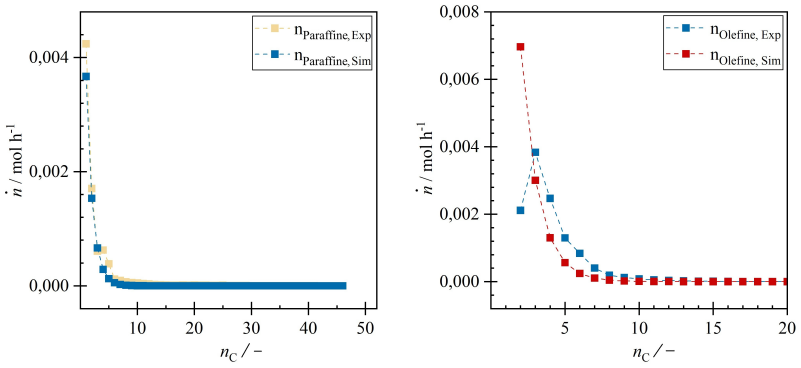


Abbildung 7.4.: Experimentelle und simulierte Stoffströme über der Kohlenstoffanzahl n_C der Paraffine (links) und Olefine (rechts).

um sehr geringe Stoffströme handelt, die nicht als Zielgrößen in das Fitting einbezogen wurden. Die Stoffströme der C_3–C_5-Olefine können mit einer gewissen Abweichung reproduziert werden, liegen jedoch systematisch unter den experimentell bestimmten Werten. Dies deutet auf eine Überschätzung der Olefinhydrierung und eine zu hohe effektive Wasserstoffaktivität im Modell hin. Die Unterschätzung der Paraffine im Bereich C_{21}–C_{46} könnte zu einer Überschätzung der WGS-Reaktion geführt haben, obwohl der simulierte CO-Umsatz im Vergleich zum experimentellen Wert keine signifikante Abweichung aufweist.

Mit den angepassten kinetischen Parameter wurden die Stoffströme der Kohlenwasserstoffe bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen simuliert. In der Abbildung 7.5 sind die Stoffströme der C_3-C_5 Paraffine und Olefine mit den Experimenten in Form eines Paritätplots miteinander verglichen. Die C_3-C_5 Olefine lagen im Bereichen nahezu +/- 20 %. Die simulierten Stoffströme der C_3-C_5 Paraffine wurden bei allen Simulationen unterschätzt und lagen unter der Zentrumslinie. Der Grund dafür könnte der experimentell überschätzte Butanstoffstrom sein, da der Butan-Peak von dem 2-Buten Peak mit der vorhandenen Analytik nicht gut getrennt werden konnte.

Obwohl das verwendete Modell die qualitative Verteilung der Reaktionsprodukte zufriedenstellend abbildet, konnten die experimentell bestimmten Selektivitäten nicht vollständig reproduziert werden. Die verbleibenden Dis-

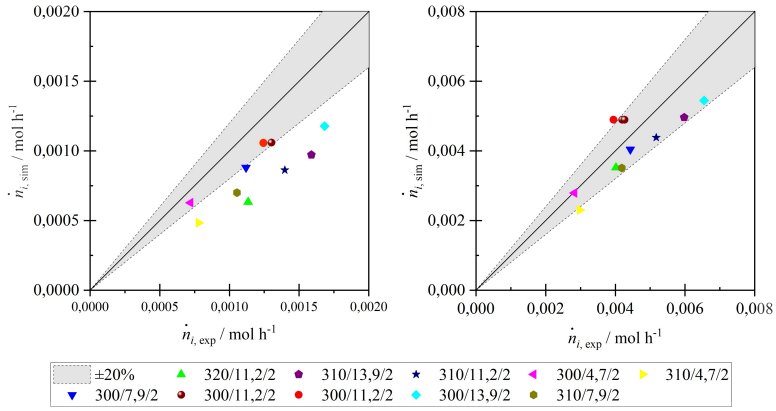


Abbildung 7.5.: Paritätsplot der simulierten und experimentellen Daten aus den zusammengefassten C_3-C_5 Stoffströmen (Paraffine links, Olefine rechts). In der Legende sind die Betriebsbedingungen als A/B/C zu sehen, wobei A die Temperatur, B die $WHSV$ und C das H_2/CO Verhältnis darstellt.

krepanzen deuten darauf hin, dass sowohl das gewählte kinetische Modell als auch die zugrunde liegenden experimentellen Daten für das Parameterfitting nur eingeschränkt geeignet sind, um eine präzise quantitative Beschreibung der Produktverteilung zu ermöglichen. Ein wesentlicher Einflussfaktor, der in dem vorliegenden Modell bislang unberücksichtigt geblieben ist, betrifft die zeitabhängige Deaktivierung des Katalysators, insbesondere bei der Verwendung eisenbasierter Systeme. Die Katalysatordeaktivierung kann die aktiven Zentren und damit die Reaktionsraten im Verlauf des Experiments verändern, was zu Abweichungen zwischen simulierten und experimentellen Selektivitäten führt. Darüber hinaus können weitere Faktoren wie Nebenreaktionen, Adsorptions- und Desorptionskinetiken oder Heterogenität im Katalysatorbett die Produktverteilung beeinflussen, die im derzeitigen Modell nicht explizit berücksichtigt werden. Diese Limitierungen erklären die beobachteten Diskrepanzen und unterstreichen die Notwendigkeit einer erweiterten Modellierung oder einer Anpassung des experimentellen Designs, um eine quantitativ präzisere Vorhersage zu ermöglichen.

7.4. Kinetische Modellierung der Skelettisomerisierung

Für die kinetische Modellierung der Skelettisomerisierung wurde das Modell von Byggningsbacka et al. [23] herangezogen. Die zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen sowie die Berechnung der Reaktionsraten sind im Kapitel 2.4.4 detailliert dargestellt. Die zentrale Annahme des Modells bestand in der Bildung von Isobuten über einen monomolekularen Mechanismus. Wie in Kapitel 5.4 gezeigt, ist diese Annahme für den betrachteten Bereich gerechtfertigt, da der Anteil an 1-Buten im Feed sowie die Selektivität der Nebenprodukte vernachlässigbar gering sind.

Bei Betrachtung der gekoppelten Reaktionssysteme (Kapitel 6.2) zeigte sich jedoch, dass der Anteil der Restprodukte aus der HTFT-Synthese den bimolekularen Mechanismus begünstigte. In diesem Fall war die Bildung von Nebenprodukten nicht mehr vernachlässigbar, was die Grenzen des monomolekularen Ansatzes verdeutlichte.

Darüber hinaus basierte das Modell auf der Annahme einer Skelettisomerisierung von n-Buten. Die Doppelbindungsisomerisierung und die damit verbundene Bildung von cis- und trans-Buten konnten mit dem aktuellen Modell nicht abgebildet werden. Die Isomerisierungsversuche im entkoppelten Betrieb deuteten zudem auf eine zeitabhängige Änderung der Produktverteilung hin, da die Katalysatordeaktivierung durch Verkokung sowohl den Reaktionsmechanismus als auch die Deaktivierungsrate beeinflusste. Dieser zeitliche Effekt wurde im Modell nicht berücksichtigt; es wurde angenommen, dass sich die Reaktion im stationären Zustand befand.

Für das Parameterfitting des kinetischen Modells wurden die experimentellen Daten aus dem entkoppelten Betrieb der Skelettisomerisierungsreaktion verwendet. Anschließend wurde überprüft, ob das gefittete Modell in der Lage ist, die Skelettisomerisierung von n-Buten auch unter gekoppelten Reaktionsbedingungen adäquat zu beschreiben.

Die Reaktionsraten wurden über die Geschwindigkeitskonstanten k_i, Adsorptions-Gleichgewichtskonstanten K_i und Partialdrücke p_i formuliert (siehe Gleichungen 2.32–2.34 in Kapitel 2.4.4). Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeits- und Adsorptions-Gleichgewichtskonstanten wurde mittels des Arrhenius- beziehungsweise van't-Hoff-Ansatzes berücksichtigt (Gleichungen 7.7 und 7.8).

$$k_i = k_{0,i} e^{\frac{-E_{a,i}}{R} \frac{1}{T}} \tag{7.7}$$

$$K_i = K_{0,i} e^{\frac{-\Delta H_{r,i}}{R} \frac{1}{T}} \tag{7.8}$$

Dabei waren $k_{0,i}$ und $K_{0,i}$ der Frequenzfaktor, $E_{a,i}$ die Aktivierungsenergie, $\Delta H_{r,i}$ die Reaktionsenthalpie und T die Reaktionstemperatur.

Im nächsten Schritt wurden die kinetischen Modellparameter anhand der experimentellen Daten angepasst. Als Zielgrößen dienten dabei die Anteile von n-Buten und Isobuten. Die Nebenprodukte wurden nicht in das Fitting einbezogen, da ihre Konzentrationen aufgrund des variierenden Verkokungsgrades nicht zuverlässig reproduzierbar waren. Für die Parametrierung wurde dieselbe Vorgehensweise wie beim Fitting des HTFT-kinetischen Modells angewendet, unter Nutzung des nichtlinearen Optimierungssolvers *lsqnonlin*.

Für das Fitting wurden vier unterschiedliche Reaktionsbedingungen betrachtet, jeweils mit drei Versuchspunkten. Das Modell umfasste ursprünglich zehn kinetische Parameter. Da die Anzahl der experimentellen Datenpunkte im Verhältnis zur Anzahl der anzupassenden Parameter relativ gering war, wurden die Aktivierungsenergien $E_{a,1}$, $E_{a,2}$, $E_{a,3}$ sowie die Reaktionsenthalpien $\Delta H_{r,1}$ und $\Delta H_{r,2}$ konstant gehalten. Dadurch reduzierte sich die Zahl der zu optimierenden Parameter auf fünf, was die mathematische Stabilität des Fitvorgangs signifikant verbesserte.

7.4.1. Ergebnisse

Die mittlere Abweichung zwischen den simulierten und experimentellen Zielgrößen lag unter 10 %. Die gefitteten kinetischen Parameter sind in der Tabelle 7.3 zu sehen. $k_{0,3}$ wurde für die Berechnung der Bildungsrate von Nebenprodukten eingesetzt. Da die Nebenprodukte nicht abgebildet wurden, wurde dieses Parameter nicht angepasst.

Der Vergleich zwischen den experimentellen und simulierten Zielgrößen, n-Buten und Isobuten, wurde als Paritätsplot in der Abbildung 7.6 dargestellt. Der Anteil an n-Buten und dem gebildeten Isobuten bei hoher $WHSV$, 350 °C und 400 °C konnte anhand des Modells ohne signifikante Abweichung

Tabelle 7.3.: Endergebnisse des Fittings der kinetischen Parametern des Isomerisierungsmodells.

Parameter	Gefittet
$k_{0,1}$/atm s^{-1}	8,28
$k_{0,2}$/s^{-1}	2,75
$K_{0,1}$/-	5,06
$K_{0,2}$/atm^{-1}	2,09

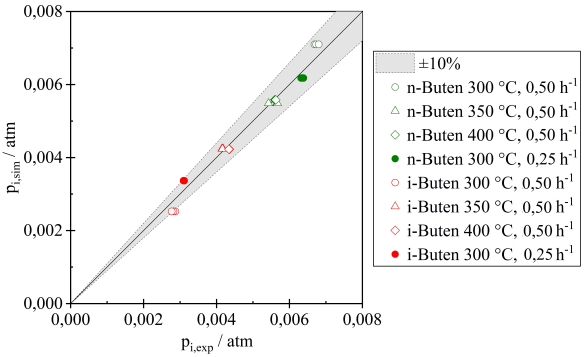


Abbildung 7.6.: Paritätsplot der simulierten und experimentellen Partialdrücke von n-Buten (grün) und i-Buten (rot) bei unterschiedlichen Temperaturen (300 °C, 350 °C, 400 °C) und $WHSV$-Werten (0,25 h^{-1} und 0,50 h^{-1}).

abgebildet werden. Bei 300 °C und 0,50 h $^{-1}$ wichen die simulierte Isobutenpartialdrücke durchschnittlich um ca. 10,6 % und die n-Buten Partialdrücke um ca. 5,4 % von den experimentellen Daten ab. Die Simulation des Isobutenpartialdrucks bei 300 °C und niedrigerer $WHSV$ (ca. 0,25 h $^{-1}$) hatte ebenfalls eine Abweichung von ca. 8,7 %.

Trotz der insgesamt zufriedenstellenden Abbildung der Hauptproduktverteilung besteht weiterhin Bedarf an einer Erweiterung des Modells, um Nebenprodukte explizit zu erfassen. Darüber hinaus ist die Implementierung eines Terms zur Beschreibung der zeitabhängigen Katalysatordeaktivierung erforderlich. Eine belastbare statistische Bewertung des Fittings setzt zudem die Verfügbarkeit mehrerer unabhängiger experimenteller Datensätze voraus.

7.5. Abbildung der Kopplung mit den angepassten kinetischen Modellen

Da das Isomerisierungsmodell nur die Skelettisomerisierung von n-Buten beschrieb, konnten Nebenreaktionen von anderen Produkten aus der HTFT-Synthese mit dem Modell nicht beschrieben werden. Die Frage, ob die Kopplung beider Prozessschritten mit den in den Kapiteln 7.3 und 7.4 angepassten Modellen dargestellt werden können, reduzierte sich somit auf den Isobutenanteil. Dafür wurde der n-Buten Anteil, der in der Gasphase enthalten ist, als Anfangsparameter eingegeben und die Produktzusammensetzung nach der Skelettisomerisierungsreaktion simuliert. Der simulierte Isobutenanteil und der simulierte n-Butenanteil wichen jeweils um ca. 5 % und 9 % von den experimentellen Ergebnissen ab. Beide Abweichungen lagen unter 10 %, was für eine gute Darstellung der Isobutenbildung aus dem gekoppelten Betrieb der HTFT-Synthese und der Skelettisomerisierungsreaktion anhand der kinetischen Modelle spricht.

Da auch andere Produkte, wie z.B. Isopenten, für die Flugbenzinfraktion interessant sind, muss das Modell hinsichtlich der Darstellung von Nebenprodukten erweitert werden. Des Weiteren ist die Implementierung des Deaktivierungsmechanismus und die zeitliche Auflösung von Differenzialgleichungen erforderlich, um Vorhersagen über Langzeitversuche zu machen.

Fazit

Die Produktverteilung der HTFT-Synthese wurde zunächst mithilfe des ASF-Modells (Anderson–Schulz–Flory) beschrieben. Da die gesamte Produktverteilung nicht durch eine einzige Kettenwachstumswahrscheinlichkeit adäquat abgebildet werden konnte, wurde sie in mehrere Unterbereiche für Paraffine und Olefine unterteilt. Analysen zeigten, dass insbesondere die Reaktionstemperatur einen signifikanten Einfluss auf die Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten ausübt. Im Gegensatz dazu hatten Druck und massenbezogene Raumgeschwindigkeit innerhalb des untersuchten Bereichs nur einen geringen Einfluss auf die Produktverteilung. Für eine korrekte Anwendung des ASF-Modells ist daher die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten zwingend erforderlich.

Die HTFT-Synthese und die Isomerisierungsreaktion wurden in Matlab® modelliert. Zur Vereinfachung des betrachteten Systems wurden mehrere Annahmen getroffen. Nach empirischer Überprüfung wurden beide Reaktoren

als isotherme und isobare ideale Strömungsrohrreaktoren modelliert. Mit den in der Literatur verfügbaren kinetischen Modellen konnte ausschließlich der stationäre Betrieb abgebildet werden.

Für die Beschreibung der HTFT-Synthese wurde das kinetische Modell von Wang et al. herangezogen. Die Produktverteilung wurde anhand der vorgeschlagenen Reaktionsraten r_{CH_4}, $r_{C_nH_{2n+2}}$, $r_{C_nH_{2n}}$ und r_{CO_2} dargestellt. Zehn kinetische Parameter wurden mit Daten aus 22 experimentellen Versuchen gefittet. Als Zielgrößen dienten die Stoffströme von CO, CO_2, Paraffinen bis C_5 sowie Olefinen im Bereich C_3–C_5.
Der CO-Umsatz konnte durch das Modell zufriedenstellend abgeschätzt werden. Der simulierte CO_2-Stoffstrom überschritt jedoch den experimentellen Wert um etwa das Doppelte. Besonders ausgeprägt waren die Abweichungen bei Ethen, dessen simulierte Stoffstromrate aufgrund der unzureichenden Modellierung der Readsorption etwa fünfmal höher als der experimentelle Wert war. Die Stoffströme der C_3–C_5-Kohlenwasserstoffe wurden systematisch unterschätzt. Die Unterschätzung der Paraffine im Bereich C_{21}–C_{46} sowie die Überschätzung der Olefinhydrierung könnte zu einer Überschätzung der WGS-Reaktion geführt haben, obwohl der simulierte CO-Umsatz im Vergleich zum experimentellen Wert keine signifikante Abweichung aufweist.

Das Modell bildete die qualitative Produktverteilung zufriedenstellend ab, konnte die experimentellen Selektivitäten jedoch nicht vollständig reproduzieren. Dies lag neben der zeitabhängigen Katalysatordeaktivierung, Nebenreaktionen sowie Adsorptions- und Desorptionskinetiken auch an der begrenzten Menge und Präzision der experimentellen Daten. Eine verbesserte Datengrundlage und eine erweiterte Modellierung sind daher erforderlich, um eine zuverlässige quantitative Vorhersage der Produktverteilung zu ermöglichen.

Für die Isomeriserungsreaktion wurde das kinetische Modell von Byggningsbacka verwendet. Das Modell ging von der Isobutenbildung über den monomolekularen Mechanismus aus. Die Doppelbildungisomerisierung und somit die Bildung von cis- und trans-Buten konnten mit dem Modell nicht beschrieben werden. Nur die Anteile von n-Buten und Isobuten wurden abgebildet. Der Einfluss der Verkokung auf die Produktverteilung wurde nicht berücksichtigt. Fünf kinetische Parameter wurden mit zwölf Versuchspunkten aus den Referenzversuchen (1 % 1-Buten in N_2) gefittet. Der Partialdruck von n-Buten und Isobuten aus den Experimenten konnte mit dem gefitteten Modell mit einer Abweichung von max. 10 % beschrieben werden.

Im Anschluss wurde untersucht, ob der Isobutenanteil nach der Kopplung mit den beiden Modellen beschrieben werden kann. Die Nebenprodukte aus der HTFT wurden nicht berücksichtigt. Da aber auch andere Proukte, wie z. B. Isopenten, für die Flugbenzinfraktion von Bedeutung sind, muss das Modell erweitert werden, sodass die Nebenprodukte ebenfalls abgebildet werden können. Der simulierte n-Buten- und Isobutenanteil wichen jeweils um ca. 5 % und 9 % von den experimentellen Werten ab. Da die Nebenprodukte der HTFT-Synthese einen Einfluss auf den Skelettisomerisierungskatalysator und somit auf die Produktverteilung haben, sollen diese ebenso in der Erweiterung des Modells betrachtet werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass sowohl die HTFT-Synthese als auch die nachgeschaltete Skelettisomerisierung grundsätzlich mithilfe der aufgestellten modellbasierter Ansätze beschrieben werden können. Die bestehenden kinetischen Modelle liefern eine zufriedenstellende qualitative Darstellung der Reaktionsverläufe und der Produktverteilung, weisen jedoch Limitierungen auf, insbesondere in Bezug auf die Bildung von Nebenprodukten, die zeitabhängige Deaktivierung des Katalysators sowie die präzise quantitative Abbildung der Produktverteilung. Um eine realitätsnahe und umfassende Modellierung des Gesamtsystems zu ermöglichen, ist eine Erweiterung der Modelle erforderlich, die diese Aspekte explizit berücksichtigt.

Darüber hinaus sollte für das Parameterfitting eine größere und qualitativ hochwertigere experimentelle Datenbasis herangezogen werden. Eine erhöhte Datenvielfalt und -genauigkeit würde die Robustheit und Zuverlässigkeit der ermittelten Modellparameter deutlich verbessern und somit die Vorhersagegenauigkeit der Modelle steigern. Durch eine Kombination aus erweiterten Modellen und umfassenderen experimentellen Daten lässt sich eine präzisere, ganzheitliche Abbildung der HTFT- und Isomerisierungsprozesse erzielen, die sowohl für die Prozessanalyse als auch für die Optimierung der Reaktorbetriebsbedingungen von hoher Relevanz ist.

8. Konzeptüberprüfung und Überlegungen zur technischen Umsetzung

Im Anschluss an die experimentellen und numerischen Untersuchungen der HTFT-Synthese sowie der Isomerisierungsreaktion bestand das übergeordnete Ziel dieser Arbeit darin, beide Reaktionsschritte in die vollständige Prozesskette einzuordnen. In diesem Kapitel erfolgt daher eine erste Bewertung der vorgeschlagenen Prozessroute im Hinblick auf die Erzeugung der Flugbenzinfraktion, basierend auf eigenen experimentellen Ergebnissen sowie ergänzenden Literaturdaten. Angesichts der ausgeprägten Exothermie der HTFT-Reaktion erfordert die Auslegung des Reaktors besondere Sorgfalt. Aus diesem Grund wird zusätzlich ein Konzept zur Hochskalierung des Reaktors sowie zur Integration eines geeigneten Kühlsystems vorgestellt.

8.1. Überprüfung der gesamten Prozessroute

In diesem Abschnitt wird der Gesamtprozess empirisch analysiert, siehe Abbildung 1.1. Dabei liegt der Fokus auf die Flugbenzinfraktion (C_5-C_{10}). Um die Berechnungen zu vereinfachen, wurde ein Rahmen definiert und Annahmen getroffen. Angaben über den Umsatz und die Produktverteilung der zusätzlichen Prozessschritte wurden der Literatur entnommen. Dafür wurden keine kinetischen Modelle verwendet. Der Einfluss der Nebenprodukte auf die jeweiligen Prozessschritte wurde nicht betrachtet. Die Rückführung der nicht umgesetzten Edukte der jeweiligen Prozessschritte war nicht Teil dieser Studie. Die Wärmezufuhr und -abfuhr, sowie Wärmeintegration, um die Energieeffizienz zu erhöhen, wurden ebenfalls nicht bewertet.

Zuerst wurden die Betriebsparameter, Umsätze und Produktverteilungen der jeweiligen Prozessschritte unabhängig voneinander mithilfe der Literatur angenommen. Zum Schluss wurden die Prozessschritte miteinander verknüpft und die Stoffströme berechnet. Als Referenz für die Stoffströme wurde der Co-Elektrolyseur der Firma Sunfire herangezogen, siehe die folgenden Abschnitte.

Dieser Abschnitt beantwortet die Frage, wie viel Flugbenzinfraktion (C_5-C_{10}) mit der ausgewählten Route hergestellt wird. Alle weiteren Nebenprodukte werden nicht betrachtet. Weitere Aspekte, wie z.B. Produktrückführung, die das Endergebnis optimieren, wurden nicht evaluiert.

Direct Air Capture
Für die Betrachtung wurde eine Direct-Air-Capture-Anlage mit einer CO_2-Kapazität von etwa 41 Nm^3h^{-1} zugrunde gelegt.

Co-Elektrolyse
Für die Erzeugung von Synthesegas wurde der Hochtemperatur-Co-Elektrolyseur der Firma Sunfire als Beispiel gewählt. Ein 250 kW_{el} System wurde im Rahmen des Kopernikus P2X Projektes, an dem KIT mit dem IMVT ebenfalls beteiligt ist, in Betrieb genommen und der Testbetrieb ist über 500 h erfolgreich verlaufen. Sunfire verspricht skalierbare hocheffiziente Co-Elektrolyseure, mit denen ein Wirkungsgrad über 80 % im industriellen Maßstab möglich ist.

Für die Abschätzungen in diesem Abschnitt wurde die 250 kW Anlage als Ausgangspunkt verwendet. Das entspricht einer Kapazität von ca. 100 Nm^3h^{-1} Synthesegas. In der Tabelle 8.1 sind die ein- und austretende Stoffströme zu sehen. Dabei betrugen der H_2O- und der CO_2-Umsatz jeweils 80 %. Die Synthesegaszusammensetzung entsprach einem H_2/CO Verhältnis von 2.

HTFT-Synthese
Für die Berechnung der austretenden Stoffströme aus der HTFT-Synthese wurden die Produktverteilungen sowie Umsatzgrade aus den Experimenten, die im Rahmen dieser Arbeit geführt wurden, verwendet.
Die Stoffströme wurden aus dem Synthesegasstrom aus der Hochtemperatur-Co-Elektrolyseur, dem CO-Umsatz von 40 % und der aus den Experimenten stammenden Produktzusammensetzung berechnet. Die freigesetzte Abwärme muss anhand eines geeigneten Kühlmittels abgeführt werden. Reaktor- sowie Kühlsystemkonzepte werden im Abschnitt 8.2 erläutert. Um die Prozesseffizienz zu steigern, kann diese Wärme in anderen Prozessschritten wieder

Tabelle 8.1.: Ein- und austretende Stoffströme im 250 kW Co-Elektrolyseur mit einer Kapazität von bis zu 100 $Nm^3\ h^{-1}$ Synthesegasproduktion und 80 % H_2O-Umsatz und 80 % CO_2-Umsatz

Komponente	n_{ein} in mol h^{-1}	n_{aus} in mol h^{-1}
H_2O	3683	737
CO_2	1842	368
H_2	-	2946
CO	-	1473

verwendet werden. Zum Beispiel kann die Abwärme zur Dampferzeugung für die Co-SOEC genutzt werden. Bei 100 Nm^3h^{-1} Synthesegas und einem Umsatzgrad von 40 % entspricht das einer Abwärme von ca. 27 kW.

Isomerisierung
Für die Isomerisierungsreaktion wurde ebenfalls die Produktverteilung aus den Experimenten verwendet. Dabei wurden die Umsätze der C_4- und C_5-Ketten berücksichtigt. 1- und 2-Butene sowie 1- und 2-Pentene wurden jeweils zu n-Buten und n-Penten zusammengefasst. Als Eingangsströme dienten die Produktzusammensetzungen aus der HTFT-Synthese. Die betrachteten Reaktionen sind in den Gleichungen 8.1 und 8.2 dargestellt. Die Umsätze stammen aus den Experimenten der Kopplung. In der Tabelle 8.2 sind die Verhältnisse der austretenden zu den eintretenden Stoffströmen zu sehen, die für die Berechnung der Produktzusammensetzung verwendet wurden.

$$n - C_4H_8 \longrightarrow i - C_4H_8 \tag{8.1}$$

$$n - C_5H_{10} \longrightarrow i - C_5H_{10} \tag{8.2}$$

Zwischen der HTFT-Synthese und der Isomerisierungsreaktion muss in der Praxis eine Trennung der langkettigen Kohlenwasserstoffe stattfinden, da diese die Ferrieritporen blockieren, was aber nicht Teil der Berechnungen war. Der Einfluss der restlichen Nebenprodukte der HTFT-Synthese auf die Katalysatorstabilität sowie auf die Produktverteilung der Isomerisierungsreaktion wurde nicht berücksichtigt.

Alkylierung

Tabelle 8.2.: Verhältnis der austretenden zu den eintretenden Strömen von n-Buten, Isobuten, n-Penten, Isopenten im Isomerisierungsreaktor.

Komponente	n_{ein}/n_{aus}
$n_{n-C_4H_8,aus}/n_{n-C_4H_8,ein}$	0,6
$n_{i-C_4H_8,aus}/n_{i-C_4H_8,ein}$	6,9
$n_{n-C_5H_{10},aus}/n_{n-C_5H_{10},ein}$	0,7
$n_{i-C_5H_{10},aus}/n_{i-C_5H_{10},ein}$	1,9

Da der HTFT Produktstrom einen hohen Anteil von ungesättigten Kohlenwasserstoffen enthält, eignet sich die indirekte Alkylierung am besten für die Produktion von verzweigten C_8 Ketten aus Isobutenen. Laut de Klerk und de Vaal [38] können dafür Katalysatoren auf Basis saurer Harze oder fester Phosphorsäuren (solid phosphoric acid - SPA) eingesetzt werden. Ausgehend von der Zusammensetzung des FT-Produktes mit der anschließenden Skelettisomerisierung wurde für diese Prozesskette die indirekte Alkylierung mit SPA als Katalysator gewählt. Die Stärke der Phosphorsäureesterbindung nimmt mit zunehmender Kohlenstoffzahl des Olefins ab, was die Bildung von langkettigen Oligomeren limitiert [87].

Da die indirekte Alkylierung im Rahmen dieser Arbeit weder experimentell noch simulativ untersucht wurde, werden die für die Abschätzung der Prozesskette benötigten Daten der Literatur entnommen. De Klerk et al. [36] untersuchten in ihrer Arbeit den Einfluss der Temperatur und Eduktzusammensetzung. Höchste Oktanzahlen werden bei einer Temperatur zwischen 140 °C und 160 °C und 38 bar erreicht. Eine große Rolle in der Qualität des Endproduktes spielt die Eduktzusammensetzung. Sowohl 1-Buten- als auch der Isobutenanteil führen zu einer deutlichen Verbesserung der endgültigen Oktanzahl. Bei einer Mischung aus C_3-C_5 Olefinen wird eine geringere Oktanzahl erreicht. Propen hat einen signifikanten Einfluss, was auf die Bildung stabiler Ester mit der Phosphorsäure zurückzuführen ist. Dabei reagiert n-Penten weniger und hat somit einen geringeren, jedoch negativen Einfluss auf die Oktanzahl. Die Reihenfolge der Reaktionsraten der Komponenten in C_3-C_5 Mischungen lautet: Isobuten > Methylbuten > n-Butene = Propene > n-Pentene, wobei 1-Butene eine deutlich höhere Reaktionsrate als 2-Butene aufweisen.

Da die in dieser Arbeit experimentell bestimmte Eduktzusammensetzung aus der Kopplung von HTFT-Synthese und der Isomerisierungsreaktion von der in der Arbeit von de Klerk et al. [36] abweicht, kann die Produktzusammensetzung nicht direkt übernommen werden. In den weiteren Berechnungen wird nur die Bildung von Isookten (Trimethylpenten) aus Isobuten- und Butenmolekülen betrachtet, die Nebenreaktionen werden vernachlässigt, da keine vorhandene Kinetik bzw. experimentelle Daten vorliegen. Die Isobuten- und 1-Butenumsätze wurden basierend auf der Arbeit von de Klerk et al. [36] angenommen und betragen jeweils 90 % und 80 %. Die Selektivität hinsichtlich TMP beträgt dabei 100 %. Weitere experimentelle und kinetische Untersuchungen werden benötigt, um die Produktzusammensetzung präziser bestimmen zu können.

Hydrierung
Da der Produktstrom aus der Alkylierung einen hohen Anteil an ungesättigten Kohlenwasserstoffen enthält, soll der Olefinanteil in einem Hydrierungsschritt reduziert werden. Für diesen Schritt und die vorgegebene Eduktzusammensetzung sind keine experimentellen Daten bzw. Kinetik vorhanden, weshalb die Reaktion für die Abschätzung der Prozessroute stark vereinfacht wurde. In diesem Schritt wurde nur die Hydrierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe betrachtet. Weitere mögliche Nebenreaktionen wurden dabei vernachlässigt. Der Umsatz wird mit 100 % angenommen, sodass im Produktstrom keine Olefine mehr enthalten sind.

Fazit
Die Produktzusammensetzungen für jeden Prozessschritt wurden entweder direkt aus den experimentellen Untersuchungen oder aus einschlägiger Literatur entnommen. Auf dieser Grundlage wurden die entsprechenden Stoff- und Massenströme für die einzelnen Prozessstufen berechnet. Im Vergleich zur Ausgangssituation der HTFT-Synthese zeigt die nachfolgende Isomerisierungsreaktion eine Zunahme des Verzweigungsgrades der Kohlenwasserstoffe. Im darauf folgenden indirekten Alkylierungsschritt kommt es zu einer gezielten Veränderung der Anteile von Isobuten-, Buten- und Isookten-Ketten, wodurch die Produktzusammensetzung weiter modifiziert wird. Im abschließenden Hydrierungsschritt werden die verbleibenden Olefine vollständig in Paraffine überführt, wodurch die Stabilität des Endprodukts erhöht wird.

Im Hinblick auf das Ziel dieser Arbeit, ein isomerreiches Produkt bereitzustellen, sind in Abbildung 8.1 die Massenströme der Isomere für die Kohlenwasserstoffe C_4, C_5 und C_8 explizit dargestellt. Diese Darstellung ermöglicht eine

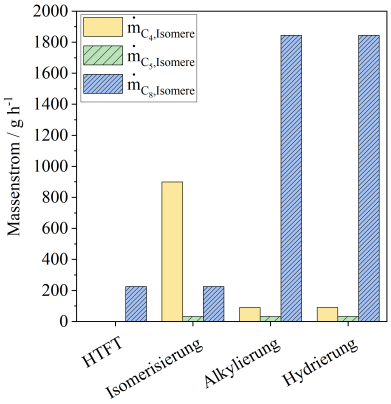


Abbildung 8.1.: Massenströme der C_4, C_5 und C_8 Isomere jeweils nach der HTFT-Synthese, Isomerisierung, Alkylierung und Hydrierung.

empirische Analyse der Produktverzweigung und der Effizienz der aufeinanderfolgenden Prozessschritte hinsichtlich der gewünschten Isomerisierung.

Werden die Kohlenwasserstoffe im Bereich von C_5–C_{10} als Benzinfraktion betrachtet, ergibt sich für das Zielprodukt ein Massenstrom von etwa 12 kg h^{-1} bei einem CO_2-Feed von ca. 81 kg h^{-1} im Co-Elektrolyseur bzw. bei einem entsprechenden Synthesegas-Feed von rund 147 kg h^{-1}. Bei dieser Abschätzung wurden Prozesseffekte wie die Isomerisierung und die anschließende Alkylierung anderer Kohlenwasserstoffe, die ebenfalls zur Erhöhung der Oktanzahl der Benzinfraktion beitragen, nicht berücksichtigt. Darüber hinaus spielt die Rückführung von Produkten eine zentrale Rolle für die Steigerung der Prozesseffizienz, da sie die Nutzung der Zwischenprodukte optimiert und die Ausbeute an hochverzweigten, oktanreichen Kohlenwasserstoffen erhöht. Eine präzise Modellierung dieser Schritte ist daher entscheidend, um sowohl die quantitative Produktivität als auch die Qualität der Benzinfraktion zuverlässig vorherzusagen.

8.2. Technische Umsetzung

Für die Hochskalierung des Prozesses stellt die HTFT-Synthese aufgrund ihrer exothermen Natur sowie der hohen Betriebstemperatur eine Herausforderung dar. In den folgenden Abschnitten wurden Aspekte wie das Kühlsystem und das Reaktordesign empirisch analysiert. Das Ziel dabei war, ein Hochskalierungskonzept zu entwerfen, das als Basis für zukünftige detaillierte Auslegungen dienen kann.

Für die empirischen Berechnungen wird als Beispiel ein Rohrbündelreaktor mit einer Kapazität von ca. 5 kg FT Produkt pro Tag, ohne die CO_2 Produktion einzukalkulieren, ausgelegt. Mit der aus den Experimenten stammenden Produktverteilung (300 °C, 20 bar_g, H_2/CO = 2, $WHSV$ = 11,2 h^{-1}) und einem CO-Umsatz von ca. 40 % ergibt sich ein eintretender CO-Volumenstrom von ca. 1,32 $m^3\ h^{-1}$ und ein Gesamteduktvolumenstrom von ca. 3,96 $m^3\ h^{-1}$. Um die Katalysatormasse zu berechnen, wurde die CO-Verbrauchsrate von 3,64 · 10^{-2} $mol_{CO}\ s^{-1}\ kg^{-1}_{Katalysator}$ aus den Experimenten verwendet. Daraus ergab sich eine Katalysatormasse von ca. 0,180 kg. Aus der Schüttdichte 700 kg m^{-3} und der Katalysatormasse ließ sich ein Reaktorvolumen von ca. 0,00026 m^3 berechnen. Im Gegensatz zu den Versuchen in kleinen Maßstab wird in dem hochskalierten Reaktor keine Bettverdünnung verwendet. Dadurch wird der Reaktor nicht größer und eine aufwendige Trennung des Katalysators von dem Inertmaterial wird verhindert.

8.2.1. Wichtige Aspekte des Reaktordesigns auf der Reaktionsseite

Der Reaktor wurde mithilfe der EUROKIN-Tabellen für Reaktionen im Gas-Festbett-Reaktor [51] ausgelegt. Alle in diesem Unterkapitel getroffenen Annahmen und die verwendeten Formeln stammten aus dieser Quelle. Da einige der benötigten Größen nicht gemessen werden konnten, wurden bei den Berechnungen Annahmen getroffen und mit vergleichbaren Werten aus der Literatur gerechnet. Die ausführlichen Berechnungen sind im Anhang A.8 zu finden. Die Auswahl der Partikelgröße, des Durchmessers, der Länge und der Anzahl der Rohre wurde unter Berücksichtigung der Massen- und Wärmetransportlimitierungen getroffen. Um einen signifikanten radialen Dispersionsgradient zu vermeiden, soll der Rohrdurchmesser eine Größenordnung größer als der Partikeldurchmesser gewählt werden. [51]

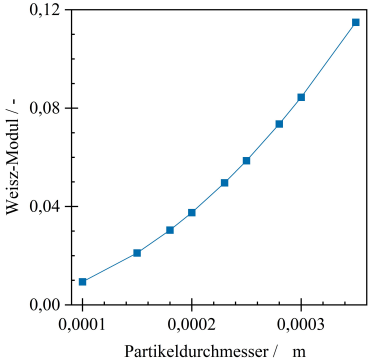


Abbildung 8.2.: Graphische Darstellung des Weisz-Moduls als Funktion der Partikelgröße. Bei einem Wert unter 0,08 wird die interne Stoffstransportlimitierung kleiner als 5 % abgeschätzt.

Auswahl der Partikelgröße

Die Auswahl der Partikelgröße ist ein wichtiger Aspekt bei der Reaktorauslegung, da diese einen großen Einfluss auf die internen Stofftransferlimitierung und auf den Druckverlust hat. Die Porendiffusionslimitierung innerhalb der Katalysatorpartikel wurde anhand des Weisz-Prater Kriteriums beschrieben. Ist das Weisz-Modul kleiner als 0,08, wird die Limitierung mit kleiner 5 % Änderung abgeschätzt und kann vernachlässigt werden. Dabei ist das Weisz-Modul eine Funktion der Reaktionsordnung (0,5 siehe [18]), der volumetrischen Reaktionsrate, der Partikelgröße, des Diffusionskoeffizienten und der CO-Konzentration auf der Katalysatoroberfläche. Die Reaktionsordnung und die für die Berechnung der effektiven Diffusionskoeffizienten benötigten Größen wurden aus der Literatur entnommen [17]. Die volumetrische Reaktionsrate wurde aus den Experimenten im Kleinmaßstab berechnet. Es wurde angenommen, dass die CO-Konzentration auf der Katalysatoroberfläche der CO-Konzentration in der Gasphase entspricht, da die externe Massentransferlimitierung nach der Berechnung der Carberry-Zahl (Mears Kriterium) als vernachlässigbar zu betrachten ist. Das Weisz-Modul wurde bei unterschiedlichen Partikeldurchmessern berechnet, siehe Abbildung 8.2. Bei einem Partikeldurchmesser von 300 µm beträgt das Weisz-Modul bereits 0,084. Die Porendiffussionslimitierung bei kleineren Partikeldurchmessern entspricht somit kleiner als 5 %. Für die weiteren Berechnungen wird ein Partikeldurchmesser von 280 µm festgelegt.

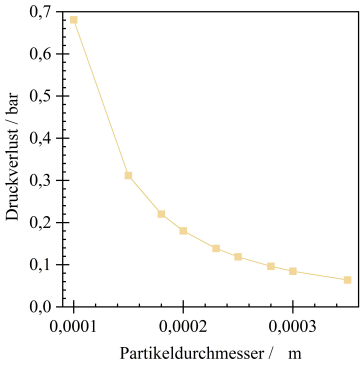


Abbildung 8.3.: Graphische Darstellung des Druckverlustes als Funktion der Partikelgröße bei einem Rohrdurchmesser von 5 mm.

Obwohl kleine Katalysatorpartikel vernachlässigbare Porendiffusionslimitierung ermöglichen, führen sie zum hohen Druckverlust über die Reaktorlänge. Der Druckverlust ist eine Funktion des Partikeldurchmessers, der Edukteigenschaften wie Dichte und Viskosität, Eduktgeschwindigkeit (aus dem Volumentstrom zu berechnen), der Katalysatorbettporosität und der Reaktorlänge. Die Bettporosität liegt zwischen 0,38 und 0,4 bei einem Partikel- und Rohrdurchmesser Verhältnis von einer Größenordnung und steigt mit zunehmender Partikelgröße und gleichbleibendem Rohrdurchmesser. Die Edukteigenschaften können bei bereits festgelegten Reaktionsbedingungen nicht beeinflusst werden. Die Gasgeschwindigkeit ist von dem Volumenstrom und dem Rohrdurchmesser abhängig. Für die Festlegung des Rohrdurchmessers wurde der radiale Temperaturgradient berechnet, siehe den folgenden Abschnitt. Für die Abschätzung des Einflusses der Partikelgröße auf den Druckverlust wurde ein Rohrdurchmesser von 0,005 m angenommen, womit das Kriterium für das Verhältnis zwischen dem Rohr- und Partikeldurchmesser von mindestens einer Größenordnung erfüllt ist. Die Reaktorlänge wurde für diesen Reaktor im Labormaßstab festgelegt und betrug 0,3 m. Im Falle eines hohen Druckverlustes kann diese Größe variiert werden. In der Abbildung 8.3 ist der Druckverlust als Funktion über die Partikelgröße dargestellt. Der Druckverlust war bei allen Partikeldurchmessern zwischen 100 µm und 350 µm kleiner als 0,7 bar (3,5 % des eingestellten Betriebsdrucks) und somit vernachlässigbar.

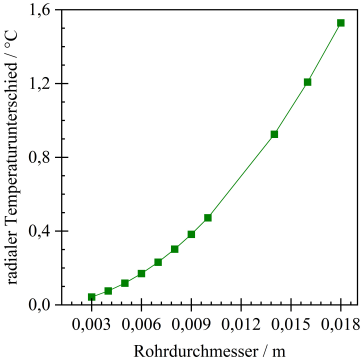


Abbildung 8.4.: Graphische Darstellung der Abschätzung des radialen Temperaturunterschieds als Funktion des Rohrdurchmessers. Ist dieser Unterschied kleiner als 1,2 °C, kann die Wärmetransportlimitierung nach Mears vernachlässigt werden.

Auswahl der Durchmesser, Länge und Anzahl der Rohre

In einem gekühlten Reaktor, bei einer exothermen Reaktion, muss bei der Auswahl des Rohrdurchmessers die radiale Wärmetransportlimitierung betrachtet werden. Während die in der Nähe der Rohrwand produzierte Wärme gut abgeführt wird, kann die Abwärme in der Mitte des Rohres zur Bildung von Hotspots führen. Der Einfluss des Rohrdurchmessers auf den radialen Temperaturgradienten wurde mit dem Ansatz von Mears untersucht. Der radiale Temperaturgradient hängt von der volumetrischen Reaktionsrate, der Reaktionsenthalpie, der Bettporosität, dem Rohrdurchmesser und der effektiven radialen Wärmeleitfähigkeit ab. Die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit wurde der Literatur entnommen [17]. Ist der Temperaturgradient kleiner als 1,2 °C, kann die Wärmetransportlimitierung vernachlässigt werden. Der Rohrdurchmesser wurde variiert und der radiale Temperaturunterschied zwischen Rohrmitte und -wand berechnet, siehe Abbildung 8.4. Durchmesser größer als 0,016 m führen zu Temperaturunterschied über 1,2 °C und erfüllen somit nicht das Kriterium. Die radiale Wärmetransportlimitierung kann bei einem Rohrdurchmesser größer 0,016 m nicht vernachlässigt werden.

Neben der Berechnung des radialen Temperaturgradienten wurde auch der Druckverlust bei variierenden Rohrdurchmessern berechnet, siehe Abbildung 8.5. Unter der Berücksichtigung des Rohr- zu Partikeldurchmesser-

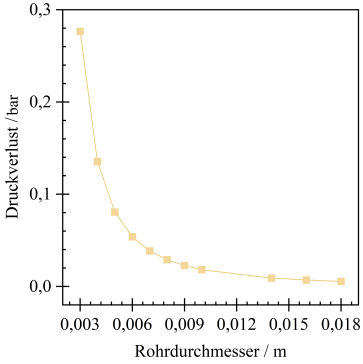


Abbildung 8.5.: Graphische Darstellung des Druckverlustes als Funktion des Rohrdurchmessers bei einer Partikelgröße von 280 um.

Verhältnisses wurde der Rohrdurchmesser von 0,003 mm bis 0,018 cm variiert. Der Druckverlust nahm mit sinkendem Durchmesser zu.

Die limitierenden Faktoren für die Auswahl der Partikelgröße und des Rohrdurchmessers waren der interne Stofftransport und der radiale Temperaturgradient. Um eine große Austauschfläche zu dem Kühlmedium zu schaffen, wurde ein Rohrdurchmesser von 5 mm für die weiteren Berechnungen ausgewählt. Aus einem Rohrdurchmesser von 0,005 m, einer Reaktorlänge von 0,3 m und einem Reaktionsvolumen von $2{,}57 \cdot 10^{-4}$ m^3 ergab sich eine Anzahl von ca. 44 Rohren. Die Rohre sollen mit dem unverdünnten sphärischen eisenbasierten Katalysator, mit einem Partikeldurchmesser von ca. 280 µm, befüllt werden.

8.2.2. Wichtige Aspekte des Reaktordesigns auf der Kühlungsseite

Um die HTFT-Synthese stabil zu betreiben, muss die Wärme abgeführt werden. In diesem Abschnitt werden potenzielle Kühlmittel vorgestellt und deren Vor- und Nachteile erläutert. Für die Auswahl des Kühlmittels müssen die hohe Betriebstemperatur, Wärmekapazität und Einsetzbarkeit berücksichtigt werden.

Kühlmittel

Die Verdampfungskühlung ist für dynamische Systeme geeignet und kann die Reaktionstemperatur präsize steuern. Jedoch erfordern hohe Betriebstemperaturen bis 300 °C Wasserdrücke bis zu 86 bar [161], was wiederum die Verdampfungskühlung als Kühlsystem technisch unpraktisch macht.

Thermoöle werden breit als Wärmeträger und -tauscher verwendet. Liegt die Betriebstemperatur unter 300 °C werden hauptsächlich Mineralöle eingesetzt. Diese sind aus dem Rohöl gewonnene paraffin- oder naphthenbasische Fraktion. Bei Temperaturen von 300 °C oder höher werden synthetisch-aromatische Öle, wie z. B. Silikonöle, verwendet, da diese aufgrund des Aromatenanteils thermostabiler sind. Die Herausforderung von Thermalölen als Kühlungsmittel ist ihre Zersetzungsrate bei hohen Temperaturen. Diese ist von der Molekülstruktur und der Betriebstemperatur abhängig. Eine Temperaturerhöhung von 10 °C führt zu einer Verdopplung der Zersetzungsrate und somit zu Halbierung der Lebensdauer. [62]

Alternativ zur Verdampfungskühlung und Thermalölen bieten sich bei hohen Betriebstemperaturen Salzschmelzen als Wärmeträger an, wie z.B. in solarthermischen Kraftwerken. Diese weisen eine hohe Wärmekapazität und gute Thermostabilität auf. Nachteile der Salzschmelzen als Kühlmittel sind die Korrosionsgefahr, die hohe Viskosität und die Gefahr, dass es bei einer unbeabsichtigten Temperaturabfall zur Erstarrung der Salzschmelze in den Rohleitungen kommen kann. Die meist verwendeten Salzschmelzen sind Mischungen aus anorganischen Salzen des gleichen Anions, z.B. Nitrate, Carbonate, Chloride und Fluoride. Serrano-López et al.[158] verglichen in ihrer Arbeit Eigenschaften von unterschiedlichen Salzschmelzen, wie Schmelzpunkt, Dichte, Wärmeleitfähigkeit usw. Aufgrund des geringeren Schmelzpunktes eignen sich $NaNO_3$-KNO_3 oder $NaNO_3$-$NaNO_2$-KNO_3 gut für Betriebstemperaturen um 300 °C.

Wärmeabfuhrkapazität

Bei einer Anlagenkapazität von 5 kg FT Produkt pro Tag beträgt die abzuführende Wärme ca. 640 W, berechnet mit der Gleichung 8.3. Bei 40 Rohren mit einem Durchmesser von ca. 0,005 m und einer Länge von 0,3 m entspricht das einer Austauschfläche von ca. 0,206 m^2. Der kleinste benötigte Massenstrom an Kühlmittel kann mit der Gleichung 8.4 berechnet werden. Für die empirischen Berechnungen zur Erstellung eines Scale-up Konzeptes

der HTFT-Synthese inkl. Kühlsystem wurde die $NaNO_3$-$NaNO_2$-KNO_3 Salzmischung als Kühlmittel gewählt. Die spezifische Wärmekapazität, $c_{p,Salzschmelze}$, beträgt dabei 1560 J kg $^{-1}$ K $^{-1}$.[158] Da die Produktverteilung aus der HTFT-Synthese temperaturabhängig ist, wird ein maximaler Temperaturunterschied zwischen Kühlmittelein- und -ausgang von 5 K festgelegt. Der Mindestkühlmittelmassenstrom, der für die Abführung der Reaktionswärme benötigt wird, beträgt ca. 5 kg min^{-1}.

$$\dot{Q}_{ab} = \dot{N}_{CO,ein} \cdot X_{CO} \cdot \Delta_r H \tag{8.3}$$

$$\dot{m}_{min,Kühlmittel} = \frac{\dot{Q}_{zu}}{c_{p,Salzschmelze} \cdot (T_{aus} - T_{ein})} \tag{8.4}$$

Im Vergleich zur Salzschmelze weisen Thermoöle höhere spezifische Wärmekapazitäten auf. Beispielweise beträgt die spezifische Wärmekapazität von Duratherm S Thermoöl ca. 2214 J kg $^{-1}$ K $^{-1}$ [47]. Somit ist der benötigte Thermoölmassenstrom ca. 1,4-mal kleiner als der Salzschmelzmassenstrom. Jedoch ist die maximale Betriebstemperatur 315 °C, was bei einem Dauerbetrieb bei 300 °C keinen sicheren Betriebszustand darstellt.

Für die genaue Auslegung der Kühlseite sind numerische Simulationen notwendig. Die Geometrie der Kühlseite beeinflusst die Strömung und somit die Wärmeabfuhreigenschaften.

Realisierbarkeit der HTFT-Kühlung-Einheit

Für die Anlagenplanung inkl. Kühlsystem mit Salzschmelze müssen die Fließeigenschaften der Salzschmelze in Betracht gezogen werden. Deren dynamische Viskosität ist stark temperaturabhängig. Die dynamische Viskosität beträgt bei 200 °C 0,0073 Pa·s, was dem 7-fachen der Wasserviskosität bei Raumtemperatur entspricht. Eine Temperaturzunahme um 100 °C führt zur Halbierung der dynamischen Viskosität auf 0,0035 Pa·s. [158] Der Kühlkreislauf muss aus diesem Grund entlang der Gesamtstrecke ausreichend beheizt werden.
Eine spezielle ebenfalls beheizte Pumpe soll für das kontinuierliche Fließen des Salzschmelzmassenstroms vom beheizten Behälter, durch den Reaktor und zurück im Behälter sorgen. Da das Gesamtsystem auf einer hohen Temperatur betrieben wird, sind beheizte Rohrleitungen zwischen Behälter und Reaktor, sowie eine ausreichende Isolierung erforderlich.

Fazit

Die exotherme Natur der HTFT-Synthese stellt eine zentrale Herausforderung bei der Hochskalierung des Reaktors dar, da eine effiziente Wärmeabfuhr für einen stabilen und sicheren Betrieb unerlässlich ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die interne Stofftransportlimitierung, der radiale Temperaturgradient sowie der Druckverlust im Rohr empirisch untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass interne Stofftransportlimitierungen bei Partikeldurchmessern unter 280 µm vernachlässigt werden können. Für den radialsymmetrischen Wärmetransport wurde ermittelt, dass Rohrdurchmesser bis maximal 0,016 m keine signifikante Temperaturgradientenbegrenzung aufweisen. Zur Erhöhung der Wärmeübertragungsfläche und Verbesserung der Wärmeabfuhr wurde ein Rohrdurchmesser von 0,005 m gewählt. Bei einer Katalysatormenge von 180 g wurden für die Berechnungen 44 Rohre mit einer Länge von jeweils 0,3 m angenommen.

Auf der Kühlseite wurden drei potenzielle Kühlmittel – Wasser, Thermoöl und Salzschmelze – evaluiert. Aufgrund der hohen Betriebstemperatur des Reaktors wurde für die weiteren Berechnungen die Salzschmelze $NaNO_3$-$NaNO_2$-KNO_3 gewählt. Bei einem täglichen Produktstrom von 5 kg FT-Produkt beträgt die abzuführende Wärme etwa 640 W, was einen erforderlichen Salzschmelzmassenstrom von ca. 5 kg min^{-1} ergibt. Bei der Planung und dem Betrieb der Anlage müssen die physikalischen Eigenschaften der Salzschmelze, insbesondere Schmelztemperatur, spezifische Wärmekapazität und Viskosität, berücksichtigt werden, da diese die Effizienz des Wärmetransports und die hydraulischen Bedingungen im Kühlsystem maßgeblich beeinflussen.

9. Zusammenfassende Bewertung und Ausblick

Dezentral hergestelltes synthetisches Flugbenzin würde es ermöglichen, dass abgelegene Regionen auf der Erde ihren benötigten Kraftstoff selbstständig und nachhaltig produzieren könnten. Power-to-Liquid (PtL) Prozesse bieten dabei nachhaltige Alternativen zu den bisher verwendeten konventionellen Technologien basierend auf Erdöl an.
Die übergeordnete Zielsetzung dieser Arbeit bestand darin, eine alternative, erneuerbare Prozessroute zur Herstellung von synthetischem Flugbenzin vorzustellen und im Hinblick auf technische Machbarkeit und Prozessstabilität zu bewerten. Der Fokus lag auf der Produktion hochoktaniger Kraftstoffbestandteile, die konventionellem Flugbenzin qualitativ entsprechen. Dafür wurde der folgende Pfad vorgeschlagen. Aus erneuerbarer elektrischer Energie, Wasser und aus der Umgebungsluft abgeschiedenem CO_2 wird in einem Hochtemperatur-Co-Elektrolyseur ein H_2/CO-haltiges Synthesegas erzeugt, das als Ausgangsstoff für die anschließende Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (HTFT) dient. Ziel dieser Synthese ist die bevorzugte Bildung kurzkettiger, ungesättigter Kohlenwasserstoffe im Bereich C_3–C_5, insbesondere von Butenen, da diese eine geeignete Grundlage für hochoktanige Kraftstoffkomponenten darstellen. Im nachgeschalteten Prozessschritt werden die C_4–C_5-Olefine mittels Skelettisomerisierung in höher verzweigte Isomere überführt, um die Oktanzahl des Produktgemisches gezielt zu erhöhen. Da diese Zwischenfraktion weiterhin nicht die erforderlichen Eigenschaften eines Flugkraftstoffs erfüllt, erfolgt anschließend eine indirekte Alkylierungsbeziehungsweise Dimerisierungsreaktion zur Erzeugung hochverzweigter C_8-Kohlenwasserstoffe. Hauptzielprodukt ist hierbei Trimethylpenten (Isooktan), das mit einer Oktanzahl von 100 eine hohe Klopffestigkeit aufweist. Aufgrund des hohen Olefinanteils aus der HTFT-Synthese wird das Produktgemisch abschließend hydriert, um die Sättigung der Kohlenwasserstoffe zu gewährleisten und Lagerstabilität sowie thermische Beständigkeit sicherzustellen. In

einem finalen Destillationsschritt wird die Flugbenzinfraktion (C_5–C_{10}) von schwereren und leichteren Nebenprodukten getrennt und als marktfähiger synthetischer Flugkraftstoff bereitgestellt.

Die Prozessroute ist technologisch zukunftsweisend, klimaneutral realisierbar und führt zu hochwertigen Kraftstoffprodukten, die die heutigen AvGas-Standards sogar übertreffen können. Gleichzeitig stellen Wirtschaftlichkeit, Skalierbarkeit und prozessintegrierte Effizienz die größten Entwicklungshemmnisse dar.

Zwei zentrale Schritte dieser Prozesskette – die Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese (HTFT) sowie die Skelettisomerisierung der resultierenden Olefine – wurden sowohl experimentell untersucht als auch mithilfe kinetischer Modelle aus der Fachliteratur abgebildet.

Im ersten Arbeitspaket wurde die HTFT-Synthese bei verschiedenen Betriebsbedingungen hinsichtlich einer möglichst hohen Selektivität zu C_3-C_5-Olefinen – insbesondere Butenen – bei gleichzeitig hohem CO-Umsatz untersucht. Die Versuche wurden zuerst mit der Methode der statistischen Versuchsplanung untersucht, da die statistische Versuchsplanung einen hohen Erkenntnisgrad bei einem relativ geringen experimentellen Aufwand anbietet. Basierend auf die Ergebnisse der statistischen Versuchsdurchführung wurden engere Parameterbereiche mit der Methode "one factor at a time" näher untersucht, indem ein Parameter verändert wurde, während die restlichen Parameter konstant blieben. Die Variation der Betriebsparameter zeigte deutlich, dass sowohl Temperatur als auch Druck den folgenden Einfluss aufweisen: Eine Erhöhung von 290 °C auf 300 °C sowie von 15 bar_g auf 20 bar_g führt jeweils zu einer CO-Umsatzsteigerung, während weitergehende Erhöhungen kaum zusätzlichen Nutzen erbringen, jedoch die gewünschte Butenselektivität verschlechtern. Daher erwiesen sich für das gegebene Katalysator-Reaktor-System die Temperatur von 300 °C und der Druck von 20 bar_g. Das H_2/CO-Verhältnis erwies sich als besonders entscheidend: Werte unter 2 führten zu Katalysatordeaktivierung, während höhere Werte zu einer weiteren Hydrierung führten und somit zu einem geringeren Olefinanteil. Ein H_2/CO-Verhältnis von 2 stellt den besten Kompromiss zwischen hohem Olefinanteil und stabilem Betrieb dar. Dabei wurde der Volumenstrom bei gleichbleibender Katalysatormenge geändert. Niedrige $WHSV$ führte zu höherem CO-Umsatz und niedrigerer Selektivität an C_3-C_5 Olefinen.

Die Ergebnisse (300 °C, 20 bar_g und H_2/CO=2) zeigen eine hohe Plausibilität und stimmen gut mit den in der Literatur berichteten Daten vergleichbarer

Katalysator-Reaktor-Systeme überein, was die Validität der experimentellen Methodik und der gewählten Prozessbedingungen bestätigt. Für die Auswahl der optimalen *WHSV* muss der Gesamtprozess berücksichtigt werden. Niedrige *WHSV* und hohe CO-Umsätze führen zu geringen Produktionsraten und somit zu einem unwirtschaftlichen Prozess. Anderseits muss bei der Auswahl hoher *WHSV* in Kombination mit einer Produktrückführung der genaue Einfluss dieses Betriebssystems auf den Olefinanteil untersucht werden, da dies zu einer Readsorption und Hydrierung der bereits gebildeten Olefine führen könnte.

Im zweiten Arbeitspaket wurde die Skelettisomerisierung von 1-Buten zu Isobuten untersucht. Hierfür kam ein kommerzieller Ferrierit-Katalysator zum Einsatz. Ziel war es, eine möglichst hohe Isobutenselektivität bei gleichzeitig hohem 1-Buten-Umsatz zu erreichen. Die Versuchsreihen erfolgten mit einer Eduktmischung von 1 Vol.-% 1-Buten in N_2, wobei die wesentlichen Betriebsparameter – Temperatur, Druck und *WHSV* – systematisch variiert wurden. Die Ergebisse zeigten, dass der eingesetzte Ferrierit-Katalysator grundsätzlich geeignet ist, um die gewünschte Umwandlung von 1-Buten zu Isobuten zu realisieren. Allerdings wies der Prozess nur in einem engen Betriebsfenster ein zufriedenstellendes Verhältnis aus Selektivität und Katalysatorstabilität auf. So steigerte eine höhere Temperatur die Isobutenbildung, während der Umsatz nahezu konstant blieb, jedoch waren Temperaturen >400 °C mit dem vorhandenen Anlagenaufbau nicht realisierbar, daher sind Aussagen über die Selektivität bei höheren Temperaturen nicht möglich. Eine Druckerhöhung führte zwar zu kurzfristig verbesserten Ergebnissen, verursachte jedoch gleichzeitig eine schnelle Deaktivierung des Katalysators und ist daher nicht praktikabel. Zudem zeigte sich, dass eine erhöhte WHSV sowohl die Selektivität als auch den Umsatz reduziert. Damit bestätigte sich, dass ein technisch stabiler Prozessbetrieb lediglich bei 400 °C, atmosphärischem Druck und niedriger WHSV möglich ist. Die Auslegung des Stoffstroms muss jedoch zwingend an den Stoffstrom des HTFT-Produktgases angepasst werden, um eine kontinuierliche und katalysatorschonende Fahrweise sicherzustellen.

Im dritten Arbeitspaket wurde die direkte Kopplung von HTFT-Synthese und Skelettisomerisierung experimentell realisiert, um die Prozessschritte unter realistischen Stoffstrombedingungen zu bewerten. Dazu wurden nach der HTFT-Synthese zunächst die flüssigen und wachsförmigen Komponenten abgetrennt, während ausschließlich die gasförmigen Produkte und nicht umgesetzten Edukte dem Ferrierit-Katalysator zugeführt wurden. Ziel dieser Untersuchungen war es, den Einfluss der in der HTFT-Synthese entstehen-

den Nebenprodukte auf die katalytische Aktivität sowie auf die resultierende Produktverteilung zu quantifizieren und damit die Praxistauglichkeit einer integrierten Prozessführung abzuschätzen. Der Einfluss dieser komplexeren Gaszusammensetzung wurde bei zwei Betriebstemperaturen der Skelettisomerisierung (300 °C und 400 °C) sowie bei zwei unterschiedlichen Partialdrücken der Kohlenwasserstoffe untersucht, die durch Variation des N_2-Verdünnungsgrades (35 % bzw. 8 %) eingestellt wurden. Die HTFT-Synthese erfolgte dabei unter den zuvor ermittelten optimalen Bedingungen, während die Isomerisierung stets bei atmosphärischem Gesamtdruck betrieben wurde. Die Kopplung der HTFT-Synthese mit der Skelettisomerisierung bestätigte grundsätzlich die technische Machbarkeit einer durchgängigen Prozessroute zur Butenisomerisierung direkt aus Synthesegas. Dabei zeigte sich jedoch, dass die Stabilität des Ferrierit-Katalysators entscheidend durch die Reaktionsbedingungen beeinflusst wird. Bei 300 °C führte bereits ein vergleichsweise hoher Anteil inert verdünnter Gasphase zu einer schnellen Ferrierit Deaktivierung. Erst bei 400 °C war ein stabiler Langzeitbetrieb über 67 Stunden ohne erkennbare Aktivitätsverluste möglich – unabhängig vom Partialdruck der Kohlenwasserstoffe (bei beiden Verdünnungsgraden).

Damit wurde deutlich, dass die Einbindung der Isomerisierung in die Gesamtprozessroute nur bei erhöhtem Temperaturniveau prozesssicher realisierbar ist. Zugleich zeigten die Ergebnisse, dass Nebenprodukte der HTFT-Synthese die Katalysatorleistung in dem untersuchten Zeitraum nicht kritisch beeinträchtigen. Für eine belastbare Bewertung der industriellen Relevanz sind jedoch weiterführende Langzeituntersuchungen erforderlich, um die langfristige Katalysatorstabilität und das Regenerationsverhalten zu quantifizieren.

Im letzten Arbeitspaket wurde die Produktverteilung der HTFT-Synthese und der Skelettisomerisierungsreaktion mithilfe zweier kinetischer Literaturmodelle abgebildet. Die jeweiligen Modellparameter wurden auf Basis der experimentellen Daten angepasst, um eine möglichst realitätsnahe Beschreibung der Reaktionskinetik zu erreichen. Die modellgestützte Beschreibung der Prozessroute verdeutlicht das Potenzial, aber auch die Grenzen der aktuell verfügbaren kinetischen Modelle. Während sich die experimentellen Trends grundsätzlich abbilden lassen, führt die große Anzahl an Freiheitsgraden im HTFT-Modell und die begrenzte Datenbasis zu erheblichen Unsicherheiten in den gefitteten Parametern. Insbesondere schwerere Kohlenwasserstoffe ($>C_{20}$) werden nicht ausreichend beschrieben. Auf Basis der angepassten Parameter wurde die Produktverteilung für verschiedene Betriebsbedingungen simuliert und mit den Messdaten verglichen. Während die C_3–C_5-Olefine mit einer

akzeptablen Abweichung von etwa 20 % wiedergegeben wurden, zeigte die Modellierung der entsprechenden Paraffinfraktion deutlich größere Diskrepanzen und damit einen klaren Verbesserungsbedarf. Obwohl das Modell die qualitative Produktverteilung zufriedenstellend beschreibt, können die experimentellen Selektivitäten nicht vollständig reproduziert werden. Die Diskrepanzen lassen darauf schließen, dass sowohl das kinetische Modell als auch die zugrunde liegenden experimentellen Daten für eine präzise quantitative Vorhersage nur begrenzt geeignet sind. Wesentliche Einflussfaktoren wie die zeitabhängige Katalysatordeaktivierung, Nebenreaktionen, Adsorptions- und Desorptionskinetiken sowie Katalysatorheterogenität werden im aktuellen Modell nicht berücksichtigt. Diese Limitierungen verdeutlichen die Notwendigkeit einer erweiterten Modellierung und einer optimierten Datengrundlage, um die quantitative Genauigkeit der Produktvorhersagen zu verbessern.

Für die Isomerisierung konnten hingegen robuste Parameter identifiziert werden: Die Abweichungen zwischen Simulation und Experiment lagen im Mittel unter 10 %, was die Eignung des vereinfachten Modells für eine prozessorientierte Bewertung bestätigt. Allerdings bleibt durch die Vernachlässigung von Nebenreaktionen eine wesentliche Einflussgröße unberücksichtigt.

Die simulierte Kopplung der beiden Teilprozesse bildet die entscheidenden Stofffraktionen - n-Buten und Isobuten - mit einer Abweichung von 9 % und 5 % ab. Dennoch zeigt sich deutlich, dass die Interaktion der HTFT-Nebenprodukte mit dem Isomerisierungskatalysator bislang nicht modellierbar ist und somit ein relevanter Teil der realen Prozesskomplexität aus der Bewertung ausgeklammert bleibt.

Insgesamt ermöglichen die Modelle eine erste Abschätzung der Prozessperformance, bieten jedoch noch nicht die erforderliche Prognosekraft für eine zuverlässige Anlagen- und Betriebsoptimierung.

In einem letzten Schritt wurde die Gesamtprozessroute lediglich überschlägig bewertet, um das Potenzial der CO_2-basierten Flugbenzinherstellung abzuschätzen. Aufgrund zahlreicher erforderlicher Annahmen und der Nutzung überwiegend literaturbasierter Daten für DAC, Co-Elektrolyse, Alkylierung und Hydrierung ist die Aussagekraft jedoch begrenzt. Unter Vernachlässigung von Rückführströmen und Wärmeintegration ergibt sich ein sehr hoher spezifischer CO_2-Einsatz: Rund 81 kg h^{-1} CO_2 vor dem Elektrolyseur sind notwendig, um lediglich etwa 12 kg h^{-1} C_5–C_{10}-Kohlenwasserstoffe zu erzeugen.

Damit zeigt die Abschätzung klar, dass die Effizienz der Prozessroute deutlich gesteigert werden muss, um eine industrielle Relevanz zu erreichen.

9.1. Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit stellen einen weiteren Baustein in der Power-to-Liquid-Prozessentwicklung hinsichtlich der Herstellung von synthetischem CO_2-neutralem Flugbenzin dar und dienen als Basis für weitere Arbeiten und Studien. Es gibt jedoch viele Aspekte, die zukünftig untersucht werden müssen, die in hier kurz erläutert werden sollen:

- In dieser Arbeit wurden kommerziell verfügbare Katalysatoren eingesetzt, deren Deaktivierung jedoch je nach Betriebsbedingungen eine zentrale Herausforderung darstellt. Weiterführende Untersuchungen sind erforderlich, um die Stabilität der Katalysatoren zu erhöhen. Darüber hinaus sollte die Regeneration der Katalysatoren sowohl in-situ als auch ex-situ systematisch untersucht werden. Durch die gezielte Auswahl von Promotoren, insbesondere im Kontext der HTFT-Synthese, kann die Produktverteilung in Richtung der gewünschten Fraktionen optimiert werden. Da der eingesetzte eisenbasierte Katalysator die CO_2–Bildung fördert, ist zudem eine Optimierung zur Unterdrückung der WGS-Reaktion von besonderem Interesse.

- Die technische Umsetzung und Hochskalierung der HTFT-Synthese stellt aufgrund der stark exothermen Reaktion eine zentrale Herausforderung dar. Ein erstes Konzept für das Kühlsystem wurde in Kapitel 8.2.2 vorgestellt. Um die Betriebssicherheit und die Vermeidung von Hotspots zu gewährleisten, sind jedoch weiterführende Berechnungen, detaillierte numerische Simulationen sowie experimentelle Machbarkeitsstudien erforderlich. Neben der Auslegung des Kühlsystems muss auch die Reaktorgeometrie unter Berücksichtigung interner und externer Diffusionslimitierungen mittels numerischer Simulationen optimiert werden, um eine stabile und effiziente Reaktorfunktion sicherzustellen.

- Auf Grundlage der Ergebnisse dieser Arbeit sind langfristige Versuche der gekoppelten HTFT-Synthese, der Skelettisomerisierungsreaktion sowie der vollständigen Prozesskette erforderlich, um belastbare Aussagen zur Katalysatordeaktivierung treffen zu können.

- Der Einfluss der Nebenprodukte der HTFT-Synthese auf die nachfolgenden Aufarbeitungsschritte muss ebenfalls experimentell untersucht werden, insbesondere im Hinblick auf die Kopplung mit der indirekten Alkylierung und der Hydrierung. Dabei sollten für alle Prozessschritte die optimalen Betriebsbedingungen bestimmt werden. Gegebenenfalls ist es erforderlich, Produktfraktionen, die einen nachteiligen Einfluss auf die Prozessleistung haben, gezielt abzutrennen. Neben der Prozesskopplung sollte auch der Effekt der Produktrückführung systematisch untersucht werden. So kann beispielsweise die Rückführung der Gasphase in den HTFT-Reaktor zu einer verstärkten Olefinenreadsorption und -hydrierung führen, was den Olefinanteil im Endprodukt reduziert.

- Um die Produktverteilung der HTFT-Synthese genauer abzubilden, sollte das kinetische Modell erweitert werden. Ein wesentlicher Aspekt, insbesondere bei der Verwendung eisenbasierter Katalysatoren, ist die zeitabhängige Katalysatordeaktivierung, die im aktuellen Modell nicht berücksichtigt wird. Darüber hinaus empfiehlt es sich, sowohl gesättigte als auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe in Fraktionen zu unterteilen und diese jeweils mit spezifischen Reaktionsraten zu beschreiben, um eine detaillierte und realitätsnahe Modellierung der Produktverteilung zu ermöglichen.

- Das kinetische Modell für die Isomerisierungsreaktion sollte erweitert werden, um Nebenreaktionen zu berücksichtigen, die zur Bildung weiterer Kohlenwasserstoffe führen, und so die Produktverteilung bei der Kopplung der beiden Prozessschritte genauer abzubilden. Zudem sollte das Modell die zeitabhängige und eduktabhängige Katalysatordeaktivierung integrieren, um deren Einfluss auf die Endproduktverteilung realistisch darzustellen.

- Die nachfolgenden Prozessschritte müssen ebenfalls modellbasiert beschrieben werden, bzw. die Parameter bestehender kinetischer Modelle sind anhand experimenteller Daten zu kalibrieren und zu validieren. Anschließend sollen die gefitteten Modelle in einer umfassenden Prozesssimulation implementiert werden, die alle relevanten Apparaturen, wie Pumpen, Verdichter und Wärmetauscher, abbildet. Ziel dieser Simulation ist die Bewertung der Effizienz der gesamten Prozesskette unter Berücksichtigung von Wärmeintegration und Produktrückführung. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse bilden die Grundlage für eine fundierte Kostenabschätzung und die wirtschaftliche Bewertung des Prozesses.

A. Anhang

A.1. Anlagenfießbild

Abbildung A.1 zeigt das schematische Verfahrensfließbild der experimentellen Anlage zur Durchführung der Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese mit nachgeschalteter Skelettisomerisierung. Die Edukte Wasserstoff, Kohlenmonoxid sowie Stickstoff (Verdünnung) werden über separate Gasflaschenanschlüsse dosiert und mittels Massendurchflussreglern eingestellt. Nach der Mischung können die Gasströme entweder direkt in den FT-Reaktor oder über definierte Bypass-Leitungen geführt werden.

Der FT-Reaktor sowie der Isomerisierungsreaktor sind jeweils als beheizte Festbettreaktoren ausgeführt und mit mehreren Temperaturmessstellen zur Überwachung des axialen Temperaturprofils ausgestattet. Zur Produktabtrennung sind ein Heißabscheider sowie ein nachgeschalteter Kaltabscheider installiert, die eine Trennung in gasförmige, flüssige und feste (Wachs-)Fraktionen ermöglichen. Die Gasphase kann zur Online-Analyse mittels Gaschromatographie abgezweigt werden. Druck- und Temperaturregelkreise gewährleisten einen stabilen und reproduzierbaren Betrieb der Anlage.

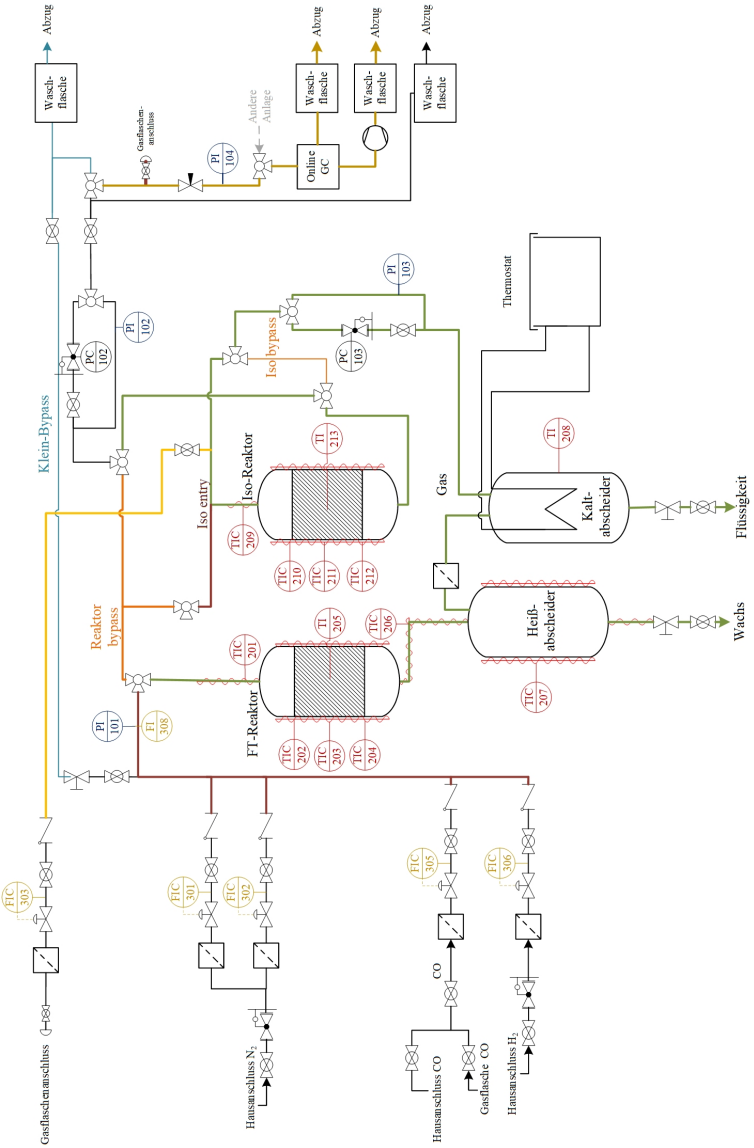


Abbildung A.1.: Anlagenfließbild, bestehend aus einer Dosiereinheit, zwei Reaktoren und der Analytik. Der Feed wurde durch Massendurchflussregler dosiert, vorgeheizt und in den FT-Reaktor, in dem die HTFT Rekation lief, geleitet. Die FT-Produkte wurden durch einen Heißabscheider und einen Kaltabscheider in gasförmige, flüssige und feste Phase (bei Raumtemperatur) getrennt. Die Analytik der gasförmigen Produkte erfolgte anschließend mittels Gaschromatographie.

A.2. Temperaturverlauf im HTFT-Reaktor

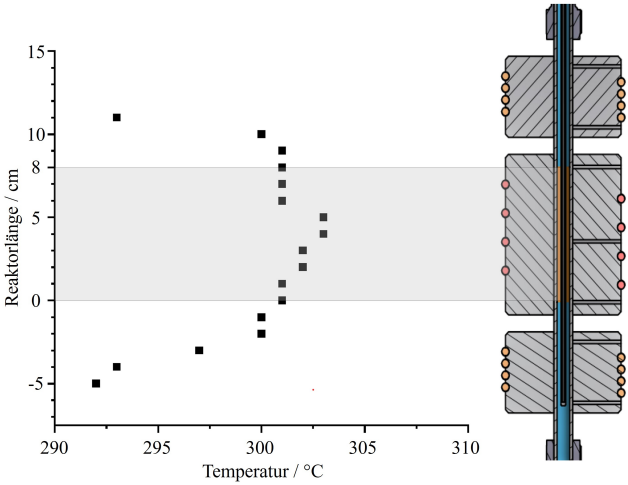


Abbildung A.2.: Temperaturverlauf im Katalysatorbett. Die eingestellte Temperatur in der ersten und dritten Zone beträgt 303 °C und in der mittleren Zone 300 °C. Abbildung stammt aus [105].

A.3. Chromatogrammauswertung

Gasphase

Vor dem Umbau des Geräts

Die entkoppelten HTFT Versuche wurden vor dem Umbau des Gaschromatographs durchgeführt. Der Gaschromatograph war mit zwei Trennsäulen ausgestattet. In der HP-Plot/Q Säule (Agilent 19095P-QO4) wurden CO_2 und Kohlenwasserstoffe C_2-C_7 getrennt. Die zweite Säule, ein Molsieb (Agilent 19095P-MS0), wurde für die Trennung der Gase H_2, N_2, CO und CH_4 verwendet. Über den TCD wurden die Gase H_2, N_2, CO, CO_2 und CH_4 detektiert. Über den FID wurden die Kohlenwasserstoffe C_1-C_7 und somit konnte CH_4 über beiden Detektoren gemessen werden. In der Abbildung A.3 sind zwei Beispielchromatogramme dargestellt [105]. Die n-Buten und Trans-2-Buten Peaks sind nicht eindeutig. Die aufsummierte Fläche beider Peaks wurde als Paraffin ausgewertet. Der reale Olefinnanteil in den HTFT Versuchen ist somit größer als angenommen. Die C_5-C_7 Peaks wurden ebensfalls als Paraffine ausgewertet, da eine Identifizierung und Kalibrierung der restlichen Komponenten nicht möglich war.

Nach dem Umbau des Geräts

Die entkoppelten Isomerisierungsversuche sowie die Experimente der gekoppelten HTFT-Synthese-Isomerisierungsreaktion wurden nach dem Umbau des Gaschromatographs durchgeführt. Der Gaschromatograph wurde um zwei Säulen erweitert, so dass zwei parallele Trennstränge entstanden. In dem ersten Strang wurde eine GasPro Säule (Agilent), wodurch CO_2 und die Kohlenwasserstoffe getrennt wurden, verbaut und nach der Säule der FID in Reihe geschaltet. In dem zweiten Strang wurden drei Säulen (Parabond Q, HP-Plot/Q und das Molsieb) und im Anschluss der TCD in der Reihe verbaut. Auch hier wurde Methan sowohl über den FID als auch über den TCD detektiert. In der Abbildung A.4 sind zwei Beispielchromatogramme dargestellt [120]. Die C_4 Komponenten konnten eindeutig identifiziert werden.

Flüssigphase-Öl

In der Abbildung A.5 ist ein Beispielchromatogramm der Ölphase zu sehen [105]. Die C6H12 und C6H14 Peaks wurden kalibriert und identifiziert und die Restlichen Peaks wurden nach den kalibrierten Peaks und mittels einer vom Hersteller gegebenen Komponentenreihenfolge identifiziert. Die Peaks

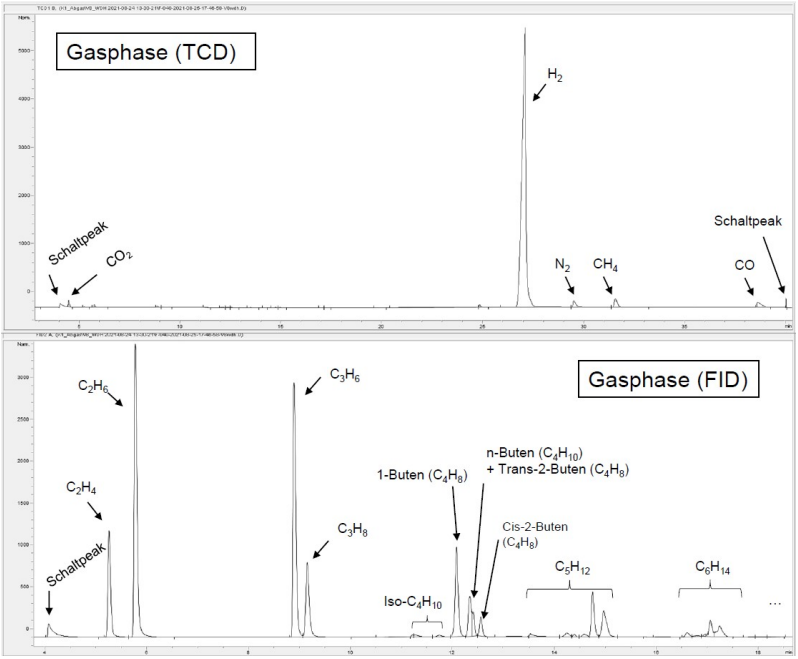


Abbildung A.3.: Beispielchromatogramm der Gasphase aus den entkoppelten HTFT Versuchen vor dem Umbau des GCs. Der TCD (oben) detektiert die Permanentgase CH_4, H_2, N_2, CO_2 und CO. Der FID (unten) detektiert die Kohlenwasserstoffe der Kettenlänge C_1-C_7. Die restliche Peaks wurden den einzelnen Kohlenwasserstoffen zugeordnet [105].

wurden als Anteil der Komponentenpeak über die gesamten Peakfläche quantifiziert.

Flüssigphase-Wasser

In der Abbildung A.6 ist ein Beispielchromatogramm der Komoponenten in der Wasserphase zu sehen [105]. Die im Wasser enthaltene Alkohole konnten mit einer vom Hersteller gegebenen Komponentenreihenfolge identifiziert werden. Durch die Zugabe einer bekannten Acetonitrilmenge konnten die Peaks quantifiziert werden.

Wachsphase

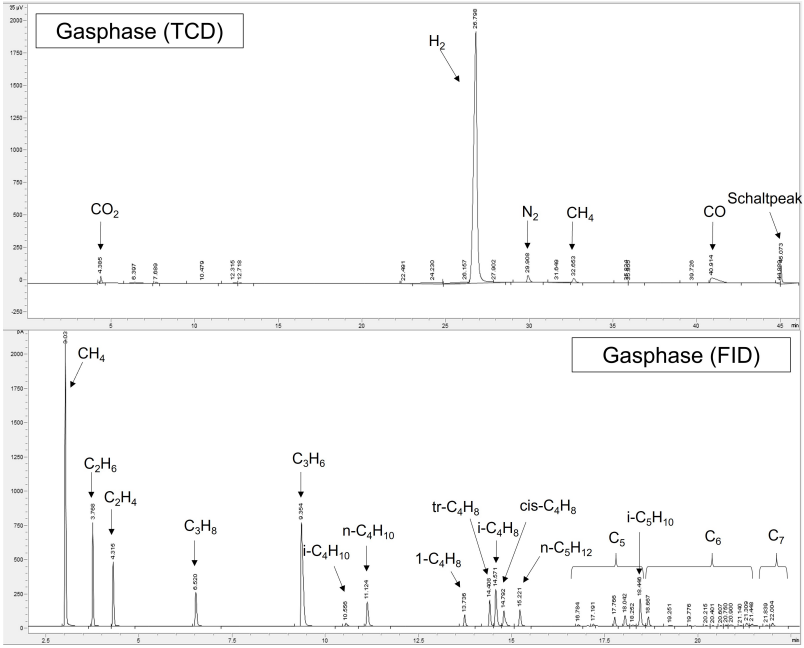


Abbildung A.4.: Beispielchromatogramm der Gasphase aus Experimenten der gekoppelten HTFT-Synthese-Isomerisierungsreaktion nach der Erweiterung des GCs. Der TCD (oben) detektiert die Permanentgase CH_4, H_2, N_2, CO_2 und CO. Der FID (unten) detektiert die Kohlenwasserstoffe der Kettenlänge C_1-C_7. Die restliche Peaks wurden den einzelnen Kohlenwasserstoffen zugeordnet. [120].

In der Abbildung A.7 ist ein Beispielchromatogramm der Wachsphase zu sehen [105]. Die Komponenten der Wachsphase wurden anhand einer vom Hersteller gegebenen Komponentenreihenfolge und des Löseungsmittelpeaks identifiziert. Eine genaue Identifizierung der Olefine und Isomere war nicht möglich. Die Peakflächen einer Kettenlänge wurden aufsummiert und als C_n Paraffin gekennzeichnet. Die Quantifizierung erfolgte als Anteil des Komponentenpeaks über die gesamten Peakfläche.

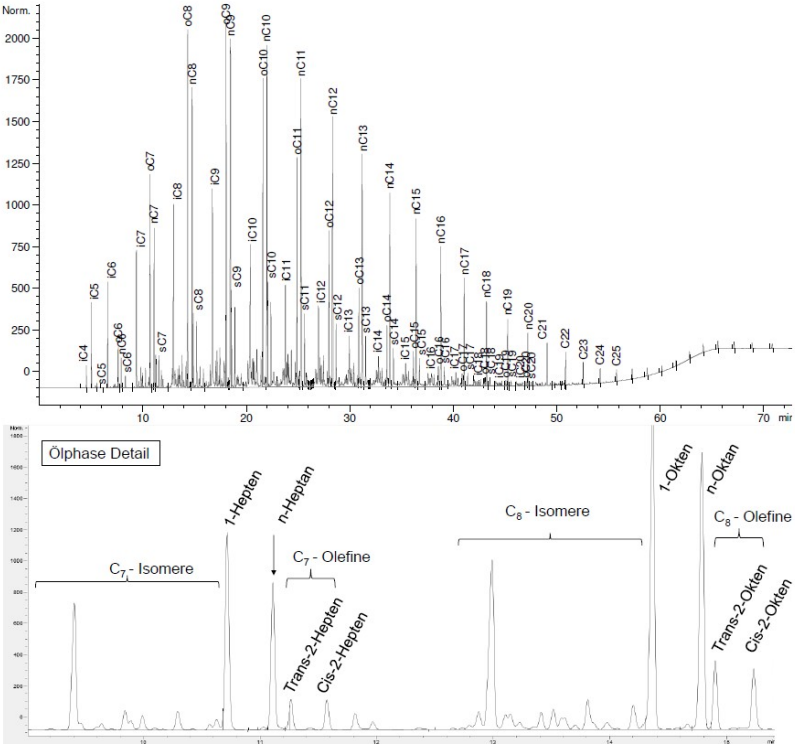


Abbildung A.5.: Beispielchromatogramm der GC-Analyse der Ölphase aus den entkoppelten HTFT Versuchen. In dem Chromatogramm oben ist die Gesamtemischung (i=Verzweigtes Paraffin, o=1-Olefin, n=nicht verzweigtes Paraffin und s=Strukturisomere) dargestellt. Eine detaillierte Darstellung ist im unteren Chromatogramm zu sehen. [105]

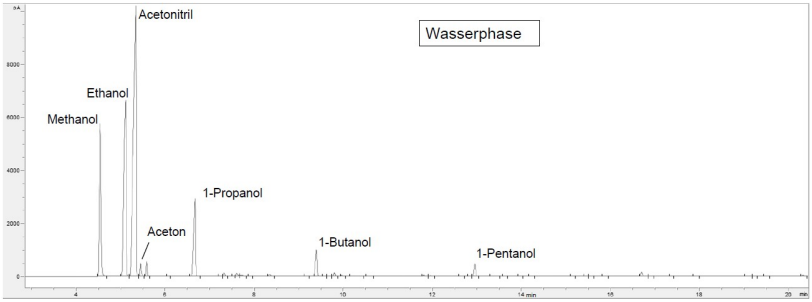


Abbildung A.6.: Beispielchromatogramm der GC-Analyse der Wasserphase aus dem entkoppelten HTFT Betrieb mit Peakbenennung. Acetonitril wurde für die Identifizierung und Quantifizierung der Peakflächen dazugegeben. [105]

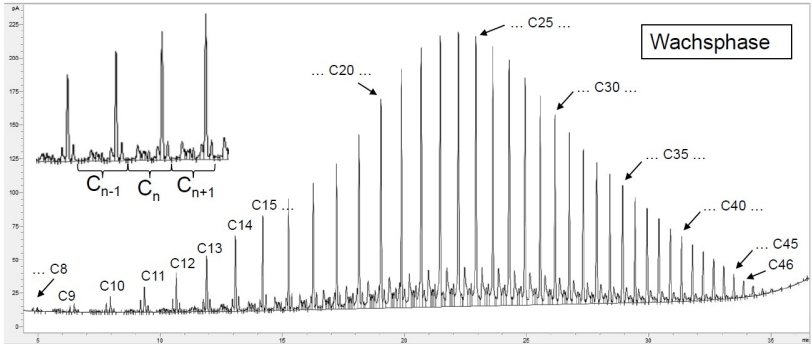


Abbildung A.7.: Beispielchromatogramm der GC-Analyse der Wachsphase aus dem entkoppelten HTFT Betrieb. Die Peakflächen einer Kettenlänge wurden zu C_n Paraffin zusammengefasst. Eine Identifizierung der genauen Komponenten einer Kettenlänge war nicht möglich. [105]

A.4. Berechnung der Transportlimitierungen

Tabelle A.1.: Die für die Berechnung der externen Stofftransportlimitierung benötigten Größen. Bei den Größen, die aus der Literatur stammen, ist die Quelle in Klammern angegeben. Die restliche Größen wurden anhand der experimentellen Daten berechnet.

Größe	Wert
Reaktionsordnung n [-] ([17])	0,2
volumentrische Reaktionsordnung $R_{v,CO}$ [mol m_{Kat}^{-3} s^{-1}]	32,43
CO Konzentration C_{CO} [mol_{CO} m^{-3}]	425
Partikeldurchmesser d_p [m]	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
Molekularer Diffusionskoeffizient (Gas) $D_{CO,m}$ [m^2 s^{-1}] ([10])	10^{-5}
Spezifische Katalysatoroberfläche a_v [m^{-1}]	40.000
Reynoldszahl Re [-]	$4{,}73 \cdot 10^{-1}$
Schmidtzahl Sc [-]	0,41

Tabelle A.2.: Die für die Berechnung der internen Stofftransportlimitierung benötigten Größen. Bei den Größen, die aus der Literatur stammen, ist die Quelle in Klammern angegeben. Die restliche Größen wurden anhand der experimentellen Daten berechnet.

Größe	Wert
Reaktionsordnung n [-] ([17])	0,2
volumentrische Reaktionsordnung $R_{v,CO}$ [mol m_{Kat}^{-3} s^{-1}]	32,43
CO Konzentration $C_{CO,Oberflache}$ [mol_{CO} m^{-3}]	425
Partikeldurchmesser d_p [m]	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
Molekularer Diffusionskoeffizient (flüssig) $C_{20}H_{42}$ [m^2 s^{-1}] ([17])	$1{,}96 \cdot 10^{-8}$
Effektiver Diffusionskoeffizient $D_{CO,eff}$ [m^2 s^{-1}]	$5{,}31 \cdot 10^{-9}$

Tabelle A.3.: Die für die Berechnung der externen Wärmetransportlimitierung benötigten Größen. Bei den Größen, die aus der Literatur stammen, ist die Quelle in Klammern angegeben. Die restliche Größen wurden anhand der experimentellen Daten berechnet.

Größe	Wert
volumentrische Reaktionsordnung $R_{v,CO}$ [mol m_{Kat}^{-3} s^{-1}]	32,43
Partikeldurchmesser d_p [m]	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
Prandltzahl Pr [-]	0,24
Wärmeübertragungskoeffizient Partikel α_p [J m^{-2} K^{-1} s^{-1}]	1620
Wärmeleitfähigkeit der Gasmischung λ_G [J m^{-1} K^{-1} s^{-1}]	0,05
Gaskonstante R [J mol^{-1} K^{-1}]	8,3145
Reaktionstemperatur T_r [K]	573
Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ [J mol^{-1}]	160 000
Aktivierungsenergie E_a [J mol^{-1}]	85 000

Tabelle A.4.: Die für die Berechnung der internen Wärmetransportlimitierung benötigten Größen. Bei den Größen, die aus der Literatur stammen, ist die Quelle in Klammern gegeben. Die restliche Größen wurden anhand der experimentellen Daten berechnet.

Größe	Wert
volumentrische Reaktionsordnung $R_{v,CO}$ [mol m_{Kat}^{-3} s^{-1}]	32,43
Partikeldurchmesser d_p [m]	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
Wärmeleitfähigkeit Katalysator λ_G [J m^{-1} K^{-1} s^{-1}]	0,05
Gaskonstante R [J mol^{-1} K^{-1}]	8,3145
Reaktionstemperatur T_r [K]	573
Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ [J mol^{-1}]	160 000
Aktivierungsenergie E_a [J mol^{-1}]	85 000

Tabelle A.5.: Die für die Berechnung der axialen und radialen Dispersion benötigten Größen. Bei den Größen, die aus der Literatur stammen, ist die Quelle in Klammern gegeben. Die restliche Größen wurden anhand der experimentellen Daten berechnet.

Größe	**Wert**
Bettlänge h_b [m]	0,3
Partikeldurchmesser d_p [m]	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
Reaktionsordnung n [-] ([17])	0,2
Bodensteinzahl Bo [-]	0,528
Bettporosität ϵ_b [-]	0,4
Betttortuosität τ_b [-]	1,58
Molekularer Diffusionskoeffizient (Gas) $D_{CO,m}$ [$m^2\ s^{-1}$] ([10])	10^{-5}
Gasgeschwindigkeit im Rohr u_0 [$m\ s^{-1}$]	0,012
CO Umsatz X_{CO} [-]	0,4
Rohrdurchmesser (Ringspalt) d_r [m]	$2{,}65 \cdot 10^{-3}$

A.5. Auswertung der Experimente mit der statistischen Versuchsplanungsmethode

Die Berechnung der Effekte der Betriebsparameter auf die Zielgrößen wurde im Unterkapitel 4.3 beschrieben. Die Regressionskoeffizienten beschreiben die Auswirkung der Erhöhung eines Faktors (T, $WHSV$, H_2/CO) auf die Zielgrößen γ, siehe Tabelle A.6.

Tabelle A.6.: Regressionskoeffizienten $b_0 - b_6$ der DoE Auswertung für die Zielgrößen CO-Umsatz und jeweils die Selektivität von CO_2, C_3-C_4, C_3-C_4 Olefinen und das Verhältnis von C_3-C_4 Olefinen zu C_3-C_4 Paraffinen. Die Faktoren sind die Temperatur T, die massenbezogene Raumgeschwindigkeit $WHSV$ und das Synthesegasverhältnis H_2/CO. Die Faktoren wurden jeweils in zwei Faktorstufen -1 oder +1 variiert.

Zielgröße γ	b_0	T b_1	$WHSV$ b_2	H_2/CO b_3	$T \cdot WHSV$ b_4	$T \cdot H_2/CO$ b_5	$WHSV \cdot H_2/CO$ b_6
X_{CO}	36,16	20,10	-5,09	-0,16	-2,65	-0,35	
S_{CO_2}	20,01	8,37	-1,31	-3,75	-2,20	-0,36	0,17
$S_{C_3-C_4}$	21,47	-6,63	0,91	-1,60	-0,98	1,41	-1,3
$S_{C_3-C_4,\text{Olefine}}$	14,19	-4,27	0,41	-1,46	-0,35	0,95	-0,91
$S_{\frac{C_3-C_4,\text{Olefine}}{C_3-C_4,\text{Paraffine}}}$	2,00	0,06	-0,03	-0,21	0,14	-0,05	-0,07

A.6. Berechnung des Gleichgewichts für die Skelettisomerisierungsreaktion

Tabelle A.7.: Die benötigten Enthalpien, Entropien und freie Enthalpien für die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts für die Isobutenbildung aus 1-Buten, cis-Buten und trans-Buten.

Gleichung	ΔH_{623K} [kJ mol^{-1}]	ΔS_{623K} [J mol^{-1} K^{-1}]	ΔG_{623K} [kJ mol^{-1}]
1-Buten	-15,99	-10,32	-9,57
cis-Buten	-4,31	-1,56	-3,34
tr.-Buten	-7,22	-2,00	-5,98

A.7. Ergebnisse der ASF Modellierung

Tabelle A.8.: Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten α der Unterbereiche für jeweils die Olefine (O) und Gesamtketten (G) bei verschiedenen Betriebsbedingungen.

T [°C]	p [bar$_g$]	$WHSV$ [h^{-1}]	H_2/CO	$\alpha_{3-7,O}$	$\alpha_{8-19,O}$	$\alpha_{2-7,G}$	$\alpha_{8-17,G}$	$\alpha_{18-41,G}$
300	20	11,2	2	0,51	0,65	0,56	0,79	0,86
300	25	11,2	2	0,52	0,65	0,56	0,81	0,87
300	15	11,2	2	0,55	0,67	0,60	0,81	0,87
300	20	4,7	2	0,57	0,63	0,62	0,71	0,86
300	20	7,9	2	0,54	0,63	0,60	0,71	0,85
300	20	11,2	2	0,51	0,64	0,64	0,73	0,86
300	20	13,9	2	0,55	0,63	0,60	0,72	0,86
310	20	4,7	2	0,57	0,61	0,59	0,71	0,86
310	20	7,9	2	0,50	0,64	0,56	0,75	0,87
310	20	11,2	2	0,51	0,63	0,57	0,72	0,86
310	20	13,9	2	0,53	0,64	0,58	0,72	0,86
300	20	4,1	2,5	0,49	0,62	0,55	0,72	0,87
300	20	7,0	2,5	0,45	0,66	0,48	0,74	0,85

A.8. Berechnungen zur Reaktorauslegung

Um die Limitierungen bei der Reaktorhochskalierung abzuschätzen, wurde die in der EUROKIN-Tabellen zusammengefassten Ansätze verwendet [51]. In den unteren Abschnitten sind die Formeln für die Abschätzung der Porentransportlimitierung, des radialen Temperaturgrandients und des Druckverlustes erläutert.

Berechnung der Porentransportlimitierung

Die Porentransportlimitierung wurde anhand des Weisz-Prater Kriteriums abgeschätzt. Dafür wurde das Weisz Modul berechnet, siehe Gleichung A.1. Der effektive Diffusionskoeffizient wurde unter Berücksichtigung des Knudsen Diffusionskoeffizientes anhand der Gleichungen A.2-A.5 berechnet. Als Koeffizient für die Diffusion von CO in der Mischung $D_{\mathrm{CO,m}}$ wurde die $D_{\mathrm{CO,C_{20}H_{42}}}$ genommen [17]. Die jeweiligen Größen sind in der Tabelle A.9 zu finden.

$$\Psi = \left(\frac{n+1}{2}\right) \frac{R_{\mathrm{v,CO}} \left(\frac{d_{\mathrm{p}}}{6}\right)^2}{D_{\mathrm{CO,eff}} C_{\mathrm{CO,Oberflache}}} \tag{A.1}$$

$$D_{\mathrm{CO,eff}} = \frac{\frac{\epsilon_{\mathrm{b}}}{\tau_{\mathrm{p}}}}{\frac{1}{D_{\mathrm{CO,m}}} + \frac{1}{D_{\mathrm{CO,k}}}} \tag{A.2}$$

$$D_{\mathrm{CO,k}} = \frac{2}{3} \bar{r} \sqrt{\frac{8RT_{\mathrm{r}}}{\pi M_{\mathrm{CO}}}} \tag{A.3}$$

$$\tau_{\mathrm{b}} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_{\mathrm{b}}}} \tag{A.4}$$

$$C_{\mathrm{CO}} = \frac{\dot{N}_{\mathrm{CO,ein}}}{\dot{V}_{\mathrm{G,ein}}} \tag{A.5}$$

Berechnung der radialen Wärmetransportlimitierung

Der radiale Temperaturgradient wurde mithilfe des Mears Kriteriums berechnet. Die Aktivierungsenergie wurde aus den Experimenten abgeschätzt und mit Werten aus der Literatur verglichen. Die effektive radiale Wärmeleitfähigkeit konnte mit den verfügbaren experimentellen Daten und Katalysatorcharakterisierungen nicht ermittelt werden und der Wert dafür stammte aus der Literatur [17]. Die jeweiligen Größen sind in der Tabelle **??** zu sehen.

$$\Delta T_{\mathrm{rad}} = \frac{R_{\mathrm{v,A}} \mid \Delta_{\mathrm{r}} H \mid (1-\varepsilon_{\mathrm{b}}) d_r^2}{32 \lambda_{\mathrm{er}}} < \frac{0,05 R T_{\mathrm{r}}^2}{E_{\mathrm{a}}} \tag{A.6}$$

Druckverlustberechnung

Für die Berechnung des Druckverlustes im Reaktor wurde die Ergun Gleichung mit den modifizierten Reibungsfaktor verwendet, siehe Gleichung A.7-A.9. Die Feedeigenschaften bei den Reaktionsbedingungen wurden bestimmt. Das Feed beinhaltet CO und H_2 in einem Verhältnis 1:2. Die Betriebstemperatur beträgt 573 K und der Betriebsdruck 20 bar. Die jeweiligen Größen sind in der Tablle A.9 zu finden.

$$\frac{\Delta p}{h_{\mathrm{b}}} = \frac{f_{\mathrm{m}} \rho_{\mathrm{G}} u_{\mathrm{G,ein}}^2}{d_{\mathrm{P}}} \tag{A.7}$$

$$f_m = \frac{(1-\varepsilon_{\mathrm{b}})}{\varepsilon_{\mathrm{b}}^3} \left(1,75 + 150 \frac{1-\varepsilon_{\mathrm{b}}}{Re}\right) \tag{A.8}$$

$$Re = \frac{d_{\mathrm{p}} \rho_{\mathrm{G}} u_0}{\mu_{\mathrm{G}}} \tag{A.9}$$

Tabelle A.9.: Die für die Reaktorauslegung benötigten Größen. Bei den Größen, die aus der Literatur stammten, ist die Quelle in Klammern angegeben. Bei den Größen, die berechnet wurden, steht die Gleichungsnummer. Die Größen, die bei den Berechnungen variiert wurden, wurden mit "variiert"gekennzeichnet.

Größe	**Wert**
Weisz-Modul Ψ [-]	A.1
Reaktionsordnung n [-] ([17])	0,2
volumentrische Reaktionsordnung $R_{v,CO}$ [mol m_{Kat}^{-3} s^{-1}]	42,47
CO Konzentration $C_{CO,Oberflache}$ [mol_{CO} m^{-3}]	A.5
CO Stoffstrom, ein $\dot{N}_{CO,ein}$ [mol_{CO} s^{-1}]	$1{,}64{\cdot}10^{-2}$
Feedvolumenstrom bei Reaktionsbedingungen $\dot{V}_{G,ein}$ [m^3 s^{-1}]	$1{,}16{\cdot}10^{-4}$
Partikeldurchmesser d_p [m]	variiert
Effektiver Diffusionskoeffizient $D_{CO,eff}$ [m^2 s^{-1}]	A.2
Molekularer Diffusionskoeffizient $D_{CO,C_{20}H_{42}}$ [m^2 s^{-1}] ([17])	$1{,}96{\cdot}10^{-8}$
Bettporosität ϵ_b [-]	0,4
Tortuosität τ_b [-]	A.4
Knudsen Diffusionskoeffizient $D_{CO,eff}$ [m^2 s^{-1}]	A.3
Porenradius $\bar{r}$ [m]	10^{-8}
Gaskonstante R [J mol^{-1} K^{-1}]	8,3145
Reaktionstemperatur T_r [K]	573
CO molare Masse M_{CO} [kg mol^{-1}]	$2{,}8{\cdot}10^{-2}$
radialer Temperaturunterschied ΔT_{rad} [K]	A.6
Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ [J mol^{-1}]	160 000
Rohrdurchmesser d_r [m]	variiert
effektive radiale Wärmeleitfähigkeit λ_{er} [J m^{-1} K^{-1} s^{-1}] ([17])	27
Aktivierungsenergie E_a [J mol^{-1}]	85 000
Druckverlust Δp [Pa]	A.7
Katalysatorbettlänge h_b [m]	0,3
modifizierter Reibungsfaktor f_m [-]	A.8
Reynoldszahl Re [-]	A.9
Feeddichte bei Reaktionsbedingungen ρ_G [kg m^{-3}]	4,55
Feedviskosität bei Reaktionsbedingungen [kg m^{-3} s^{-1}]	$1{,}88 \cdot 10^{-5}$
Feedgeschwindigkeit u_0 [m s^{-1}]	variiert

Literatur

[1] Adesoji A. Adesina. “Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs”. In: *Applied Catalysis A: General* 138.2 (1996), S. 345–367. DOI: 10.1016/0926-860X(95)00307-X.

[2] Andrea Ambrosi und Scott E. Denmark. “Die Wassergas-Shift-Reaktion in der organischen Synthese”. In: *Angewandte Chemie* 128.40 (2016), S. 12348–12374. DOI: 10.1002/anie.201601803.

[3] John R. Anderson und Kerry C. Pratt. *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts*. Sydney: Academic Press, 1985.

[4] Robert B. Anderson. “Kinetics and Reaction Mechanism of the Fischer-Tropsch Synthesis”. In: *The Fischer-Tropsch Synthesis*. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1956, S. 257–372.

[5] Robert B. Anderson. *Fischer-Tropsch Synthesis*. New York: Academic Press, 1984.

[6] Robert B. Anderson u. a. “Fischer-Tropsch synthesis. Some important variables of the synthesis on iron catalysts”. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 44.2 (1952), S. 391–397. DOI: 10.1021/ie50506a052.

[7] Robbie M. Andrew und Glen P. Peters. *The Global Carbon Project's fossil CO_2 emissions dataset*. Version 17. 2024. DOI: 10.5281/zenodo.17417124.

[8] Peter M. Maitlis und Arno de Klerk. *Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks*. 1. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.

[9] Nahed Bahman u. a. “Review of carbon capture and storage technologies in selected industries: potentials and challenges”. In: *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 22.2 (2023), S. 451–470. DOI: 10.1007/s11157-023-09649-0.

[10] Matthew Balhoff. *An Introduction to Multiphase, Multicomponent Reservoir Simulation*. Bd. 75. Developments in Petroleum Science. Elsevier, 2022.

[11] Calvin H. Bartholomew. “Mechanisms of catalyst deactivation”. In: *Applied Catalysis A: General* 212.1-2 (2001), S. 17–60. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7.

[12] Peter J. van Berge und Raymond C. Everson. “Cobalt as an alternative Fischer-Tropsch catalyst to iron for the production of middle distillates”. In: *Natural Gas Conversion IV*. Bd. 107. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, 1997, S. 207–212.

[13] Geoff J. Bishop. “Aviation Gasoline (Avgas)”. In: *Handbook of Fuels: Energy Sources for Transportation*. 2. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2021, S. 529–531.

[14] Robert C. Brady III und Rowland Pettit. “Mechanism of the Fischer-Tropsch reaction. The chain propagation step”. In: *Journal of the American Chemical Society* 103.5 (1981), S. 1287–1289. DOI: 10.1021/ja00395a081.

[15] Jörn Brauns und Thomas Turek. “Alkaline Water Electrolysis Powered by Renewable Energy: A Review”. In: *Processes* 8.2 (2020), S. 248. DOI: 10.3390/pr8020248.

[16] Donald B. Brooks. “Development of Reference Fuel Scales for Knock Rating”. In: *SAE Transactions* 54.8 (1946), S. 394–403.

[17] Kyle Martin Brunner. “Novel Iron Catalyst and Fixed-Bed Reactor Model for Fischer-Tropsch Synthesis”. Diss. Brigham Young University, 2012.

[18] Dragomir B. Bukur, Snehal A. Patel und Xiaosu Lang. “Fixed bed and slurry reactor studies of Fischer-Tropsch synthesis on precipitated iron catalyst”. In: *Applied Catalysis* 61.1 (1990), S. 329–349. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)82154-5.

[19] Dragomir B. Bukur u. a. “Effect of process conditions on olefin selectivity during conventional and supercritical Fischer-Tropsch synthesis”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36.7 (1997), S. 2580–2587. DOI: 10.1021/ie960507b.

[20] Ashley C. Butler und Constantine P. Nicolaides. “Catalytic skeletal isomerization of linear butenes to isobutene”. In: *Catalysis Today* 18.4 (1993), S. 443–471. DOI: 10.1016/0920-5861(93)80063-7.

[21] Alexander Buttler und Hartmut Spliethoff. “Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review”. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82.3 (2018), S. 2440–2454. DOI: 10.1016/j.rser.2017.09.003.

[22] Rune Byggningsbacka, Narendra Kumar und Lars-Eric Lindfors. “Comparative Study of the Catalytic Properties of ZSM-22 and ZSM-35/ Ferrierite Zeolites in the Skeletal Isomerization of 1-Butene”. In: *Journal of Catalysis* 178.2 (1998), S. 611–620. DOI: 10.1006/jcat.1998.2174.

[23] Rune Byggningsbacka, Narendra Kumar und Lars-Erik Lindfors. “Kinetic Model for Skeletal Isomerization of n-Butene over ZSM-22”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38.8 (1999), S. 2896–2901. DOI: 10.1021/ie990123w.

[24] Carbon Capture Inc. *Pauses Development Of Project Bison In Wyoming*. 2024. URL: https://carbonherald.com/carboncapture-inc-pauses-development-of-project-bison-in-wyoming/ (besucht am 26. 12. 2025).

[25] CarbonCapture Inc. *Occidental’s Stratos DAC Hub To Launch Operations By The End Of 2025*. 2025. URL: https://carbonherald.com/occidentals-stratos-dac-hub-to-launch-operations-by-the-end-of-2025/ (besucht am 26. 12. 2025).

[26] Jiří Čejka, Russell E. Morris und Petr Nachtigall. *Zeolites in catalysis: properties and applications*. Catalysis Series. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2017.

[27] Zheng X. Cheng und Vladimir Ponec. “On the problems of the mechanism of the skeletal isomerization of n-butene”. In: *Catalysis Letters* 27.1–2 (1994), S. 113–117. DOI: 10.1007/BF00806984.

[28] Vasant R. Choudhary und Lakshmangudi K. Doraiswamy. “Isomerization of n-butene to isobutene: I. Selection of catalyst by group screening”. In: *Journal of Catalysis* 23.1 (1971), S. 54–60. DOI: 10.1016/0021-9517(71)90024-8.

[29] 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. DOI: 10.1002/aic.690350116.

[30] Climeworks AG. *Orca: the first large-scale plant*. 2021. URL: https://climeworks.com/roadmap/orca (besucht am 22. 09. 2023).

[31] Climeworks AG. *Mammoth: our newest facility*. 2024. URL: https://climeworks.com/roadmap/mammoth (besucht am 22. 09. 2023).

[32] Michele Cowley. "Skeletal Isomerization of Fischer-Tropsch-Derived Pentenes: The Effect of Oxygenates". In: *Energy & Fuels* 20.5 (2006), S. 1771–1776. DOI: 10.1021/ef0601162.

[33] Burtron H. Davis. "Fischer-Tropsch synthesis: comparison of performances of iron and cobalt catalysts". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46.26 (2007), S. 8938–8945. DOI: 10.1021/ie0712434.

[34] Burtron H. Davis. "Fischer–Tropsch synthesis: reaction mechanisms for iron catalysts". In: *Catalysis Today* 141.1-2 (2009), S. 25–33. DOI: 10.1016/j.cattod.2008.03.005.

[35] Krijn P. de Jong u. a. "Activation and deactivation of the zeolite Ferrierite for olefin conversions". In: *Catalyst Deactivation*. Bd. 111. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, 1997, S. 127–138. DOI: 10.1016/S0167-2991(97)80147-4.

[36] Arno De Klerk, Dan J. Engelbrecht und Herman Boikanyo. "Oligomerization of Fischer-Tropsch olefins: Effect of feed and operating conditions on hydrogenated motor-gasoline quality". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43.23 (2004), S. 7449–7455. DOI: 10.1021/ie0495675.

[37] Arno De Klerk und Edward Furimsky. *Catalysis in the refining of Fischer-Tropsch syncrude*. RSC Catalysis Series 4. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010.

[38] Arno De Klerk und Philip L. de Vaal. "Alkylate technology selection for Fischer-Tropsch syncrude refining". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47.18 (2008), S. 6870–6877. DOI: 10.1021/ie800288n.

[39] Wolf Dieter Deckwer u. a. "Kinetic studies of Fischer-Tropsch synthesis on suspended iron/potassium catalyst-rate inhibition by carbon dioxide and water". In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 25.3 (1986), S. 643–649. DOI: 10.1021/i200034a008.

[40] Thomas F. Degnan Jr. "Applications of zeolites in petroleum refining". In: *Topics in Catalysis* 13.4 (2000), S. 349–356. DOI: 10.1023/A:1009054905137.

[41] Ronald A. Dictor und Alexis T. Bell. "Fischer-Tropsch synthesis over reduced and unreduced iron oxide catalysts". In: *Journal of Catalysis* 97.1 (1986), S. 121–136. DOI: 10.1016/0021-9517(86)90043-6.

[42] László Domokos u. a. "Isomerization of Linear Butenes to iso-Butene over Medium Pore Zeolites: I. Kinetic Aspects of the Reaction over H-FER". In: *Journal of Catalysis* 197.1 (2001), S. 68–80. DOI: 10.1006/jcat.2000.3056.

[43] Timothy J. Donnelly und Charles N. Satterfield. "Product distributions of the Fischer-Tropsch synthesis on precipitated iron catalysts". In: *Applied Catalysis* 52.1 (1989), S. 93–114. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)83375-8.

[44] Sebastian Drünert u. a. "Power-to-Liquid fuels for aviation – Processes, resources and supply potential under German conditions". In: *Applied Energy* 277 (2020), S. 115578. DOI: 10.1016/j.apenergy.2020.115578.

[45] Mark E. Dry. "Advances in Fischer-Tropsch chemistry". In: *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 15.4 (1976), S. 282–286. DOI: 10.1021/i360060a012.

[46] Mark E. Dry. "The Fischer–Tropsch process: 1950–2000". In: *Catalysis Today* 71.3-4 (2002), S. 227–241. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00453-9.

[47] Duratherm Fluids. *Duratherm S: Heat Transfer Fluid Product Data Sheet*. 2017. URL: https://durathermfluids.com/wp-content/uploads/2017/07/duratherm-s-de.pdf (besucht am 02. 07. 2024).

[48] Dawid J. Duvenhage und Terry Shingles. "Synthol reactor technology development". In: *Catalysis Today* 71.3-4 (2002), S. 301–305. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00456-4.

[49] Paul H. Emmett. *Catalysis: Alkylation, Isomerization, Polymerization, Cracking and Hydroreforming*. Bd. 6. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1958.

[50] Sabri Ergun. "Fluid flow through packed columns". In: *Chemical Engineering Process* 48.2 (1952), S. 89–94. DOI: 10.1016/S0009-2509(05)00549-X.

[51] EUROKIN. *EUROKIN spreadsheet on requirements for measurement of intrinsic kinetics in the gas-solid fixed-bed reactor*. 2012. URL: https://eurokin.org/wp-content/uploads/downloads/2019/08/EUROKIN_fixed-bed_html_guide.pdf (besucht am 20. 10. 2023).

[52] Europäische Kommission. *Factsheet: European Green Deal: Delivering on our targets*. Juli 2021. URL: https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/fs_21_3688 (besucht am 07. 02. 2024).

[53] European Commission. *Verordnung (EU) 2022/586 der Kommission vom 8. April 2022 zur Änderung des Anhangs XIV der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH)*. Amtsblatt der Europäischen Union, ABl. L 112 vom 11.4.2022, S. 6–10. 2022. URL: https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2022/586/oj (besucht am 08. 02. 2024).

[54] Federal Aviation Administration. *Path to a Lead-Free Aviation System – the EAGLE Initiative*. 2022. URL: https://www.faa.gov/about/initiatives/avgas (besucht am 08. 02. 2024).

[55] Zunilda R. Finelli u. a. "Skeletal isomerization of 1-butene on ferrierite: deactivation and regeneration conditions". In: *Applied Catalysis A: General* 187.1 (1999), S. 115–125. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00191-X.

[56] Manfred Fischedick, Klaus Görner und Margit Thomeczek. *CO_2: Abtrennung, Speicherung, Nutzung*. Berlin Heidelberg: Springer Vieweg, 2015.

[57] Franz Fischer und Hans Tropsch. "Über die Herstellung synthetischer Ölgemische (Synthol) durch Aufbau aus Kohlenoxyd und Wasserstoff". In: *Brennstoff-Chemie* 4 (1923), S. 276–285.

[58] Franz Fischer und Hans Tropsch. "Über die direkte Synthese von Erdöl-Kohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck.(Erste Mitteilung)". In: *European Journal of Inorganic Chemistry* 59.4 (1926), S. 830–831. DOI: 10.1002/CBER.19260590442.

[59] Paul J. Flory. "Molecular size distribution in linear condensation polymers". In: *Journal of the American Chemical Society* 58.10 (1936), S. 1877–1885. DOI: 10.1021/ja01301a016.

[60] Karin Föttinger, Gerald Kinger und Hannelore Vinek. "1-Pentene isomerization over zeolites studied by in situ IR spectroscopy". In: *Catalysis Letters* 85 (2003), S. 117–122. DOI: 10.1023/A:1022137328316.

[61] Joseph M. Fox III. "Fischer-Tropsch reactor selection". In: *Catalysis Letters* 7 (1990), S. 281–292. DOI: 10.1007/BF00764509.

[62] Fragol AG. *Informationen - Wärmeträgerflüssigkeiten*. Produktübersicht Online. o. J. URL: https://www.fragol.de/waermetraeger/waermetraeger/informationen.html (besucht am 20. 10. 2023).

[63] Pierre et al. Friedlingstein. "Global Carbon Budget 2023". In: *Earth System Science Data* 15.12 (2023), S. 5301–5369. DOI: 10.5194/essd-15-5301-2023.

[64] Gilbert F. Froment, Kenneth B. Bischoff und Juray De Wilde. *Chemical Reactor Analysis and Design*. 3rd. Wiley, 2010.

[65] Christian Geipel u. a. "Stack development and industrial scale-up". In: *ECS Transactions* 91.1 (2019), S. 123–132. DOI: 10.1149/09101.0123ecst.

[66] Herman Gierman. "Design of laboratory hydrotreating reactors: Scaling Down of Trickle-flow Reactors". In: *Applied Catalysis* 43.2 (1988), S. 277–286. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)82732-3.

[67] Global Carbon Project. *Global Carbon Atlas: Carbon Emissions*. Online-Datenbank. o. J. URL: https://globalcarbonatlas.org/emissions/carbon-emissions/ (besucht am 07. 02. 2024).

[68] María Iglesias González u. a. "Chemical energy storage in gaseous hydrocarbons via iron Fischer–Tropsch synthesis from H_2/CO_2—Kinetics, selectivity and process considerations". In: *Catalysis Today* 242.A (2015), S. 184–192. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.05.020.

[69] Joshua Gorimbo u. a. "Fischer–Tropsch synthesis: product distribution, operating conditions, iron catalyst deactivation and catalyst speciation". In: *International Journal of Industrial Chemistry* 9 (2018), S. 317–333. DOI: 10.1007/s40090-018-0161-4.

[70] Robert Guettel, Ulrich Kunz und Thomas Turek. "Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis". In: *Chemical Engineering & Technology* 31.5 (2008), S. 746–754. DOI: 10.1002/ceat.200800023.

[71] Michel Guisnet u. a. "Origin of the positive effect of coke deposits on the skeletal isomerization of n-butenes over a H-FER zeolite". In: *Journal of the Chemical Society* 31.16 (1995), S. 1685–1686. DOI: 10.1039/C39950001685.

[72] Michel Guisnet u. a. "Selective skeletal butene isomerization through a bimolecular mechanism". In: *Oil Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles* 54.1 (1999), S. 23–28. DOI: 10.2516/ogst:1999002.

[73] William Keith Hall, Richard J. Kokes und Paul Hugh Emmett. “Mechanism studies of the Fischer-Tropsch synthesis: the incorporation of radioactive ethylene, propionaldehyde and propanol”. In: *Journal of the American Chemical Society* 82.5 (1960), S. 1027–1037. DOI: 10.1021/ja01490a005.

[74] Stefan Mathias Harms. “The skeletal isomerisation of the n-Butenes – Catalyst performance and kinetic investigation”. Diss. Potchefstroom University for Christian Higher Education, 1998.

[75] Anne Hauch u. a. “Highly efficient high temperature electrolysis”. In: *Journal of Materials Chemistry* 18.20 (2008), S. 2331–2340. DOI: 10.1039/b718822f.

[76] Herbert Heaton. “Pioneering in Big Business, 1882–1911: History of Standard Oil Company (New Jersey)”. In: *Business History Review* 30.1 (1956), S. 97–99. DOI: 10.2307/3111506.

[77] Jindřich Houžvička, Olaf Diefenbach und Vladimir Ponec. “The Role of Bimolecular Mechanism in the Skeletal Isomerisation of n-Butene to Isobutene”. In: *Journal of Catalysis* 164.2 (1996), S. 288–300. DOI: 10.1006/jcat.1996.0385.

[78] Jindřich Houžvička und Vladimir Ponec. “Skeletal Isomerization of Butene: On the Role of the Bimolecular Mechanism”. In: *Industrial Engineering Chemistry Research* 36.5 (1997), S. 1424–1430. DOI: 10.1021/ie960588b.

[79] Haiqiang Hu u. a. “Designing ferrierite-based catalysts with improved properties for skeletal isomerization of n-butene to isobutene”. In: *RSC Advances* 7.50 (2017), S. 31535–31543. DOI: 10.1039/c7ra04777k.

[80] George A. Huff Jr und Charles N. Satterfield. “Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a reduced fused-magnetite catalyst”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 23.4 (1984), S. 696–705. DOI: 10.1021/i200027a012.

[81] Jacob Hunt u. a. “Microwave-specific enhancement of the carbon–carbon dioxide (Boudouard) reaction”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 117.51 (2013), S. 26871–26880. DOI: 10.1021/jp4076965.

[82] Enrique Iglesia, Sebastian C. Reyes und Rostam J. Madon. “Transport-enhanced α-olefin readsorption pathways in Ru-catalyzed hydrocarbon synthesis”. In: *Journal of Catalysis* 129.1 (1991), S. 238–256. DOI: 10.1002/chin.199129102.

[83] Enrique Iglesia u. a. “Selectivity Control and Catalyst Design in the Fischer-Tropsch Synthesis: Sites, Pellets, and Reactors”. In: *Advances in Catalysis*. Bd. 39. San Diego: Academic Press, 1993, S. 221–302.

[84] INERATEC GmbH. *Our Technology: Modularity and Scalability for e-Fuels and Chemicals*. o. J. URL: https://ineratec.de/en/our-technology (besucht am 26. 09. 2023).

[85] Institut für Mikroverfahrenstechnik. *Homepage des Instituts für Mikroverfahrenstechnik (IMVT) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT)*. o. J. URL: https://www.imvt.kit.edu/ (besucht am 07. 02. 2024).

[86] International Energy Agency. *Global Energy Review 2021: Assessing the effects of economic recoveries on global energy demand and CO_2 emissions*. Paris, 2021. URL: https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2021 (besucht am 07. 02. 2024).

[87] Vladimir N. Ipatieff und Raymond E. Schaad. “Mixed Polymerization of Butenes by Solid Phosphoric Acid Catalyst”. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 30.5 (1938), S. 595–599. DOI: 10.1021/ie50341a024.

[88] Vladimir N. Ipatieff und Louis Schmerling. “Alkylation of Isoparaffins”. In: *Advances in Catalysis*. Bd. 1. San Diego: Academic Press, 1948, S. 27–64.

[89] Yaming Jin und Abhaya K. Datye. “Phase transformations in iron Fischer–Tropsch catalysts during temperature-programmed reduction”. In: *Journal of Catalysis* 196.1 (2000), S. 8–17. DOI: 10.1006/jcat.2000.3024.

[90] Donghui Jo, Suk Bong Hong und Miguel A. Camblor. “Monomolecular skeletal isomerization of 1-butene over selective zeolite catalysts”. In: *ACS Catalysis* 5.4 (2015), S. 2270–2274. DOI: 10.1021/acscatal.5b00195.

[91] Deborah S. Jordan und Alexis T. Bell. “Influence of ethylene on the hydrogenation of carbon monoxide over ruthenium”. In: *The Journal of Physical Chemistry* 90.20 (1986), S. 4797–4805. DOI: 10.1021/j100411a018.

[92] Bukirwa Irene Kamara und Johan Coetzee. “Overview of High-Temperature Fischer–Tropsch Gasoline and Diesel Quality”. In: *Energy & Fuels* 23.4 (2009), S. 2242–2247. DOI: 10.1021/ef800924z.

[93] Sina Kammerer u. a. "Review: CO_2 capturing methods of the last two decades". In: *International Journal of Environmental Science and Technology* 20.7 (2023), S. 8087–8104. DOI: 10.1007/s13762-022-04680-0.

[94] Matias Kangas, Tapio Salmi und Dmitry Yu. Murzin. "Skeletal Isomerization of Butene in Fixed Beds. Part 2. Kinetic and Flow Modeling". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47.15 (2008), S. 5413–5426. DOI: 10.1021/ie800062m.

[95] Matias Kangas u. a. "Skeletal Isomerization of Butene in Fixed Beds. 1. Experimental Investigation and Structure–Performance Effects". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47.15 (2008), S. 5402–5412. DOI: 10.1021/ie800061q.

[96] Karlsruher Institut für Technologie. *Presseinformation 156/2016: Power-to-Liquid – Erste Kompaktanlage im Pilotbetrieb.* KIT-Presseinformation Online. 2016. URL: https://www.kit.edu/kit/pi_2016_156_power-to-liquid-erste-kompaktanlage-im-pilotbetrieb.php (besucht am 20. 10. 2023).

[97] Yuri P. Khitev u. a. "Skeletal isomerization of 1-butene over micro/mesoporous materials based on FER zeolite". In: *Applied Catalysis A: General* 441 (2012), S. 124–135. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.07.010.

[98] David L. King. "A Fischer-Tropsch study of supported ruthenium catalysts". In: *Journal of Catalysis* 51.3 (1978), S. 386–397. DOI: 10.1016/0021-9517(78)90277-4.

[99] Hannah Kirsch u. a. "CO_2-neutrale Fischer-Tropsch-Kraftstoffe aus dezentralen modularen Anlagen: Status und Perspektiven / CO_2-Neutral Fischer-Tropsch Fuels from Decentralized Modular Plants: Status and Perspectives". In: *Chemie Ingenieur Technik* 92.1-2 (2020), S. 91–99. DOI: 10.1002/cite.201900120.

[100] Arno de Klerk. "Isomerization of 1-Butene to Isobutene at Low Temperature". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43.20 (2004), S. 6325–6330. DOI: 10.1021/ie049585m.

[101] Arno de Klerk. *Fischer-Tropsch Refining*. 1. Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.

[102] Kopernikus-Projekt P2X. *Power-to-X in Deutschland: Welche Industrieanlagen heute schon in Betrieb sind.* o. J. URL: https://www.kopernikus-projekte.de/projekte/p2x/ptx_anlagen (besucht am 08. 02. 2024).

[103] Sundaram Krishnamoorthy, Anwu Li und Enrique Iglesia. "Pathways for CO_2 formation and conversion during Fischer–Tropsch synthesis on iron-based catalysts". In: *Catalysis Letters* 80 (2002), S. 77–86. DOI: 10.1023/A:1015382811877.

[104] Torben Kuhlenkasper und Andreas Handl. *Einführung in die statistische Auswertung von Experimenten.* 1. Auflage. Berlin: Springer Spektrum, 2019.

[105] Jannis Kühn. "Untersuchung des Einflusses von Prozessbedingungen der Hochtemperatur-Fischer-Tropsch Synthese auf die Produktverteilung". Bachelorarbeit. 2021.

[106] E. W. Kuipers, I. H. Vinkenburg und Hessel Oosterbeek. "Chain Length Dependence of α-Olefin Readsorption in Fischer-Tropsch Synthesis". In: *Journal of Catalysis* 152.1 (1995), S. 137–146. DOI: 10.1006/jcat.1995.1068.

[107] Sampangi Shiva Kumar und Vootla Himabindu. "Hydrogen production by PEM water electrolysis–A review". In: *Materials Science for Energy Technologies* 2.3 (2019), S. 442–454. DOI: 10.1016/j.mset.2019.03.002.

[108] J. T. Kummer und P. H. Emmett. "Fischer–Tropsch synthesis mechanism studies. The addition of radioactive alcohols to the synthesis gas". In: *Journal American Chemical Society* 75.21 (1953), S. 5177–5183. DOI: 10.1021/ja01146a018.

[109] J. T. Kummer u. a. "Mechanism studies of the Fischer–Tropsch synthesis. The addition of radioactive alcohol". In: *Journal American Chemical Society* 73.2 (1951), S. 564–569. DOI: 10.1021/ja01146a018.

[110] 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. DOI: 10.1081/CR-100101170.

[111] Laborshop24 GmbH. *Technische Eigenschaften von Quarzglas.* o. J. URL: https://www.laborshop24.de/media/products/Technische%20Eigenschaften%20von%20Quarzglas.pdf.

[112] Klaus S. Lackner, Patrick Grimes und Hans-Joachim Ziock. *Capturing Carbon Dioxide from Air*. Oakville: Apple Academic Press, 2014, S. 364–376.

[113] Stanislav Ledakowicz u. a. "Kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis in the slurry phase on a potassium promoted iron catalyst". In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 24.4 (1985), S. 1043–1049. DOI: 10.1021/i200031a025.

[114] Song-Ho Lee, Chae-Ho Shin und Suk Bong Hong. "Investigations into the origin of the remarkable catalytic performance of aged H-ferrierite for the skeletal isomerization of 1-butene to isobutene". In: *Journal of Catalysis* 223.1 (2004), S. 200–211. DOI: 10.1016/j.jcat.2004.01.029.

[115] Senzi Li u. a. "Effects of Zn, Cu, and K promoters on the structure and on the reduction, carburization, and catalytic behavior of iron-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts". In: *Catalysis Letters* 77 (2001), S. 197–205. DOI: 10.1023/A:1013284217689.

[116] Tor Lindstad u. a. "The influence of alkalis on the Boudouard reaction". In: *Proceedings: Tenth International Ferroalloys Congress*. Bd. 1. Cape Town, South Africa, 2004.

[117] Marcel Loewert u. a. "Microstructured Fischer-Tropsch reactor scale-up and opportunities for decentralized application". In: *Chemical Engineering & Technology* 42.10 (2019), S. 2202–2214. DOI: 10.1002/ceat.201900136.

[118] Egbert S. Lox und Gilbert F. Froment. "Kinetics of the Fischer-Tropsch reaction on a precipitated promoted iron catalyst. 1. Experimental procedure and results". In: *Industrial / Engineering Chemistry Research* 32.1 (1993), S. 61–70. DOI: 10.1021/ie00013a010.

[119] Egbert S. Lox und Gilbert 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. DOI: 10.1021/ie00013a011.

[120] Simon Lüttin. "Untersuchung der Kopplung von Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese und Isomerisierungsreaktion hinsichtlich der Herstellung von kurzkettigen verzweigten Kohlenwasserstoffen". Masterarbeit. 2023.

[121] Emmanuel Makhura u. a. “Effect of the operation parameters on the Fischer Tropsch synthesis process using different reactors”. In: *Procedia Manufacturing* 35 (2019), S. 349–355. DOI: 10.1016/j.promfg.2019.05.051.

[122] V. Masson-Delmotte u. a. *Summary for Policymakers, in Climate Change 2021 The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2021. URL: https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/chapter/summary-for-policymakers/ (besucht am 06. 02. 2024).

[123] David E. Mears. “Diagnostic criteria for heat transport limitations in fixed bed reactors”. In: *Journal of Catalysis* 20.2 (1971), S. 127–131. DOI: 10.1016/0021-9517(71)90073-X.

[124] David E. Mears. “The role of axial dispersion in trickle-flow laboratory reactors”. In: *Chemical Engineering Science* 26.9 (1971), S. 1361–1366. DOI: 10.1016/0009-2509(71)80056-8.

[125] Roberta Millini und Giuseppe Bellussi. “Zeolite science and perspectives”. In: *Zeolites in Catalysis*. London: Royal Society of Chemistry, 2017, S. 1–36.

[126] Ministry of Defence. *Defence Standard 91-090, Issue 5: Gasoline, Aviation: Grades UL91, 100/130 and 100/130 Low Lead*. Techn. Ber. London: UK Ministry of Defence, 2019. URL: https://www.np.co.tt/wp-content/uploads/2020/09/def-stan-91-090-issue-5-avgas-dec-2019.pdf (besucht am 20. 10. 2023).

[127] Manuel Moliner, Cristina Martínez und Avelino Corma. “Multipore zeolites: synthesis and catalytic applications”. In: *Angewandte Chemie* 54.12 (2015), S. 3560–3579. DOI: 10.1002/anie.201406344.

[128] Henk H. Mooiweer u. a. “Skeletal isomerisation of olefins with the zeolite Ferrierite as catalyst”. In: *Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art 1994 - Proceedings of the 10th International Zeolite Conference*. Bd. 84. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, 1994, S. 2327–2334. DOI: 10.1016/S0167-2991(08)63797-0.

[129] Mohau Moshoeshoe, M. Silas Nadiye-Tabbiruka und Veronica Obuseng. “A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites”. In: *American Journal of Materials Science* 7.5 (2017), S. 196–221. DOI: 10.5923/j.materials.20170705.12.

[130] Dmitry Yu. Murzin. *Chemical Reaction Technology*. Berlin/Boston: De Gruyter, 2022.

[131] NASA. *Extreme Weather and Climate Change*. o. J. URL: https://climate.nasa.gov/extreme-weather/ (besucht am 06. 02. 2024).

[132] National Air and Space Museum. *1903 Wright Flyer*. URL: https://airandspace.si.edu/collection-objects/1903-wright-flyer/nasm_A19610048000 (besucht am 13. 01. 2023).

[133] Nel ASA. *Nel Hydrogen – The Future Belongs to the Front-Runners*. URL: https://nelhydrogen.com/ (besucht am 26. 09. 2023).

[134] Hubert Nettelhoff u. a. "Studies on the kinetics of Fischer-Tropsch synthesis in slurry phase". In: *German Chemical Engineering* 8.3 (1985), S. 177–185.

[135] NOAA National Centers for Environmental Information. *Monthly Global Climate Report for Annual 2023*. URL: https://www.ncei.noaa.gov/access/monitoring/monthly-report/global/202313 (besucht am 06. 02. 2024).

[136] Robert J. O'Brien und Burtron H. Davis. "Impact of copper on an alkali promoted iron Fischer–Tropsch catalyst". In: *Catalysis Letters* 94 (2004), S. 1–6. DOI: 10.1023/B:CATL.0000019322.69160.ef.

[137] Alexander R. Ogston. "A Short History of Aviation Gasoline Development, 1903–1980". In: *SAE Transactions* 90 (1981), S. 2587–2600. DOI: 10.4271/810848.

[138] Robin Otterstätter. "Untersuchung der Wassergas-Shift-Reaktion über Pt und Rh-Katalysatoren". Diss. Karlsruher Institut für Technologie, 2012.

[139] S. Mehmet Özmen u. a. "Skeletal isomerization of C_4 and C_5 olefins for increased ether production, Fuel Reformulation". In: *Fuel Reformulation* 3.5 (1995).

[140] Umesh Pandey u. a. "Modeling Fischer–Tropsch kinetics and product distribution over a cobalt catalyst". In: *AIChE Journal* 67.7 (2021). DOI: 10.1002/aic.17234.

[141] Regis J. Pellet u. a. "Isomerization of n-Butene to Isobutene by Ferrierite and Modified Ferrierite Catalysts". In: *Journal of Catalysis* 157.2 (1995), S. 423–435. DOI: 10.1006/jcat.1995.1308.

[142] Glen P. Peters u. a. “Growth in emission transfers via international trade from 1990 to 2008”. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 108.21 (2011), S. 8903–8908. DOI: 10.1073/pnas.1006388108.

[143] Helmut Pichler. “Twenty-five years of synthesis of gasoline by catalytic conversion of carbon monoxide and hydrogen”. In: *Advances in Catalysis*. Bd. 4. Academic Press, 1952, S. 271–341. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60617-3.

[144] Helmut Pichler und Hans Schulz. “Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H_2”. In: *Chemie Ingenieur Technik* 42.18 (1970), S. 1162–1174. DOI: 10.1002/cite.330421808.

[145] Helmut Pichler, Hans Schulz und Manfred Elstner. “Gesetzmäßigkeiten bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxid und Wasserstoff”. In: *Brennstoff-Chemie* 48.3 (1967), S. 78–84.

[146] Plug Power Inc. *Media / News – Plug Power*. URL: https://www.plugpower.com/media-news/ (besucht am 26. 09. 2023).

[147] Thomas Riedel u. a. “Fischer–Tropsch on iron with H_2/CO and H_2/CO_2 as synthesis gases: the episodes of formation of the Fischer–Tropsch regime and construction of the catalyst”. In: *Topics in Catalysis* 26 (2003), S. 41–54. DOI: 10.1023/B:TOCA.0000012986.46680.28.

[148] Florian Roth. “Costs Analysis of Aviation Fuels in Brazil”. 2018. URL: https://ptx-hub.org/wp-content/uploads/2021/07/Cost-Analysis-of-Aviation-Fuels-in-Brazil-1.pdf (besucht am 20. 10. 2023).

[149] Erling Rytter und Anders Holmen. “Consorted Vinylene Mechanism for Cobalt Fischer–Tropsch Synthesis Encompassing Water or Hydroxyl Assisted CO-Activation”. In: *Topics in Catalysis* 61.9-11 (2018), S. 1024–1034. DOI: 10.1007/s11244-018-0932-3.

[150] Fredrik Sandelin, Tapio Salmi und Dmitry Yu. Murzin. “An integrated dynamic model for reaction kinetics and catalyst deactivation in fixed bed reactors: skeletal isomerization of 1-pentene over ferrierite”. In: *Chemical engineering science* 61.4 (2006), S. 1157–1166. DOI: 10.1016/j.ces.2005.08.018.

[151] Hans Schulz. “Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis”. In: *Applied Catalysis A: General* 186.1-2 (1999), S. 3–12. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00160-X.

[152] Hans Schulz. “Selforganization in Fischer–Tropsch synthesis with iron-and cobalt catalysts”. In: *Catalysis Today* 228 (2014), S. 113–122. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.11.060.

[153] Hans Schulz und Michael Claeys. “Reactions of α-olefins of different chain length added during Fischer–Tropsch synthesis on a cobalt catalyst in a slurry reactor”. In: *Applied Catalysis A: General* 186.1-2 (1999), S. 71–90. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00165-9.

[154] Hans Schulz, Eric van Steen und Michael Claeys. “Olefin formation, hydrogenation and isomerization in the kinetic regime of Fischer-Tropsch synthesis”. In: *Selective hydrogenation and dehydrogenation, DGMK, Kassel, Germany* (1993), S. 139.

[155] Hans Schulz u. a. “Transient initial kinetic regimes of Fischer–Tropsch synthesis”. In: *Applied Catalysis A: General* 186.1-2 (1999), S. 215–227. ISSN: 0926-860X. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00145-3.

[156] Amy Schwab u. a. *Electrification of Aircraft: Challenges, Barriers, and Potential Impacts*. Techn. Ber. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2021.

[157] Gon Seo u. a. “The role of carbonaceous deposits in the skeletal isomerization of 1-butene over ferrierite zeolites”. In: *Catalysis Letters* 41.3 (1996), S. 189–194. DOI: 10.1007/BF00811489.

[158] Roberto Serrano-López, Jordi Fradera und Santiago Cuesta-López. “Molten salts database for energy applications”. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 73 (2013), S. 87–102. DOI: 10.1016/j.cep.2013.07.008.

[159] Karl Siebertz, David van Bebber und Thomas Hochkirchen. *Statistische Versuchsplanung*. Berlin Heidelberg: Springer Vieweg, 2017.

[160] Emiel de Smit und Bert M. Weckhuysen. “The renaissance of iron-based Fischer–Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviour”. In: *Chemical Society Reviews* 37.12 (2008), S. 2758–2781. DOI: 10.1039/b805427d.

[161] Peter Stephan u. a. *VDI-Wärmeatlas: Fachlicher Träger VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen*. 12. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer-Vieweg, 2019.

[162] André P. Steynberg. “Introduction to fischer-tropsch technology”. In: *Studies in surface science and catalysis*. Bd. 152. Amsterdam: Elsevier, 2004, S. 1–63.

[163] Henry Herman Storch, Norma Golumbic und Robert B. Anderson. *The Fischer-Tropsch and related syntheses: Including a summary of theoretical and applied contact catalysis.* New York: John Wiley & Sons, 1951.

[164] Sunfire. *Fortschritt im Forschungsprojekt Kopernikus P2X: Hochtemperatur-Elektrolyseur erfolgreich in Betrieb genommen.* 2023. URL: https://www.sunfire.de/de/news/detail/fortschritt-im-forschungsprojekt-kopernikus-p2x-hochtemperatur-elektrolyseur-erfolgreich-in-betrieb-genommen (besucht am 26. 09. 2023).

[165] Branislav Todic u. a. "CO-insertion mechanism based kinetic model of the Fischer–Tropsch synthesis reaction over Re-promoted Co catalyst". In: *Catalysis Today* 228.1–2 (2014), S. 32–39. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00847-4.

[166] Branislav Todic u. a. "Fischer–Tropsch synthesis product selectivity over an industrial iron-based catalyst: Effect of process conditions". In: *Catalysis Today* 261 (2016), S. 28–39. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.09.005.

[167] TOPSOE. *eREACT Fuels: New Technology Essential for Electrofuels Production.* URL: https://www.topsoe.com/our-resources/knowledge/our-products/equipment/e-react-fuels (besucht am 26. 09. 2023).

[168] Nikolaos E. Tsakoumis u. a. "Deactivation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts: A review". In: *Catalysis Today* 154.3-4 (2010), S. 162–182. ISSN: 0920-5861. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.02.077.

[169] Sander van Donk, Johannes H. Bitter und Krijn P. de Jong. "Deactivation of solid acid catalysts for butene skeletal isomerisation: on the beneficial and harmful effects of carbonaceous deposits". In: *Applied Catalysis A: General* 212.1-2 (2001), S. 97–116. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00847-4.

[170] Sílvio Vaz Jr, Ana Paula Rodrigues de Souza und Bruno Eduardo Lobo Baeta. "Technologies for carbon dioxide capture: A review applied to energy sectors". In: *Cleaner Engineering and Technology* 8 (2022). DOI: 10.1016/j.clet.2022.100456.

[171] Jorge M. Villegas u. a. "Skeletal isomerization of 1-butene: A thorough kinetic study over ZSM-22". In: *Catalysis Today* 133-135 (2008), S. 762–769. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.11.022.

[172] Carlo Giorgio Visconti u. a. “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. DOI: 10.1007/s11244-011-9700-3.

[173] Haijun Wan u. a. “Promotional effects of Cu and K on precipitated iron-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis”. In: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 283.1-2 (2008), S. 33–42. DOI: 10.1016/j.molcata.2007.12.013.

[174] Haijun Wan u. a. “Fischer–Tropsch synthesis: influence of support incorporation manner on metal dispersion, metal–support interaction, and activities of iron catalysts”. In: *ACS Catalysis* 2.9 (2012), S. 1877–1883. DOI: 10.1021/cs200584s.

[175] Yi-Ning Wang u. a. “Kinetics modelling of Fischer–Tropsch synthesis over an industrial Fe–Cu–K catalyst”. In: *Fuel* 82.2 (2003), S. 195–213. DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00154-0.

[176] Blanka Wichterlová u. a. “Effect of Broensted and Lewis sites in ferrierites on skeletal isomerization of n-butenes”. In: *Applied Catalysis A: General* 182.2 (1999), S. 297–308. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00022-8.

[177] J. Barin Wise und Don Powers. “Highly Selective Olefin Skeletal Isomerization Process”. In: *Environmental Catalysis*. Washington, DC: American Chemical Society, 1994.

[178] Ruren Xu u. a. *Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure*. Singapore: John Wiley & Sons (Asia), 2009.