

DIPLOMARBEIT

**Praktische und theoretische
Untersuchungen
zur
Fischer-Tropsch-Normaldrucksynthese**

ausgeführt am

Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und Technische
Biowissenschaften
der Technischen Universität Wien

unter der Anleitung von

Univ.Prof. DI. Dr. techn. Hermann Hofbauer

durch

Laurenz Schiffermüller

Gschwandnergasse 58/15
A-1170 Wien

Wien, November 2008

Zusammenfassung

Die Fischer-Tropsch-Synthese ist ein Verfahren, bei dem aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff sowohl Kraftstoffe als auch Ausgangsstoffe für die chemische Industrie hergestellt werden können. Im Hinblick auf sinkende Erdölproduktion in den nächsten Jahrzehnten und hinsichtlich der Kohlendioxid-Problematik bietet die Herstellung von Fischer-Tropsch-Diesel interessante Alternativen. Die Normaldrucksynthese eignet sich besonders, wenn sie einer atmosphärischen Biomassevergasung nachgeschaltet wird, da dadurch die Verdichterstufe eingespart werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Kobalt-Ruthenium-Katalysator in einem bestehenden Festbettreaktor im Labormaßstab getestet. Es wurden drei Versuchsserien durchgeführt. In der ersten Versuchsserie wurde zwischen 170 und 220 °C in 10 °C-Abständen der Temperatureinfluss bei einem konstanten Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid von 2,1:1 getestet. In der zweiten Versuchsserie wurde das Synthesegasverhältnis variiert. Es wurden die Synthesegasverhältnisse 2,4:1, 1,8:1, 1,6:1 und 1,4:1 bei konstanter Temperatur von 200 °C untersucht. Die Gase Methan, Kohlendioxid und Stickstoff wurden in der dritten Versuchsreihe in den Mengen 0,9, 1,8, 2,7 und 3,6 Nl/h dem Synthesegasstrom von 47,5 Nl/h beigemischt und ein möglicher Einfluss wurde gesucht. Alle Versuchsreihen wurden einmal mit 40g und einmal mit 80g Katalysator durchgeführt.

Ein eindeutiger Zusammenhang konnte zwischen Temperatur und Umsatz und somit zwischen Temperatur und Produktivität gefunden werden. Ebenso steigt die Methanproduktion sowohl mit der Temperatur als auch mit steigendem Synthesegasverhältnis an. Mit der Steigerung der Katalysatormenge konnte der Umsatz nicht im erwarteten Ausmaß gesteigert werden.

Die Produkte der Synthese bestehen hauptsächlich aus linearen n-Alkanen, die größte Fraktion des flüssigen organischen Produktes ist bei allen Versuchen Diesel mit durchschnittlich 60%. Die Zumischung von Spurengasen hat keinen Einfluss auf Umsatz oder Produktspektrum.

Der Einsatz eines Kobalt-Ruthenium-Katalysators ist für die Herstellung von Fischer-Tropsch-Diesel gut geeignet. Das größte Problem ist der bei atmosphärischen Bedingungen geringe Umsatz, dies könnte durch Kreislaufführung des nicht umgesetzten Synthesegases gelöst werden.

The Fischer-Tropsch-synthesis is commercially used to produce synthetic fuels and feedstock from carbon monoxide and hydrogen. In respect to decreasing oil production and the problems regarding carbon dioxide Fischer-Tropsch-Diesel can be an interesting alternative. By the application of an atmospheric pressured Fischer-Tropsch-synthesis downstream an atmospheric biomass gasifier gas compression can be avoided.

In this study, kinetic experiments with an cobalt-ruthenium-catalyst were conducted on a pilot-scale fixed bed unit at atmospheric pressure.

Three series of experiments were carried out. In the first series, experiments were performed between 170 and 220 °C, in intervals of 10 °C with a synthesis gas ratio of 2.1:1. In the second series, the synthesis gas ratio was varied. Ratios of hydrogen:carbone monoxide of 2.4:1, 1.8:1, 1.6:1 and 1.4:1 at a constant temperature of 200 °C were investigated. Methan, carbon dioxide and nitrogen in the magnitudes of 0.9, 1.8, 2.7 and 3.6 NI/h were admixed with 47.5 NI/h of synthesis gas in the third series, to achieve knowledge of a potential effect on the synthesis. All experiments were carried out with 40g and with 80g of catalyst. A clear correlation between temperature and conversion, and thus productivity could be found. Production of methane increases by both higher temperatures and higher synthesis gas ratios. Raising the amount of catalyst from 40g to 80g did not have the expected effect of a significantly higher conversion.

The liquid product for cobalt-ruthenium-catalyst consists mainly of n-alkanes. In all experiments, the main fraction of the liquid product is Diesel by averagely 60%. Admixing of other gases neither had an effect on conversion nor on product-distribution.

A cobalt-ruthenium-catalyst is well suited for producing Fischer-Tropsch-Diesel. The average conversion rate is low at atmospheric pressure, this problem could be solved by recirculating synthesis gas that was not converted.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Die Fischer-Tropsch-Synthese	9
2.1	Die Anfänge	9
2.2	Chemische Grundlagen	10
2.2.1	Allgemeine Betrachtungen zur Bildungsreaktion	11
2.2.2	Alkylmechanismus	11
2.2.3	CO-Insertions-Mechanismus	12
2.3	Bildungsreaktionen am Kobaltkatalysator	13
2.4	Bildungsreaktionen am Eisenkatalysator	18
2.5	Thermodynamische Betrachtungen	20
2.6	Gegenüberstellung von Kobalt- und Eisenkatalysatoren	22
3	Katalysatordesign	23
3.1	Allgemeines	23
3.2	Design von Kobaltkatalysatoren	24
3.2.1	Synthese	24
3.2.2	Kristallitgröße	24
3.2.3	Porendurchmesser und Pelletgröße	25
3.2.4	Promotoren für Kobaltkatalysatoren	26
3.3	Design von Eisenkatalysatoren	27
3.3.1	Synthesewege	27
3.3.2	Promotoren für Eisenkatalysatoren	28
4	Reaktionstechnik	30
4.1	Einführung	30
4.1.1	Geschichtlicher Abriss	30
4.1.2	Wirtschaftlichkeit und Umweltaspekte	31
4.2	Kommerzielle Reaktoren	32
4.2.1	Temperaturführung	32

4.2.2	Niedertemperatursynthese	32
4.2.3	Hochtemperatursynthese	35
4.3	Neue Reaktorkonzepte	38
4.3.1	Strukturierte Katalysatoren	38
4.3.2	Membranreaktoren	40
4.4	Produkte	40
4.4.1	Diesel	40
4.4.2	Benzin	41
4.4.3	Chemikalien	41
5	Versuchsanlage	42
5.1	Aufbau	42
5.1.1	Gaszuführung	44
5.1.2	Reaktor	44
5.1.3	Beheizung	44
5.1.4	Produktkondensation	47
6	Produktübersicht der Versuche	48
6.1	Produktgas	48
6.1.1	Kohlenwasserstoffe	48
6.1.2	Kohlendioxid	49
6.1.3	Nicht umgesetztes Synthesegas	49
6.2	Kondensat	49
7	Analytik	50
7.1	Gasanalytik	50
7.1.1	Online - Messung	50
7.1.2	Gaschromatographie	51
7.2	Flüssige Substanzen	52
7.2.1	GC-MS	52
7.2.2	Simulierte Destillation (SimDest)	52
8	Auswertung	55
8.1	Umsätze	55
8.2	Massenbilanz	56
8.3	Elementbilanz	57
8.3.1	Sauerstoffbilanz	57
8.3.2	Kohlenstoffbilanz	58
8.3.3	Wasserstoffbilanz	59

9 Einfluss der Synthesetemperatur	61
9.1 Versuchsreihen und Betriebsparameter	61
9.2 Umsatz	62
9.2.1 Umsatzabnahme über die Versuchsdauer	62
9.2.2 Vergleich der Umsätze bei verschiedenen Synthesetem- peraturen	63
9.3 Produktgas und gasförmige Kohlenwasserstoffe	66
9.4 Kondensat	68
9.4.1 Produktivität	68
9.4.2 Produktverteilung	71
10 Einfluss der Synthesegaszusammensetzung	73
10.1 Versuchsreihen und Betriebsparameter	73
10.2 Umsatz	74
10.2.1 Vergleich der Umsätze bei verschiedenen Synthesegas- zusammensetzungen	74
10.3 Produktgas und gasförmige Kohlenwasserstoffe	77
10.4 Kondensat	79
10.4.1 Produktivität	79
10.4.2 Produktverteilung	82
11 Einfluss der Zumischung von Spurengasen	84
11.1 Versuchsreihen und Betriebsparameter	85
11.2 Umsatz	85
11.2.1 Vergleich der Umsätze bei verschiedenen Spurengaszu- mischungen	85
11.3 Produktgas und gasförmige Kohlenwasserstoffe	89
11.4 Kondensat	90
11.4.1 Produktverteilung	90
12 Zusammenfassung und Ausblick	92
Abbildungsverzeichnis	97
Tabellenverzeichnis	98
Literaturverzeichnis	99
Symbolverzeichnis	104

Kapitel 1

Einleitung

„Wir sollten das Öl verlassen, bevor es uns verlässt“, sagte der Chefökonom der IEA, Fatih Birol, in einem Interview.

Von jetzt an bis 2015 ist aufgrund von Mangel an Investitionen in den Nicht-OPEC-Ländern mit einem Einbruch der Ölförderung von bis zu 4,5% zu rechnen. Gleichzeitig wird die Nachfrage, vor allem von Seiten Indiens und Chinas, und auch anderer wachsender Volkswirtschaften, steigen. Betrachtet man neue Ölförderprojekte in aller Welt, die bereits finanziert sind und in den nächsten Jahren realisiert werden, so reicht auch deren Kapazität nicht aus, die Nachfrage zu befriedigen.

Würde in den ölreichen Ländern des mittleren Ostens ausreichend investiert werden und die Fördermenge signifikant erhöht, so würde dies wohl kurzfristig Abhilfe schaffen; jedoch ist die Frage, ob es nicht viel mehr im Interesse dieser Länder steht, den Ölpreis auf hohem Niveau zu halten.

Saudi-Arabien, der Irak und der Iran, Venezuela und Russland sind zusammen im Besitz von 60% der weltweiten Ölreserven. Russland fährt eine restriktive Politik gegen ausländische Ölkonzerne, der Irak und der Iran sind internationale Krisenherde, auch Saudi Arabien ist zurückhaltend gegenüber westlichen Firmen, und Venezuela verbindet keine Freundschaft mit den USA und dem Westen.

Erdöl (und auch Erdgas) wird immer mehr zu einem geopolitischen Druckmittel mit hohem Krisenpotential und ist weit entfernt davon, eine „ganz normale Handelsware“ zu sein [IP 2008].

Abgesehen von allen politischen Problemen ist es höchstens möglich, den Rückgang der Förderung zu verlangsamen. Das Maximum der Ölfunde war bereits in den 60er-Jahren des vorigen Jahrhunderts, und auch der Einsatz moderner Erkundungsmethoden konnte und kann nicht verhindern, dass die Neufunde zurückgehen [Hofbauer 2007].

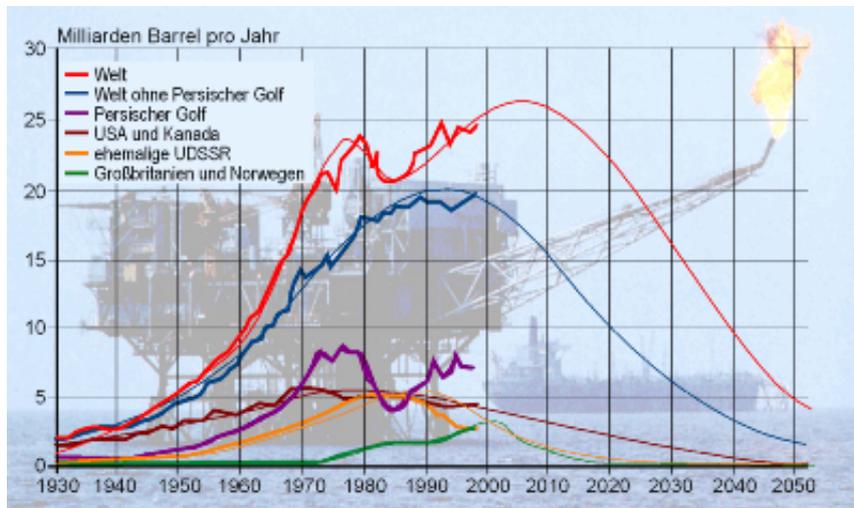


Abbildung 1.1: Die Zukunft der Erdölförderung (nach Campbell, energiekrise.de)

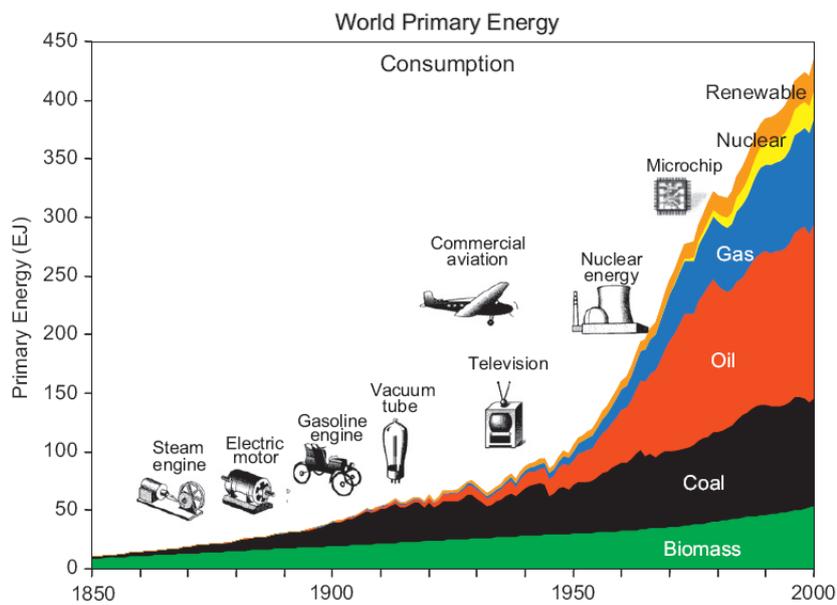


Abbildung 1.2: Entwicklung des Primärenergieverbrauchs mit Bezug auf technologische Entwicklungen [Nakicenovic et al. 2000]

In Abbildung 1.1 ist der langfristige negative Trend der Erdölfördermenge zu erkennen. In Abbildung 1.2 sieht man einerseits den rasanten Anstieg des weltweiten Primärenergieverbrauchs in den letzten 50 bis 60 Jahren, und andererseits, dass der Hauptanteil dieses Bedarfs mehr und mehr durch Kohle, Erdgas und vor allem Erdöl gedeckt wurde und wird.

Diese beiden gegenläufigen Entwicklungen gemeinsam mit der immer mehr in den Vordergrund tretenden CO₂ - und Klimaproblematik, welche die verstärkte zukünftige Nutzung der großen Kohlereserven fraglich macht, stellen eine große Herausforderung für Politik und Forschung dar.

Unser derzeitiges Energiesystem beruht also auf dem Verbrauch von endlichen Rohstoffquellen und ist nicht nachhaltig und damit nicht zukunftsfähig. Die notwendige Umstellung auf Nachhaltigkeit erfordert [Haas et al. 2008]:

- einen Nachdenkprozess, welches Level an Energiedienstleistung pro Kopf tatsächlich notwendig ist, um Lebensqualität zu gewährleisten und zu steigern;
- eine signifikante Steigerung der Energieumwandlungseffizienz von Prozessen, um den Energieinput für eine bestimmte Energiedienstleistung zu senken;
- eine kontinuierliche Steigerung des Anteils von erneuerbaren Energiequellen, die sich durch niedrige Emissionen auszeichnen;
- die Verbesserungen in der Effizienz und die damit erreichten Energieeinsparungen dürfen nicht wie bisher von einer unverhältnismäßigen Steigerung der Nachfrage nach Energiedienstleistungen, und damit nach Energie, überkompensiert werden.

Die Fischer-Tropsch-Synthese, sofern sie als Folgeschritt einer Biomassevergasung durchgeführt wird und keine Kohle oder Erdgas als Ausgangsstoff für Synthesegas verwendet, nutzt erneuerbare Energiequellen und kann somit einen Beitrag zu einem nachhaltigen Energiesystem leisten.

Ein derart gewonnener Dieselkraftstoff zählt zu den Biokraftstoffen der zweiten Generation und beansprucht weit weniger landwirtschaftliche Nutzfläche als die der ersten Generation, da nicht nur hochwertige Agrarprodukte wie zum Beispiel Rapsöl, sondern alle Arten lignocellulosehaltiger Biomasse, von Stroh bis Holzabfällen, als Ausgangsprodukte verwendet werden können. Damit können die Nachteile von intensiver landwirtschaftlicher Nutzung minimiert werden.

Aufgrund dieser Nachteile wird erst der Einsatz von Biotreibstoffen der zweiten Generation die Nutzung von Biotreibstoffen allgemein in großem Maßstab ermöglichen, sobald diese kommerziell hergestellt werden können [IEA 2006].

Die Fischer-Tropsch-Synthese unter Normaldruck hat den Vorteil, dass das Synthesegas, anders als in zur Zeit gängigen Anlagen, nicht komprimiert werden muss. Dadurch steigt der Wirkungsgrad, weil eine aufwändige Verfahrensstufe eingespart werden kann.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Kobaltkatalysator eines namhaften europäischen Katalysatorherstellers unter verschiedenen Betriebsbedingungen getestet und seine Eignung für die Herstellung von Fischer-Tropsch-Dieselmotorkraftstoff beurteilt.

Kapitel 2

Die Fischer-Tropsch-Synthese

2.1 Die Anfänge

Sabatier und Senderens produzierten erstmals 1902 Methan durch Kohlenmonoxid-Hydrierung. Gemische von Kohlenmonoxid und Wasserstoff wurden bei Temperaturen von 200 bis 280 °C und atmosphärischem Druck über Nickel- und Kobalt-Katalysatoren geleitet [Martin 1952].

Franz Fischer und Hans Tropsch gelang es 1923, unter Verwendung von Eisenspänen und Kaliumkarbonat als Katalysatoren ein Produktgemisch herzustellen, aus dem nach Entwässerung und Destillation ein Motorenkraftstoff gewonnen werden konnte. Diese Synthese lief bei 100 bar und 400 °C ab [Fischer & Tropsch 1923].

1925 konnten höhere Kohlenwasserstoffe bei Atmosphärendruck und Temperaturen von 250 bis 400 °C gewonnen werden. Es wurden Katalysatoren auf Eisen-, Kobalt- und Nickel-Basis entwickelt und verschiedene Zusätze wie etwa Chromoxid zur Aktivierung verwendet. Die damals gefundenen Gesetzmäßigkeiten bezüglich Temperatur, Druck, Katalysatoren, Promotoren und Katalysatorgiften dienen bis heute als Grundlage für weiterführende Forschung [Fischer & Tropsch 1926].

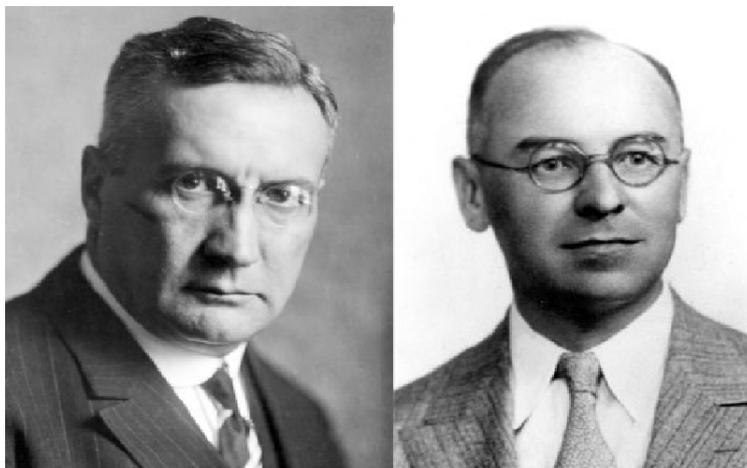


Abbildung 2.1: Franz Fischer und Hans Tropsch

2.2 Chemische Grundlagen

Bei der Fischer-Tropsch-Synthese wird ein Gemisch von Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu Alkanen, Alkenen und sauerstoffhaltigen Verbindungen wie etwa Alkoholen umgewandelt. Was auf den ersten Blick wie eine einfache Reaktion mit nur zwei Reaktionspartnern aussieht, erweist sich bei genauerer Betrachtung als Reaktions-Netzwerk mit vielen intermediären Reaktionspartnern und unterschiedlichen Reaktionswegen, die sich wiederum durch Einflüsse von außen stets ändern können; die genauen Reaktionsmechanismen dieser heterogen katalysierten Reaktion sind bis heute Gegenstand von Grundlagenforschung und Diskussion. Die folgenden Kapitel sollen einen kleinen Einblick in die Hintergründe der Fischer-Tropsch-Synthese geben, soweit dies im Rahmen dieser Arbeit möglich ist.

2.2.1 Allgemeine Betrachtungen zur Bildungsreaktion

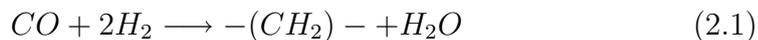
Vergleicht man die gängigen Katalysatoren miteinander, findet man folgende gemeinsame Eigenschaften:

- Aktivität für Hydrogenierungsreaktionen
- Fähigkeit zur Metallcarbonylbildung

Die Bedingungen, unter denen die Fischer-Tropsch Reaktion abläuft, sind nicht weit von denjenigen entfernt, bei denen die Bildung von Metallcarbonylen thermodynamisch möglich ist. Eine essentielle mechanistische Bedeutung von „Oberflächen-Carbonylen“ wurde aus diesen Beobachtung abgeleitet [Pichler 1952]

2.2.2 Alkylmechanismus

Da es sich bei der Fischer-Tropsch-Reaktion um eine Polymerisationsreaktion handelt, benötigt man dazu Monomere. Betrachtet man allgemein das Kettenwachstum bei der Fischer-Tropsch-Synthese, so handelt es sich um eine wiederkehrende Reaktionssequenz, bei der Wasserstoffatome an Kohlenstoff und Sauerstoff addiert werden, C/O-Bindungen aufgebrochen und C/C-Bindungen gebildet werden. Um also eine CH₂-Gruppe zu erhalten:



sind zumindest 10 Schritte notwendig [Schulz 1999].

- assoziative Adsorption eines CO-Moleküls
- Aufbrechen der C/O-Bindung
- dissoziative Adsorption von 2H₂
- Transfer von 2H zum Sauerstoff, um H₂O zu erhalten
- Desorption von H₂O
- Transfer von 2H zum Kohlenstoff, um CH₂ zu erhalten
- Bildung einer neuen C/C-Bindung

2.2.3 CO-Insertions-Mechanismus

Ein zweiter zur Diskussion stehender Mechanismus ist die CO-Insertion: hier ist nicht eine $-(\text{CH}_2)-$ Gruppe das Monomer, sondern ein CO-Molekül selbst. Dieser Mechanismus ist vor allem für länger-kettige Kohlenwasserstoffe von Bedeutung, und hier wiederum vor allem bei höherem Partialdruck von CO im Synthesegas. Der Mechanismus besagt, dass zuerst ein CO-Molekül in die Kette eingebaut wird und erst anschließend über mehrere Stufen von Wasserstoff reduziert wird, wohingegen beim ersten Mechanismus ein CH_2 -Baustein zuerst aus direkt am Metallzentrum adsorbiertem CO durch Reduktion entsteht und eingebaut wird. Diese beiden Mechanismen schließen einander keineswegs aus, sondern je nach Reaktionsbedingung, konkret den Partialdrücken von CO beziehungsweise H_2 , und je nach verwendetem Katalysator überwiegt der eine oder der andere [Gaubé et al. 2008].

2.3 Bildungsreaktionen am Kobaltkatalysator

Ein Kobaltkatalysator entwickelt seine höchste Aktivität erst nach ungefähr drei bis vier Tagen, wobei der genaue Wert von diversen Promotoren abhängt. Der Grund dafür liegt in der sogenannten Segregation:

CO wird sehr stark an einer Kobaltoberfläche adsorbiert, die Reaktion ist stark exotherm, freie Energie wird gewonnen. Je mehr Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen, desto mehr CO-Moleküle können adsorbiert werden und umso mehr steigt der Energiegewinn. Dem entgegengesetzt steht jedoch die Tendenz, dass Sinterung und somit Oberflächenverkleinerung der aktiven Metalloberfläche auch zu einem Energiegewinn führt. Ist nun der Beitrag der CO-Adsorption aber größer als derjenige der Sinterung, wird die Oberfläche vergrößert.

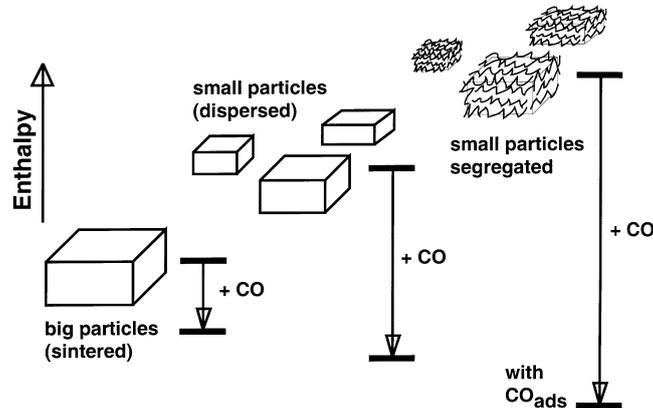


Abbildung 2.2: Segregation der Kobaltoberfläche durch CO-Adsorption [Schulz et al. 2002]

Die derart entstandene aktive Oberfläche kann man als Gebirgslandschaft visualisieren und unterscheiden in:

- Gipfel und Grate von niedriger Koordination mit einigen freien Valenzen für Oberflächenspezies und „Liganden“. Speziell hier geht das Kettenwachstum vonstatten;
- Täler und Gräben mit hoher Koordination, die für CO-Dissoziation geeignet sind;
- Berghänge, die ebenfalls durch adsorbiertes CO besetzt sind.

Sind anfangs die Kohlenstoffketten noch klein, werden sie mit der Zeit immer größer und, da die Anzahl der aktiven Plätze durch Segregation steigt, auch zahlreicher. So kann man sich einen „Alkylwald“ vorstellen, der mit der Zeit sowohl höher als auch dichter wird. [Schulz et al. 2002]

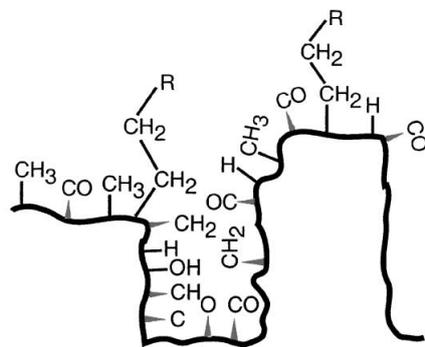


Abbildung 2.3: Die Oberfläche des Kobaltkatalysators während der Fischer-Tropsch-Synthese [Schulz et al. 2002]

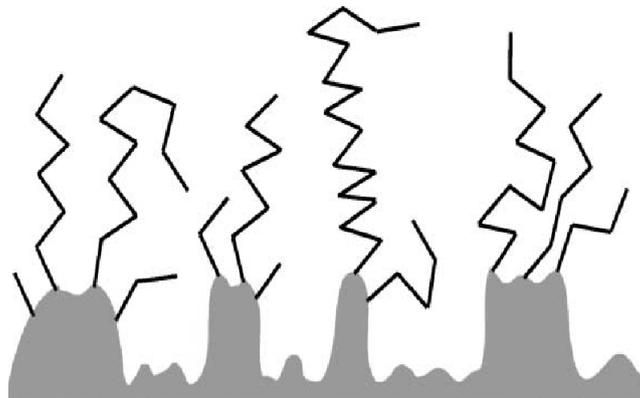


Abbildung 2.4: Der „Alkylwald“; Kohlenstoffketten bilden sich nur auf den „Berggipfeln“ und „Graten“ [Schulz et al. 2002]

Die Hauptprodukte der Synthese sind lineare Alkane und 1-Alkene und ein kleiner Anteil von Kohlenwasserstoffen mit Methylseitenketten. Jede Verzweigungsreaktion erfordert mehr Platz als lineares Wachstum. Weil dieser Platzbedarf umso größer wird, je länger die zu verzweigende Kette ist, sinkt auch die Verzweigungswahrscheinlichkeit mit wachsender Länge der Kette [Schulz et al. 2002]. Ebenso sinkt mit längerer Zeitdauer der Synthese die Verzweigungswahrscheinlichkeit, weil der Platzmangel mit der Zeit durch die Restrukturierung der Kobaltoberfläche steigt [Schulz 2007].

Um nun die Produkte zu erhalten, müssen also gewachsene Kohlenwasserstoffketten desorbieren. Um überhaupt länger-kettige Produkte zu erhalten, muss die Rate der Desorption erheblich geringer sein als die des Kettenwachstums. Betrachtet man im „Alkylwald“ eine einzelne Kohlenwasserstoffkette, so ist deren bevorzugter Reaktionsweg das weitere Wachstum; die Desorption erfolgt als 1-Alken mittels β - Wasserstoffabstraktion, oder als Alkan mittels Wasserstoffaddition. Ein desorbiertes Alken kann wiederum readsorbiert werden und in die oben erwähnten Reaktionswege eingehen [Schulz 2003].

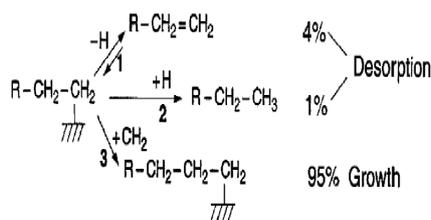


Abbildung 2.5: Die relativen Raten für Desorption und Kettenwachstum [Schulz 2003]

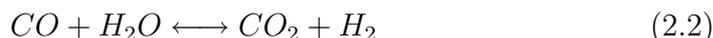
Der Kettenabbruch durch β - Wasserstoffabstraktion wird dabei umso reversibler, je höher die Alkenkonzentration und die Verweilzeit im Reaktor ist. Die Sekundärreaktion der Readsorption und des darauffolgenden weiteren Kettenwachstums führt so zu einer erhöhten Selektivität gegenüber Kohlenwasserstoffketten mit fünf und mehr Kohlenstoffatomen (C_{5+} - Selektivität), und zu einer verminderten Selektivität gegenüber Methan. Eine längere Verweilzeit im Reaktor führt so zu einer Zunahme des Alkan/Alken - Verhältnisses.

Je länger die zu desorbierenden Alkenketten dabei werden, desto wahrscheinlicher wird ihre Readsorption, verursacht durch ihre verminderte Diffusionsfähigkeit und erhöhte Reaktivität verglichen mit kürzeren Kohlenwasserstoffketten [Iglesia 1997].

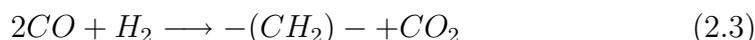
Hinsichtlich der Methanselektivität reagiert ein Kobaltkatalysator dynamisch - bei niedrigen Synthesetemperaturen (180 - 220 °C) und genügend hohem CO-Partialdruck und auch durch die Segregation der Metalloberfläche, wird Methanbildung unterdrückt. Bei hoher Temperatur wird die Methanbildung stark begünstigt, ebenso steigt die Rate der sekundären Hydrogenierung und Isomerisierung von Alkenen, was auf die vermehrte Desorption derselben zurückzuführen ist. Gleichzeitig sinkt die durchschnittliche Kettenlänge der Produkte [Schulz 2007].

2.4 Bildungsreaktionen am Eisenkatalysator

Eisenkatalysatoren, besonders solche mit Alkalimetallen als Promotoren, katalysieren - im Gegensatz zu Kobalt - die Wassergas-Shift-Reaktion:



Verknüpft man diese Gleichung mit Gleichung 2.1, erhält man für den Eisenkatalysator als Bildungsreaktion



Da die Aktivität des Katalysators durch Wasser verringert wird, eignet sich dieser auf Grund von Gleichung 2.2 vor allem für CO-reiches Synthesegas [Schulz 1999].

Die dissoziative CO-Chemisorption führt zu carbidischem, graphitischem und reaktivem Oberflächenkohlenstoff. Während der Fischer-Tropsch-Synthese sind reduzierte Eisenkatalysatoren in ihrer Zusammensetzung nicht stabil. Unter typischen Reaktionsbedingungen wird Kohlenstoff auf der Oberfläche angelagert, es wird eine graphitische Kohlenstoffphase gebildet und Eisenphasen werden in Eisencarbide umgewandelt. Durch Mössbauer-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass sich die Eisenphase eines Eisenschmelzkontaktes während der Synthese je nach Reaktionsbedingungen teilweise in Fe_3O_4 und in Fe_5C_2 umwandelt [van Steen 1993].

Der sogenannte „Carbid-Mechanismus“ geht von der Annahme aus, dass sich Metallcarbide als Zwischenprodukte bilden. Durch sukzessive Anlagerung von Wasserstoff bilden sich CH_x -Spezies. Von diesen stellt die CH_3 -Spezies die Startgruppe für Kettenwachstum dar. Kettenverlängerung erfolgt durch Einschub einer CH_2 -Gruppe, den „Monomeren“ dieser Polymerisation. Dies steht im Einklang mit dem in Kapitel 2.2.2 besprochenen Alkylmechanismus, erklärt jedoch nicht das Vorhandensein von sauerstoffhaltigen Verbindungen im Produktspektrum. Die Gültigkeit eines einzelnen Mechanismus wird jedoch von vielen Autoren als unrealistisch beurteilt; Wahrscheinlicher erscheint der parallele Ablauf verschiedener Reaktionen [Claeys 1997].

Eisen hat eine hohe Affinität zu Sauerstoff, welche zu einer bevorzugten Koordination des Sauerstoffatoms eines CO-Moleküls und somit zu einer erhöhten Tendenz zur Oxidation und zu einer verminderten Affinität zu CO-Liganden führt. Das Aufbrechen einer C/O-Bindung und das Entfernen von Sauerstoff von der Katalysatoroberfläche hängt stark vom Wasserstoffpartialdruck ab. Ist dieser hoch, so wird der Alkylmechanismus bevorzugt,

ist hingegen der Kohlenmonoxidpartialdruck hoch, so wirkt eher der CO-Insertions-Mechanismus [Gaube et al. 2008].

Die Methanselektivität von Eisen wird, anders als von Kobalt, nicht wesentlich vom H_2/CO -Verhältnis beeinflusst. Auch durch Erhöhung der Temperatur bis zu 350 °C erfolgt keine exzessive Methanbildung, es wird nur die Kettenlänge der Produkte verringert; durch Fehlen der bei Kobalt wichtigen Sekundärreaktionen von desorbierten Alkenen ändert sich jedoch das Verhältnis von Alkenen zu Alkanen dabei nicht [Schulz 2007].

2.5 Thermodynamische Betrachtungen

Die thermodynamischen Betrachtungen zeigen, welche Verbindungen unter typischen Reaktionsbedingungen entstehen können. In Tabelle 2.1 sind die freien Reaktionsenthalpien für typische Bedingungen der Kohlenmonoxidhydrierung (150 °C bis 250 °C und 1 bis 10 bar) für ausgewählte Reaktionen angegeben, die in Zusammenhang mit der Fischer-Tropsch-Synthese von Interesse sind.

Reaktion	ΔG^0_R [kJ/mol]			ΔG^5_R	ΔG^{10}_R
	150°C	200°C	250°C	200°C	200°C
$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{Methan} + \text{H}_2\text{O}$	-114	-102	-91	-115	-120
$2\text{CO} + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{Ethan} + 2\text{H}_2\text{O}$	-158	-134	-111	-160	-171
$6\text{CO} + 13\text{H}_2 \rightarrow \text{n-Hexan} + 6\text{H}_2\text{O}$	-373	-301	-229	-377	-410
$9\text{CO} + 19\text{H}_2 \rightarrow \text{n-Nonan} + 9\text{H}_2\text{O}$	-533	-425	-316	-539	-588
$\text{n-Hexan} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Methan} + \text{Ethan}$	-61	-61	-61	-61	-61
$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-98	-89	-80	-98	-98
$\text{n-Butan} \leftrightarrow \text{2-Methylpropan}$	-2	-1	0	-1	-1
$\text{n-Nonan} \leftrightarrow \text{3-Methyloktan}$	-3	-2	-2	-2	-2
$\text{Ethen} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Ethan}$	-86	-79	-73	-85	-88
$\text{n-Hexen} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{n-Hexan}$	-71	-65	-58	-71	-74
$\text{Ethanal} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Ethanol}$	-21	-15	-9	-21	-24
$\text{n-Butanal} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{n-Butanol-(1)}$	-21	-15	-9	-21	-24
$\text{Ethanol} \leftrightarrow \text{Ethen} + \text{H}_2\text{O}$	-8	-15	-21	-9	-4
$\text{n-Butanol-(1)} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{n-Buten-(1)} + \text{H}_2\text{O}$	-23	-30	-37	-24	-21
$\text{Ethanol} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ethan} + \text{H}_2\text{O}$	-94	-94	-94	-94	-94
$\text{Propanol-(1)} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Propan} + \text{H}_2\text{O}$	-90	-89	-89	-89	-89

Tabelle 2.1: Standardreaktionsenthalpie (ΔG^0_R), freie Reaktionsenthalpie bei 5 bar (ΔG^5_R) und bei 10 bar (ΔG^{10}_R) ausgewählter Reaktionen bei der Fischer-Tropsch Synthese [van Steen 1993]

- Der Kettenaufbau aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff ist stark exotherm und entsprechend thermodynamisch durch niedrige Temperaturen begünstigt. Ab C_2 ist die pro CH_2 -Kettenglied entstehende Wärmemenge etwa konstant. Zunehmender Druck begünstigt die Bildung länger-kettiger Moleküle durch die zunehmende Molzahlabnahme nach dem Prinzip von LeChatelier.
- Auch durch hydrogenolytische Spaltung höherer Kohlenwasserstoffe ist die Bildung von Methan zulässig, jedoch wird diese Reaktion durch Kohlenmonoxid stark gehemmt.
- Kohlenstoffbildung ist thermodynamisch möglich und wird auch beobachtet: Kohlenmonoxid ist erst bei hoher Temperatur gegen die Zersetzung nach der Boudouard-Reaktion thermodynamisch stabil.
- Das Gleichgewicht zwischen geradkettigen Kohlenwasserstoffen und ihren verzweigten Isomeren liegt zwar schwach auf der Seite der verzweigten Verbindungen und ist kaum temperaturabhängig, jedoch ist im Produkt der Fischer-Tropsch-Synthese der Anteil linearer Kohlenwasserstoffe viel größer als derjenige der Gerüstisomeren. (Vergleiche dazu Kapitel 2.3).
- Das Hydrier/Dehydriergleichgewicht zwischen 1-Alkenen und Alkanen liegt bei typischen Reaktionsbedingungen auf der Seite der Alkane. Die Gleichgewichtslage ist für höhere Kohlenwasserstoffe kaum von der C-Zahl abhängig. Dennoch ist es möglich, unter speziellen Reaktionsbedingungen und mit selektiven Katalysatoren, 1-Alkene als Hauptprodukte zu gewinnen.
- Neben Kohlenwasserstoffen enthält das Produktgemisch der Fischer-Tropsch CO-Hydrierung auch sauerstoffhaltige Verbindungen, vor allem n-Aldehyde und n-Alkohole-(1). Die Hydrierung der n-Aldehyde zu n-Alkoholen-(1) ist thermodynamisch erlaubt. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Gleichgewichtskonzentration der n-Aldehyde zu.
- Die Wasserabspaltung aus n-Alkoholen-(1) unter Bildung von 1-Alkenen ist thermodynamisch erlaubt und durch hohe Reaktionstemperaturen begünstigt.
- Die Hydrierung der n-Alkohole-(1) zu n-Alkanen ist im gesamten Temperaturbereich der Fischer-Tropsch-Synthese thermodynamisch erlaubt [van Steen 1993].

2.6 Gegenüberstellung von Kobalt- und Eisenkatalysatoren

In Tabelle 2.2 sind die wichtigsten Unterschiede zwischen Eisen- und Kobaltkatalysatoren aufgelistet. Die Abkürzung „FT“ steht in dieser Tabelle für „Fischer-Tropsch“.

	Kobalt	Eisen
Entwicklung des FT-Regime	Formierung der Metalloberfläche	Karbid-Bildung
FT-Reaktionsgeschwindigkeit	höher	niedriger
minimale Synthese-Temperatur	niedriger	höher
Kettenwachstum mit T-Anstieg	höher	niedriger
mit p_{H_2}/p_{CO} - Anstieg	CH_4 dominierend, FT-Bereich wird verlassen	keine wesentliche CH_4 -Bildung
mit p_{H_2O} -Anstieg	Selektivität verschiebt sich zu CH_4	keine wesentliche CH_4 -Bildung
CO/ CO_2 -Konvertierungsaktivität	weniger CH_4 , längere Ketten	Reaktionsgeschwindigkeit niedriger
Alken-Sekundärreaktionen	existiert nicht	schnelle Reaktion
Katalysatorstabilität	wesentlich	gering
	höher	niedriger

Tabelle 2.2: Die wichtigsten Unterschiede von Kobalt- und Eisenkatalysatoren nach Schaub [Schaub et al. 2004]

Kapitel 3

Katalysatordesign

3.1 Allgemeines

Ein Fischer-Tropsch-Katalysator soll einen möglichst guten Umsatz von Synthesegas gewährleisten und dabei eine hohe C_{5+} - Selektivität aufweisen [Iglesia 1997].

Ein Hauptziel beim Design ist es, möglichst viele aktive Reaktionszentren, also Metallatome, die in Kontakt mit den gasförmigen Reaktionspartnern treten können, zu erhalten. Es werden daher Trägermaterialien mit großer spezifischer Oberfläche verwendet, die eine gute Dispersion des Katalysators gewährleisten und so dazu beitragen, vor allem bei Verwendung von teurem Kobalt Kosten einzusparen. Etabliert haben sich vor allem Silikate und Aluminiumoxid und in geringerem Ausmaß auch Titandioxid, Kohlenstoff und Magnesia [Saib et al. 2002]. Neueste Entwicklungen beschäftigen sich auch mit Carbonanotubes als Trägermaterial [Tavasoli et al. 2007].

Ein für die Fischer-Tropsch-Synthese geeigneter Katalysator muss nicht nur eine gute Metalldispersion, sondern auch eine gute Reduzierbarkeit der aufgetragenen Precursorsubstanzen aufweisen [van de Loosdrecht et al. 1997].

Eine weitere Möglichkeit zur Einflußnahme auf die Performance eines Fischer-Tropsch-Katalysators sind strukturelle und/oder chemische Promotoren.

3.2 Design von Kobaltkatalysatoren

3.2.1 Synthese

Eine gängige Herstellungsweise eines Fischer-Tropsch-Katalysators auf Trägermaterial ist die Imprägnierungsmethode. Dabei wird das Trägermaterial mit einem Precursor, meist einer Kobaltnitratlösung, imprägniert, anschließend getrocknet, kalziniert und vor Gebrauch wieder unter Wasserstoff reduziert. Als Precursor sind allerdings auch andere Kobaltsalzlösungen denkbar, wie etwa auf Basis von Kobaltcitrat oder auch Kobalt-EDTA [van de Loosdrecht et al. 1997].

3.2.2 Kristallitgröße

Auf diese Weise gut verteilte und kleine Metallkristallite zu erhalten ist mit Schwierigkeiten verbunden. Damit die Metallkristallite nach dem Reduziervorgang klein sind, müssen die „Vorläuferkristallite“ Co_3O_4 beziehungsweise CoO ebenfalls klein sein. Die Bildung solch kleiner Oxid-Cluster wiederum braucht eine ausreichend starke Wechselwirkung zwischen dem Trägermaterial und dem Co-Precursor. Zu starke Wechselwirkung jedoch bewirkt, dass die Reduktionstemperatur hoch sein muss, was in weiterer Folge zu erhöhter Agglomeration und Bildung von unerwünscht großen Metallpartikeln führt. Zu schwache Wechselwirkung mit dem Trägermaterial kann die Stabilisierung von hinreichend kleinen Precursor-Kristalliten beim Herstellungsvorgang nicht gewährleisten. Beim Katalysatordesign muss also zunächst das „richtige“ Paar Trägermaterial - Precursor gefunden werden. Beispielsweise hat sich Kobaltnitrat auf SiO_2 bewährt.

Für ein gegebenes Paar von Trägermaterial und Precursor hat die weitere Behandlung ebenfalls großen Einfluss auf die Metalldispersion. Allgemein verhindert eine hohe H_2 - Durchflussrate und ein langsames Steigern der Temperatur beim Reduziervorgang unerwünschte Agglomeration von Kobaltkristalliten.

Es existiert auch eine Untergrenze für die Größe der Metallkristallite. Durchmesser von etwa fünf bis sechs Nanometer sind schon bei der Synthese des Katalysators nur schwierig zu erreichen, und auch bei der Fischer-Tropsch-Synthese nicht sinnvoll, da Kobaltkristallite dieser Größe durch bei der Reaktion entstehendes Wasser besonders leicht reoxidiert und deaktiviert werden [Iglesia 1997].

3.2.3 Porendurchmesser und Pelletgröße

Der Porendurchmesser des Trägermaterials hat großen Einfluss auf die erreichbare Kristallitgröße. Ein durchschnittlicher Porendurchmesser von 20 Angström führt bei der gängigen Methode der Imprägnierung mit Kobaltnitrat dazu, dass die geformten Kristallite gar nicht in die Poren hineinpassen. Erst ab einem durchschnittlichen Durchmesser von 40 Angström bilden sich kleine Kristallite innerhalb der Poren, die sich ihrerseits wieder zu unterschiedlich großen Clustern organisieren. Die Kristallit- und Clustergröße nimmt mit zunehmendem Porendurchmesser zu.

Die C_{5+} - Selektivität durchläuft ein Maximum bei einem durchschnittlichen Porendurchmesser des Trägermaterials von 100 Angström [Saib et al. 2002]. Dies steht im Einklang mit dem von Iglesia gefundenen Transportmodell: die C_{5+} - Selektivität ist dabei abhängig von einem Parameter χ , welcher die unabhängig voneinander messbaren strukturellen Eigenschaften des Katalysators wie den durchschnittlichen Durchmesser eines Katalysatorpellets, die Anzahldichte von Adsorptionsplätzen der Kobaltoberfläche, den durchschnittlichen Porenradius sowie die Porosität enthält.

Der Parameter χ hängt dabei nur von der Anzahl der verfügbaren Plätze für Adsorption und Readsorption ab, und von der mittleren Weglänge, die Moleküle innerhalb der flüssigen Phase eines Katalysatorpelletes zurücklegen müssen, bevor sie vom Gasstrom durch den Reaktor mitgerissen werden.

Mit höherer Anzahl von Adsorptionsplätzen und Einschränkung der Diffusionsmöglichkeit sinkt die Kettenabbruchswahrscheinlichkeit als Alken; die C_{5+} - Selektivität steigt dabei nicht unbegrenzt und nur bis zu einem Schwellenwert (vgl. Kapitel 2.3). Dieser ist gegeben, da Kohlenmonoxid eine geringere Diffusivität aufweist als Wasserstoff. Werden die Diffusionswege zu lang, steigt das H_2/CO -Verhältnis in einem Maße an, dass kürzerkettige Produkte wieder bevorzugt gebildet werden [Iglesia 1997].

Diese Überlegungen führen bei der Auswahl der Pelletgröße der Katalysators zu einem Mittelweg. Das H_2/CO -Verhältnis steigt im Inneren des Pellets zu stark an, wenn dieses zu groß ist. Ist das Pellet hingegen klein, vermindert dies die Rate der Readsorption von 1-Alkenen und deren Weiterwachstum [de Deugd et al. 2003].

3.2.4 Promotoren für Kobaltkatalysatoren

Für Kobaltkatalysatoren werden einige Metalle als Promotoren verwendet, zu nennen sind Zirkonium, Rhenium und Ruthenium. Alle haben die Eigenschaft, die Anzahl der aktiven Kobaltzentren zu erhöhen, dies ist auch das Hauptziel der Promotion von Kobaltkatalysatoren. Der Umsatz und die C_{5+} - Selektivität können gesteigert werden [Schulz 1999]. Vor allem Ruthenium steigert auch die Reduzierbarkeit eines Kobaltkatalysators. Während der Reaktion und der Katalysatorregeneration unterstützt Ruthenium an der Oberfläche von Kobaltkristalliten die Entfernung von Kohlenstoff- und Sauerstoffspezies, was wiederum zu einer höheren Anzahl von Kobaltzentren führt [Iglesia et al. 1993].

3.3 Design von Eisenkatalysatoren

3.3.1 Synthesewege

Fischer-Tropsch-Eisenkatalysatoren benötigen Alkali-Promotoren, um hohe Aktivität und Stabilität zu erreichen; im Normalfall wird dazu K_2O verwendet. Kupfer wird als Promotor für die Reduktion und SiO_2 bzw. Al_2O_3 als Trägermaterial verwendet. (siehe auch Kapitel 3.3.2) Mangan kann zur Kontrolle der Selektivität zugesetzt werden.

Zwei grundsätzlich unterschiedliche Wege der Selektivität wurden mit Eisenkatalysatoren verfolgt:

Bei der Hochtemperatursynthese wird bei etwa 340 °C ein Gemisch von hauptsächlich niedermolekularen Alkenen hergestellt (Sasol Synthol process). Die dafür notwendigen Katalysatorpartikel haben einen durchschnittlichen Durchmesser von etwa $100\mu\text{m}$ mit geringer Porosität und kleinem Porendurchmesser. Die Herstellung erfolgt durch Zusammenschmelzen von Magnetit mit K_2O als chemischem und mit Al_2O_3 oder MgO als strukturellem Promotor [Schulz 1999, Dry 2002].

Bei der Niedertemperatursynthese bei etwa 200 °C werden hauptsächlich Wachse produziert. Ein höherer Anteil an Trägermaterial bietet mechanische Stabilität und einen größeren Porendurchmesser, um einen guten Stofftransport innerhalb der mit Flüssigkeit gefüllten Poren zu gewährleisten. Die Herstellung des Katalysators erfolgt durch basische Fällung von Nitratlösungen; Änderung von Variablen wie Temperatur, pH-Wert und Fällungsgeschwindigkeit beeinflussen dabei die erreichbare Oberfläche und die Porenstruktur. Das Fällungsprodukt wird gewaschen, dispergiert und mit den Promotoren versetzt. Abschließender Schritt ist eine Filtrierung und Extrusion, um den gewünschten Partikeldurchmesser zu erhalten [Schulz 1999, Espinoza et al. 1999].

3.3.2 Promotoren für Eisenkatalysatoren

Gerade bei Eisenkatalysatoren haben Promotoren einen ganz wesentlichen Einfluss auf ihr Verhalten bei der Fischer-Tropsch-Synthese. Vor allem Kupfer und Kalium spielen bei bisher entwickelten Katalysatoren im industriellen Maßstab eine große Rolle. Ihr chemisches Verhalten soll an dieser Stelle kurz erläutert werden.

Interessanterweise haben Kupfer und Kalium, allein als Promotor verwendet, gegensätzliche Wirkungen auf den Eisenkatalysator: Die Zugabe von Kupfer erleichtert die Dispersion von Katalysatorkristalliten und verbessert die Reduzierbarkeit, indem auf der einen Seite Kupferatome selbst als Dissoziationsplätze für Wasserstoff zur Verfügung stehen, und auf der anderen Seite die bessere Dispersion von aktiven Eisenzentren ebenfalls die Wasserstoffadsorption erhöht [Wan et al. 2008]. Durch die bessere Dispersion stehen dann auch bei der Synthese mehr aktive Zentren zur Verfügung, wodurch die Aktivität des Katalysators erhöht wird. Diesen Effekt bewirkt neben Kupfer auch Ruthenium [Li et al. 2004].

Kalium hingegen, als stark elektropositives Element, bewirkt, dass die Ladung in den 3d-Orbitalen von Eisen erhöht wird. Gegenüber Wasserstoff wirkt diese Eigenschaft bindungsschwächend, wodurch die Reduzierbarkeit herabgesetzt wird, gegenüber Kohlenmonoxid hingegen stark bindungsstärkend: Die $d\pi$ - $p\pi$ Rückbindung in das antibindende π^* -Orbital eines CO-Liganden wird verstärkt [Gaube et al. 2008, Schubert 2004]. Ebendieser Effekt wird aber wiederum durch Kupfer abgeschwächt, da dieses seinerseits Ladungsdichte vom Eisen abzieht und so die Eisen-Kohlenstoff-Bindung schwächt.

In weiterer Folge ist es erklärbar, dass die Eisencarbidbildung und somit die Bildung des aktiven Katalysators durch Kalium stark gefördert und durch Kupfer eher verhindert wird. Durch eine ausreichende Menge Kalium ist es möglich, den negativen Effekt von Kupfer zu überdecken [Wan et al. 2008]. Dies ist jedoch auch nicht unbegrenzt möglich. Es gibt einen optimalen Konzentrationsbereich für Kalium. Wird dieser überschritten, so wird die Wasserstoff-Chemisorption zu stark eingeschränkt, bei gleichzeitigem Überangebot von adsorbiertem Kohlenmonoxid, wodurch die Syntheseaktivität sinkt [Yang et al. 2004].

Während der Synthese haben die oben beschriebenen Effekte einen großen Einfluss auf die Wassergas-Shift-Reaktion (vgl. Gleichung 2.2). Kupfer verschiebt das Gleichgewicht durch verstärkte Wasserstoffadsorption nach links, es wird mehr Wasser produziert, welches wiederum den aktiven Eisenkatalysator schnell oxidiert und somit deaktiviert. Kalium bewirkt durch verstärkte Kohlenmonoxidadsorption das Gegenteil, die Wassergas-Shift Reaktion läuft

„Richtung rechts“ ab, und der Katalysator wird vor Wasser geschützt und somit auch eine hohe Aktivität der Fischer-Tropsch-Synthese gewährleistet. Bei Einsatz beider Promotoren kommt interessanterweise keine Mischung der beiden Wirkungen zu tragen, sondern ein synergistischer Effekt. Sowohl die Aktivität der Synthese als auch die Aktivität der Wassergas-Shift-Reaktion ist am höchsten, im Vergleich mit Promotion durch jeweils nur Kupfer oder Kalium [Wan et al. 2008].

Andere Übergangsmetalle wie Chrom, Mangan, Molybden, Tantal, Vanadium, Wolfram und Zirkon sind als Promotoren denkbar. Lohitarn et al. untersuchten die Zugabe je eines dieser Metalle zu einem Eisen-Kupfer Katalysator. Bis auf Wolfram konnten für alle Metalle positive Effekte hinsichtlich Eisendispersion, Wassergas-Shift Aktivität und Syntheseaktivität nachgewiesen werden [Lohitarn et al. 2008].

Kapitel 4

Reaktionstechnik

4.1 Einführung

4.1.1 Geschichtlicher Abriss

Der Grundstein der Fischer-Tropsch-Synthese wurde in Deutschland gelegt. Etwa ab 1920 arbeiteten Franz Fischer und Hans Tropsch am Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohleforschung in Mülheim an der Erzeugung von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas. Das Verfahren wurde 1925 zum Patent angemeldet.

1935 wurde die erste kommerzielle Anlage von Ruhrchemie in Oberhausen installiert. Anfang der 40er Jahre betrug die gesamte deutsche Produktionskapazität an flüssigen Kraftstoffen für die Fahrzeugindustrie bereits 600kt/a in neun Anlagen, die mit Kobaltkatalysatoren arbeiteten. Das Synthesegas wurde auf Basis von Kohle erzeugt. Weitere Fischer-Tropsch-Anlagen wurden während des zweiten Weltkriegs nach Ruhrchemie-Lizenz in Japan errichtet.

Nach dem zweiten Weltkrieg war das Interesse an der Weiterentwicklung der Fischer-Tropsch-Synthese zunächst unvermindert hoch. Ruhrchemie und Lurgi entwickelten ein Festbettverfahren (ARGE-Reaktor), das 1955 in Südafrika in Sasolburg zum Einsatz kam. In den USA wurden Wirbelschichtreaktoren für die Hochtemperatursynthese als Versuchsanlagen entwickelt, die später in Südafrika großtechnisch realisiert wurden.

Ab Mitte der 50er-Jahre stand preiswertes Öl in ausreichender Menge als Rohstoff zur Verfügung, und die Fischer-Tropsch-Synthese wurde unwirtschaftlich. Nur Südafrika musste aus politischen Gründen an der kohlebasierten Kraftstoffherstellung festhalten. Die Fischer-Tropsch-Synthese wurde bis zur ersten Erdölkrise fast ausschließlich dort weiterentwickelt. Verschiedene Verfahren und Reaktortechnologien wurden erforscht und eingesetzt. Seit der Erdölkrise stieg das Interesse erneut, und die Forschung wurde auch anderswo wieder aufgenommen [Güttel et al. 2007].

4.1.2 Wirtschaftlichkeit und Umweltaspekte

Die zurzeit eindeutig wirtschaftlichste Möglichkeit zur Herstellung von Synthesegas ist die Verwertung von Erdgas, das nicht anders genutzt werden kann und dessen Transport unwirtschaftlich wäre, direkt am Ort der Gewinnung. Diese Herstellung von flüssigen Produkten auf Basis von Erdgas (Gas To Liquid, GTL) wird momentan an verschiedenen Orten großtechnisch realisiert. Neben der Verwendung von Erdgas wird auch die Nutzung von Synthesegas auf Kohlebasis, vor allem in kohlereichen Ländern wie China und den USA, wieder intensiv diskutiert. Dies ist ökonomisch nachvollziehbar, muss jedoch aufgrund des anthropogen verursachten Klimawandels sehr kritisch gesehen werden. [Güttel et al. 2007]

Wird ein flüssiger Treibstoff, beispielsweise aus Methan fossiler Herkunft, über den Fischer-Tropsch-Prozess hergestellt und verbrannt, so wird um 33% mehr CO₂ emittiert, als wenn dieselbe Menge Treibstoff konventionell erzeugt worden wäre. Mit Kohle als Ausgangsrohstoff steigt diese Zahl auf 200% [Dry 1999].

Langfristig muss deshalb nach CO₂-neutralen Wegen gesucht werden. Die Fischer-Tropsch-Synthese mittels Synthesegas auf der Basis von Biomasse (Biomass to Liquid - BTL) kann ein solcher Weg sein [Güttel et al. 2007].

4.2 Kommerzielle Reaktoren

4.2.1 Temperaturführung

Zur Zeit kommen im industriellen Maßstab zwei Betriebsarten in Frage: Die Hochtemperatursynthese bei 300 bis 350 °C, bei der Eisenkatalysatoren verwendet werden, und die Niedertemperatursynthese bei 200 bis 240 °C mit Eisen- oder Kobaltkatalysatoren [Dry 2002].

Bei beiden Betriebsweisen ist ein Hauptaugenmerk auf möglichst gute Isothermie zu legen; dies bedeutet vor allem, schnellen Wärmetransport an das Kühlmedium zu ermöglichen, um „Hot Spots“ zu vermeiden. Überhöhte Temperaturen würden zu hoher Methanproduktion und zu schneller Deaktivierung des Katalysators durch Kohlenstoffablagerung führen; davon sind Eisenkatalysatoren in höherem Maße als Kobaltkatalysatoren betroffen [Schulz 1999].

4.2.2 Niedertemperatursynthese

Rohrbündel-Festbettreaktor

1955 ging in Sasolburg der von Ruhrchemie und Lurgi entwickelte sogenannte ARGE Reaktor in Betrieb. Er besteht aus 2050 Röhren mit je 5cm Durchmesser und 12m Länge. Die Röhren sind mit extrudiertem Eisenkatalysator gefüllt und werden von Kühlwasser umspült. Je enger die Rohre sind, desto kürzer ist die Distanz zwischen heißen Katalysatorpartikeln und Kühlung, und ebenso steigt das Verhältnis von Kühlfläche zu Katalysatormasse. Die Strömungsgeschwindigkeit des Synthesegases ist hoch und sorgt für besseren Wärmeaustausch.

Die Betriebstempertur liegt bei 225 °C und der Betriebsdruck bei 26 bar. Ein ARGE Reaktor mit 45 bar Betriebsdruck ging 1987 in Betrieb.

Die von Shell betriebenen Reaktoren in Malaysia sind von der Bauweise ähnlich, besitzen jedoch engere Röhren, da durch den dort verwendeten aktiveren Kobaltkatalysator ein schnellerer Wärmetransport gewährleistet werden muss [Dry 1996].

Für die Verwendung von Festbettreaktoren spricht ihre einfache Handhabung und die problemlose Trennung von Katalysator und Produkt (dieses tropft einfach durch das Festbett durch).

Ein großer Nachteil ist der Druckverlust und die damit verbundenen hohen Kosten bei der Gaskompression. Auch müssen aus diesem Grund die Katalysatorpellets größer sein, als für die Synthese eigentlich optimal wäre; eine Verminderung der Aktivität und eine verschlechterte Selektivität sind die Folge.

Der Abtransport der Reaktionswärme stellt ein weiteres Problem dar, Hot Spots sind selten ganz zu vermeiden. Engere Röhren schaffen zwar eine gewisse Abhilfe, jedoch ist es bei diesen wiederum zeit- und kostenintensiver, den periodisch notwendigen Katalysatorwechsel durchzuführen, und es kommt zu langen Stehzeiten des Reaktors [Dry 1996, de Deugd et al. 2003].

Slurry-Reaktor

Ein Slurry-Reaktor ist simpler aufgebaut als ein Rohrbündelreaktor. Der Katalysator ist in flüssigem Reaktionsprodukt, hauptsächlich Wachs, fein verteilt. Synthesegas wird am Reaktorboden verteilt und steigt durch den Reaktor in Blasenform auf. Für die Kühlung sorgen eingebaute Kühlschlangen.

Vorteile gegenüber dem Rohrbündel-Festbettreaktor sind [Dry 1996, Dry 2002, Espinoza et al. 1999]:

- keine Hot Spots, quasi isotherme Reaktionsführung; dadurch insgesamt höhere Betriebstemperatur möglich;
- Verwendung viel kleinerer Katalysatorpartikel und daher höhere Aktivität;
- geringere Katalysatorbeladung, dabei ist der Katalysatoreinsatz pro Menge Produkt um bis zu 70% verringert;
- Katalysator austausch erfolgt online; keine Stehzeiten;
- geringerer Druckverlust, dadurch geringere Kosten für Gaskompression;
- geringere Investitionskosten.

Ein großer Nachteil ist die schwierige Abtrennung des Produktes. Es existieren zu diesem Thema einige Patente verschiedener Firmen; die Bandbreite reicht von Dekantier- bis zu Filtrationstechniken, genaue Details sind schwer zu erkunden.

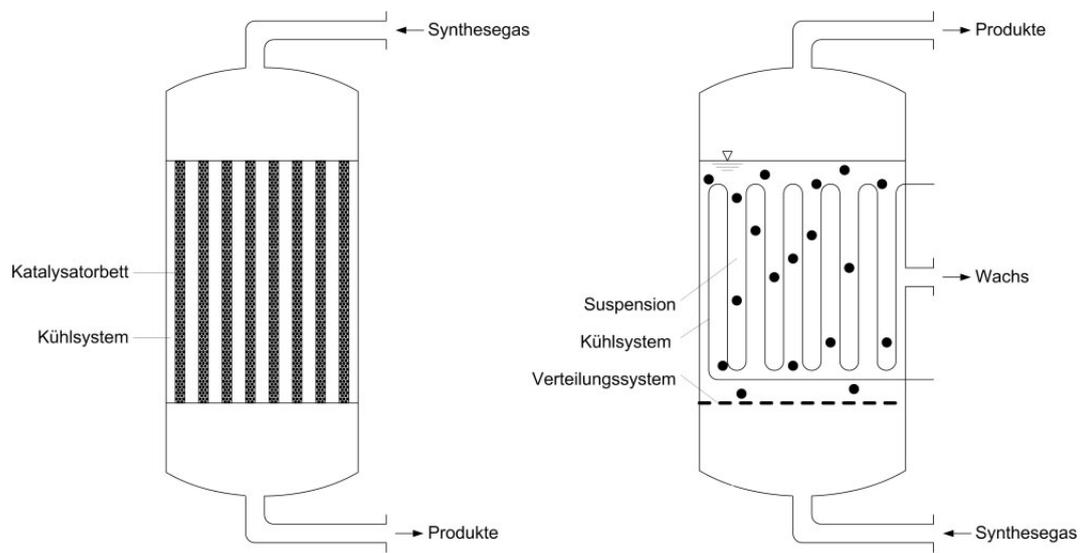


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung eines Rohrbündel- und eines Slurry-Reaktors [Güttel et al. 2007]

4.2.3 Hochtemperatursynthese

Zirkulierende Wirbelschicht

Die erste von Sasol in Betrieb genommene Anlage war eine zirkulierende Wirbelschicht; nach Verbesserungen und Erhöhung der Kapazität auf das Dreifache der ersten Anlage liefen diese nun „Synthol“-Reaktoren genannten Anlagen erfolgreich 30 Jahre lang.

Die Reaktoren arbeiten bei ca. 350 °C und 25 bar mit Eisenkatalysator. Der Katalysator kommt mit etwa 200 °C in den Reaktionsraum. In der Reaktionszone befinden sich Wärmetauscher, die ein Drittel der Reaktionswärme abtransportieren. Im Bunker wird der Katalysator vom Gas getrennt. Der Druckverlust über dem Standrohr muss immer höher sein als jener über dem Reaktionsraum, damit das Synthesegas nicht über das Standrohr nach oben strömt.

Probleme bereitet die bei den Reaktionstemperaturen stattfindende Koksablagerung am Katalysator, da dadurch die Dichte der Katalysatorpartikel sinkt. Zusätzlich zur Katalysatoraktivität sinkt die durchschnittliche Verweilzeit im Reaktor und damit die Produktivität. Abhilfe wird durch Online-Austausch von gebrauchtem Katalysator geschaffen [Dry 1996, Dry 2002, Bielansky 2008].

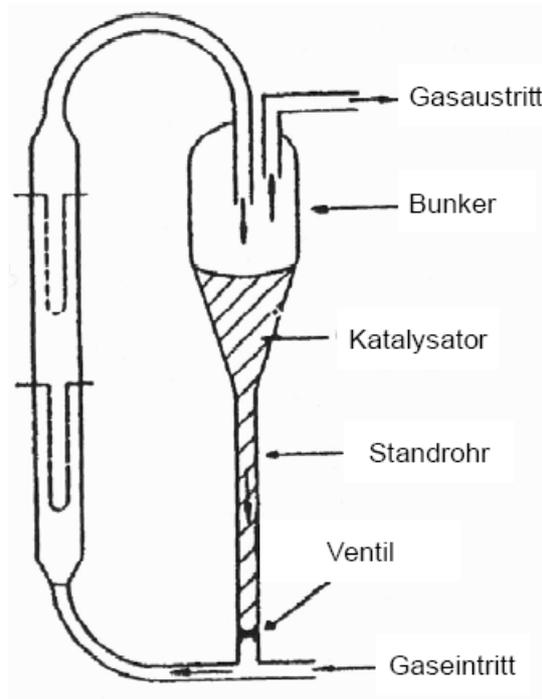


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung eines zirkulierenden Wirbelschichtreaktors [Dry 2002], bearbeitet von P. Bielansky [Bielansky 2008]

Stationäre Wirbelschicht

Bereits Mitte der 50er-Jahre des 20. Jahrhunderts gingen in Brownsville, Texas, jedoch nur für kurze Zeit, kommerzielle Fischer-Tropsch-Reaktoren in Betrieb, die nach dem Prinzip der stationären Wirbelschicht arbeiteten. Sasol nahm die Weiterentwicklung Ende der 70er-Jahre wieder auf, und 1989 ging eine Anlage in Betrieb. Bis 1999 wurden acht Reaktoren in Betrieb genommen, die die alten Synthol-Reaktoren ersetzten. Zum Einsatz kommen die gleichen Eisenkatalysatoren wie bei der zirkulierenden Wirbelschicht. Vorteile gegenüber der zirkulierenden Wirbelschicht sind:

- 40% geringere Konstruktionskosten;
- viel kleinerer Reaktor bei gleicher Kapazität;
- durch breiteren Reaktionsraum Installation von zahlreicheren Kühlschlangen möglich;

- die ganze Katalysatorbeladung nimmt ständig an der Reaktion teil;
- Koksabscheidung am Katalysator senkt die Verweilzeit nicht, sondern steigert sie, da das Bettvolumen vergrößert wird; dadurch seltenerer Online-Austausch des Katalysators nötig;
- geringere Gasgeschwindigkeit und Katalysatorbewegung; dadurch weniger Abnutzung und längere Betriebszeiten zwischen Inspektionen.

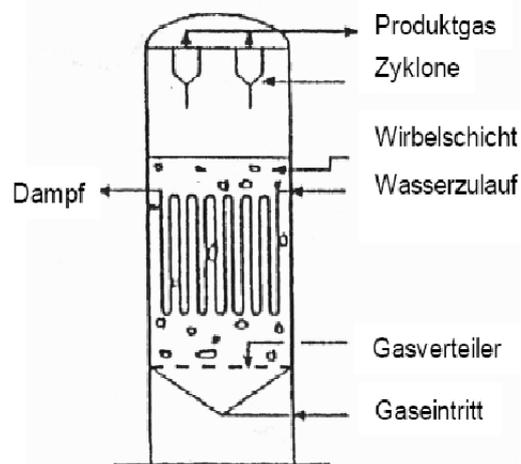


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung eines stationären Wirbelschichtreaktors von Sasol (Sasol Advanced Synthol, SAS)[Dry 2002], bearbeitet von P. Bielansky [Bielansky 2008]

4.3 Neue Reaktorkonzepte

4.3.1 Strukturierte Katalysatoren

Als strukturiert werden Katalysatorgeometrien bezeichnet, die nicht aus einer regellosen Anordnung von Katalysatorpartikeln in einem Festbettreaktor bestehen. Beispiele sind katalytische Packungen, wabenförmige und schwammartige Strukturen.

Wabenkörper bestehen aus einer großen Anzahl identischer paralleler Kanäle und zeichnen sich durch eine große spezifische Oberfläche aus. Der Wabenkörper kann entweder vollständig aus katalytischem Material hergestellt werden, oder aber ein Grundkörper aus Trägermaterial wird mit Katalysator beschichtet.

Monolithische Wabenkörper werden in der Abgasreinigung schon lange eingesetzt und können auch bei Gas/Flüssig-Reaktionen durch intensivierte Stoffaustausch bei geringem Druckverlust Vorteile bringen. Der Stofftransport wird einerseits durch die große spezifische Oberfläche und andererseits durch die Wahl des optimalen Strömungsregimes optimiert, wobei vor allem bei der Kolben- oder Taylorströmung sehr hohe Stoffübergangskoeffizienten erreicht werden können.

Es sind zur Zeit einige Wabenreaktoren mit Kobaltbeschichtung im Versuchsstadium. Probleme bereitet die schlechte radiale Wärmeleitfähigkeit von keramischen Wabenkörpern. Es wird versucht, den Wärmeabtransport durch Kreislaufführung des flüssigen Produktes mit externem Wärmetauscher zu erhöhen [Güttel et al. 2007].

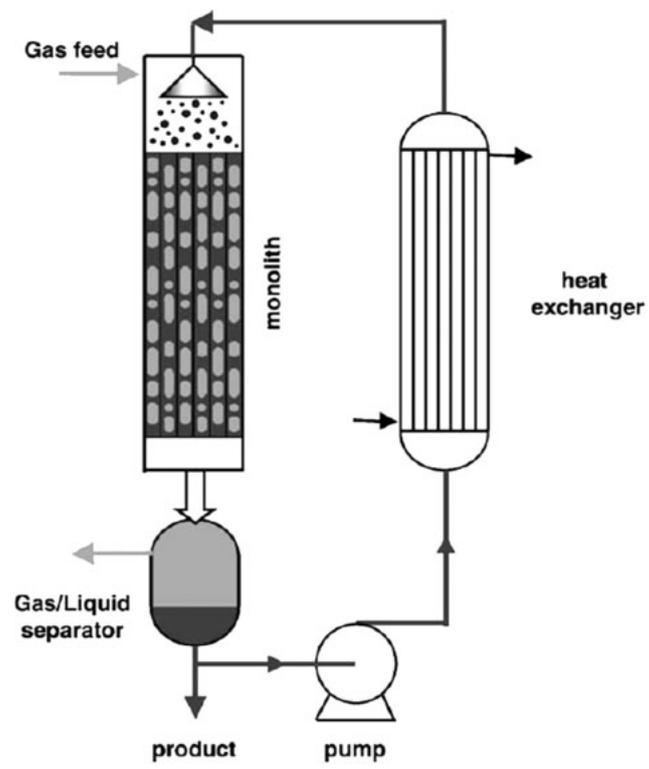


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Monolithreaktor-Konzeptes [Güttel 2007]

4.3.2 Membranreaktoren

Membrane können in der Fischer-Tropsch-Synthese auf verschiedene Art eingesetzt werden:

- verteilte Zufuhr der Reaktanten;
- in-situ Wasserentfernung;
- erzwungene Durchströmung einer katalytisch aktiven Membran;
- Einsatz von gekapselten Katalysatoren.

Verteilte Zufuhr von Reaktanten erlaubt Temperaturkontrolle im Reaktor. Verteilung von Wasserstoff im Kohlenmonoxid-Strom bringt die Möglichkeit, die Selektivität zu steuern.

Die in-situ Abscheidung von Wasser kann die Reoxidation des Katalysators und die Absenkung von Partialdrücken der Edukte vermindern, oder auch die Wassergas-Shift Reaktion „nach links“ zwingen, falls dies gewünscht ist (siehe Gleichung 2.2). Hochselektive Membrane sind notwendig, um Wasser zu entfernen, ohne Edukte zu verlieren.

Beim Einsatz von zwangsdurchströmten Membranen wird eine Seite der Membran mit Katalysator beschichtet und das Synthesegas strömt von der anderen Seite durch. Gegenüber entstehendem Produkt muss die Membran undurchlässig sein.

Das Konzept der gekapselten Membranen verbindet einen Fischer-Tropsch-Katalysator mit einem sauren Zeolithen als Membran: Die Edukte diffundieren durch diese Membran an den Katalysator, werden umgesetzt, und die entstandenen Produkte müssen die Membran ebenso passieren. Durch Hydrocracken und Isomerisierung in der Membran wird eine engere Verteilung der Kettenlänge im Produkt erreicht [Güttel et al. 2007].

4.4 Produkte

4.4.1 Diesel

Für die Produktion von Diesel sind die Niedertemperaturverfahren am besten geeignet, bei der Verwendung von Slurry-Reaktoren mit Kobaltkatalysator kann Diesel mit einer Cetanzahl von 75 bei einer Selektivität von 20% erzeugt werden. 40 bis 50% des gesamten Produkts besteht aus schwererem Produkt als Diesel. Aus diesem kann durch Hydrocracking wiederum ein großer Anteil Diesel gewonnen werden [Dry 2002]. Eine hohe Cetanzahl bedeutet, dass

fast keine verzweigten Alkane vorhanden sind; beim Hydrocrack-Prozess entsteht jedoch ein großer Anteil an einfach verzweigten Alkanen, wodurch die Cetanzahl des hieraus gewonnen Diesels geringer ist. Wird ein Eisenkatalysator verwendet, so entsteht ein größerer Anteil an Alkenen; diese müssen im Nachhinein hydrogeniert werden, um wiederum hochqualitativen Diesel zu erhalten [Davis 2002].

Fischer-Tropsch-Diesel enthält keine Verunreinigungen wie zum Beispiel Schwefelverbindungen und einen vernachlässigbaren Anteil an aromatischen Verbindungen. Dieser Kraftstoff kann einerseits dafür verwendet werden, durch Beimischung Diesel mit minderer Qualität aufzuwerten, andererseits gibt es immer mehr mögliche Anwendungen für besonders hochwertigen Diesel. Er eignet sich beispielsweise als Brennstoff für mit Brennstoffzellen betriebene Fahrzeuge, die eine vielversprechende und sehr energieeffiziente Alternative für die Zukunft darstellen [Tijmensen et al. 2002].

4.4.2 Benzin

Die beste Variante, um eine maximale Ausbeute an Benzin zu erhalten, sind stationäre Wirbelschichtreaktoren im Hochtemperaturverfahren mit Eisenkatalysatoren. Anders als bei Diesel sind hochverzweigte Verbindungen erwünscht, welche aber auch bei Hochtemperaturverfahren nicht in genügend großem Ausmaß entstehen. Der C_5/C_6 -Schnitt des Produktes muss hydrogeniert und isomerisiert werden, und auch der C_7-C_{10} Schnitt erfordert Nachbehandlung durch Reformierung an Platinkatalysatoren.

Zu 20% entstehen Propen und Buten, welche oligomerisiert werden können und hochverzweigte Alkane ergeben, welche die Oktanzahl signifikant verbessern. Weiters kann Di-Isopropylether, der ebenfalls die Oktanzahl erhöht, aus Propen und Wasser hergestellt werden.

Die Benzinproduktion aus Fischer-Tropsch-Produkten ist aufwändiger als die Dieselproduktion und daher weniger attraktiv [Dry 2002].

4.4.3 Chemikalien

Anstatt die Primärprodukte der Hochtemperatursynthese zu Benzin zu verarbeiten, ist es gewinnbringender und einfacher, sie als Vorläuferprodukte für Chemikalien zu verkaufen. Der Alkenanteil des C_5 -Schnitts beträgt 85%. Ethen und Propen dienen hauptsächlich zur Herstellung von Monomeren für die Polymerindustrie. C_5/C_6 - Alkene dienen als Comonomere, und längere Alkene können beispielsweise zu langkettigen Alkoholen für die Herstellung biologisch abbaubarer Detergentien verwendet werden [Dry 2002].

Kapitel 5

Versuchsanlage

Es wurde eine Anlage für Katalysatortests verwendet, die für die Fischer-Tropsch-Normaldrucksynthese adaptiert und von Bielansky optimiert wurde [Bielansky 2008].

5.1 Aufbau

Die Kernbestandteile der Anlage sind:

- Gaszuführung über MassFlowController (in Folge MFC)
- Reaktor mit Beheizung
- Produktkondensation durch Intensivkühler
- Gasanalysengerät

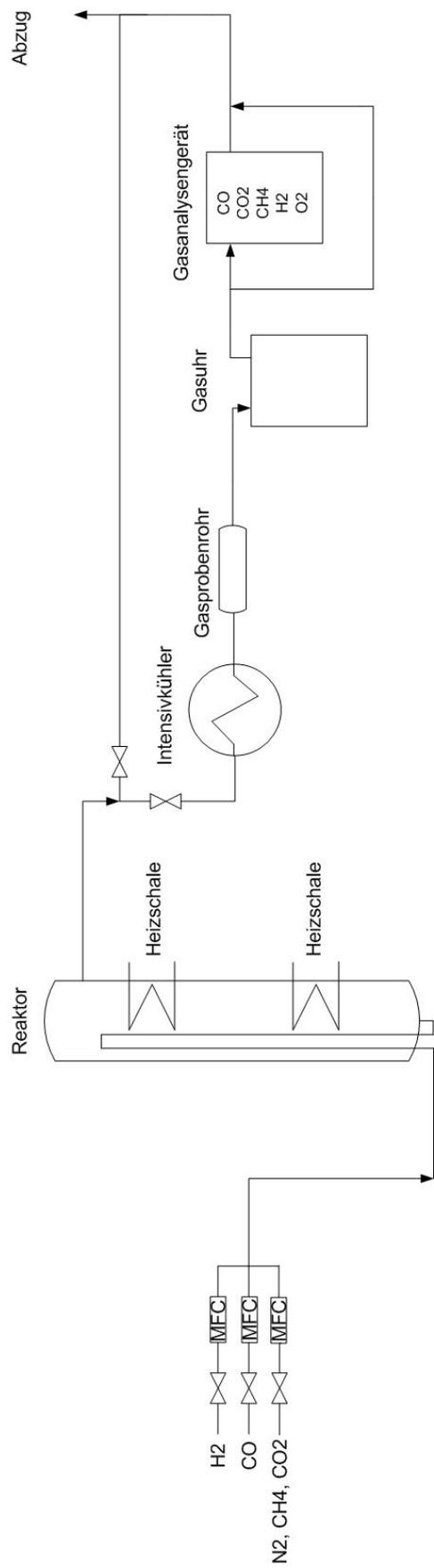


Abbildung 5.1: Die Versuchsanlage

5.1.1 Gaszuführung

Die Synthesegaszuführung und die Einstellung der Durchflussmenge erfolgt mittels zweier MFCs der Firma Bronckhorst mit einem maximalen Durchfluss von 75 Nl/h für Wasserstoff beziehungsweise 30 Nl/h für Kohlenmonoxid.

Für die Versuche mit Kohlendioxid, Methan und Stickstoff als beigemischte Spurengase wurde ein zusätzlicher MFC mit einem maximalen Durchfluss von 3600 mNl/h installiert.

Die Zufuhr von Stickstoff für die Anfahr- und Abkühlphase erfolgte bei den ersten beiden Versuchen separat durch ein Rotameter, danach wurde der Stickstoff für diese Betriebsphasen an den Wasserstoff-MFC angeschlossen, da der dort erreichbare Volumenstrom für den Wärmetransport ausreichend war. Das Rotameter wurde nur mehr für das Reduzieren des Katalysators verwendet.

5.1.2 Reaktor

Der zylindrische Quarzglasreaktor besitzt zwei Gaseinlässe an der Unterseite. Das Synthesegas wird durch einen Einlass in einer Schleife bis etwa zur Hälfte des Reaktors seitlich nach oben und wieder nach unten geführt; auf diese Art wird das Gas vorgeheizt, bevor es schließlich in den Reaktor eintritt. An der Oberseite des Reaktors befindet sich eine Öffnung, durch die zwei Thermoelemente für die Messung der Temperaturen an der Reaktorinnenwand ganz unten und oben und ein bewegliches Thermoelement in einem Edelstahlrohr zur Messung der Temperatur in der Mitte des Reaktors in jeder beliebigen Höhe geschoben werden können. Um zu verhindern, dass Synthesee- oder Produktgas austritt, muss diese Öffnung gut mit einem Teflonverschluß zugeschraubt und zusätzlich mit Teflonband abgedichtet werden.

Durch den Gasauslass gelangen die Produkte und das nicht umgesetzte Synthesegas durch ein T-Stück aus Teflon in den Intensivkühler, beziehungsweise bei Umstellung des T-Stücks direkt in den Abzug.

5.1.3 Beheizung

Die Beheizung des Reaktors besteht aus zwei 25 cm hohen Heizschalen, die mit Temperaturreglern der Firma Eurotherm, Modell 3116, getrennt angesteuert werden. Beide Heizschalen werden durch einen eigenen Stromkreis versorgt. Durch die Verwendung von zwei Heizschalen kann in der Füllhöhe des Katalysators (ca 5 - 35 cm vom Reaktorboden gemessen) eine relativ konstante Temperaturführung erreicht werden. In Abbildung 5.2 ist ein repräsentatives Temperaturprofil abgebildet.

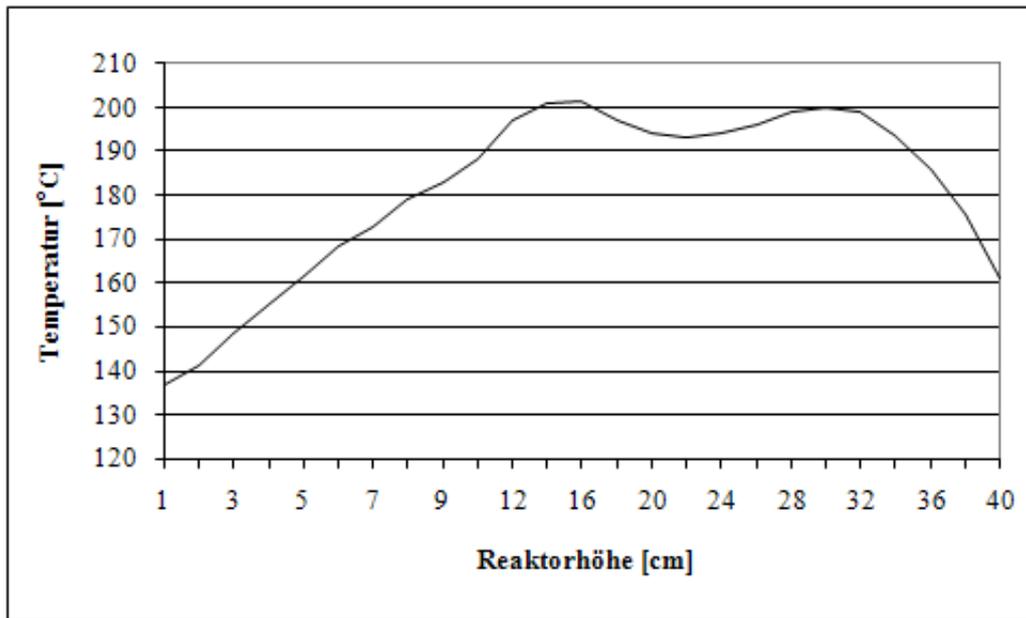


Abbildung 5.2: Temperaturprofil vom 12.März 2008, eingestellte Synthesetemperatur 200 °C

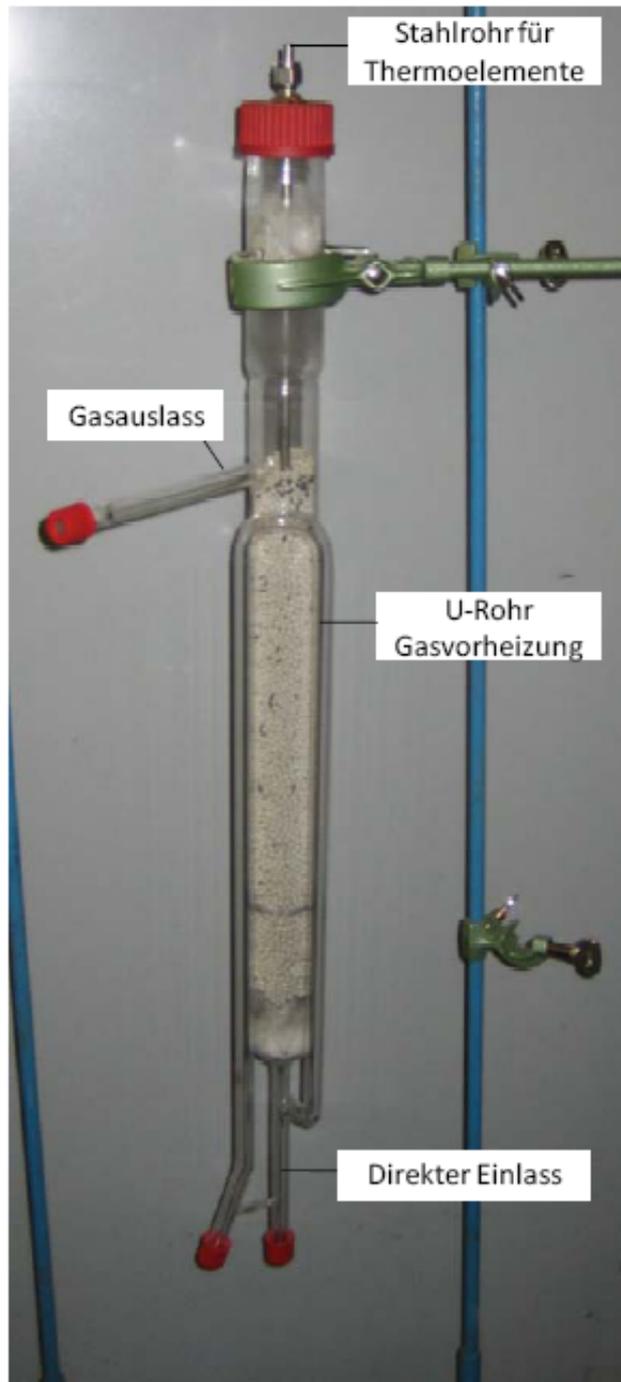


Abbildung 5.3: Der Reaktor, Foto: Bielansky [Bielansky 2008]

5.1.4 Produktkondensation

Nach Vorversuchen von Bielansky [Bielansky 2008] wurde für alle Versuche ein Intensivkühler mit angeschlossenem Kolben im Eis/NaCl/Aceton-Bad verwendet, wodurch im Kühlbad Temperaturen von etwa -20 °C erreicht werden konnten. Das bei diesen Bedingungen flüssige Produkt und das bei der Synthese entstehende Wasser konnte auf diese Weise auskondensiert werden. Die großen Abweichungen in der Massenbilanz und der Nachweis von Kohlenwasserstoffen bis Oktan im Produktgas sind aber ein sicheres Zeichen dafür, dass dies nicht vollständig möglich war.

Das danach noch weiterströmende Produktgas und nicht umgesetztes Synthesegas wurde durch ein Gasprobenrohr, eine mit Glaswolle gefüllte Waschflasche und einen Benzinfilter geleitet. Direkt vor der Gasuhr wurde noch ein Benzinfilter installiert, nach der Gasuhr strömte das Gas durch einen Vakuum-Kühlkoffer. Das nach diesem Kühlkoffer installierte und sehr empfindliche Online-Gasanalysegerät (siehe Kapitel 7.1.1) wurde auf diese Weise vor Restkondensat geschützt.

Kapitel 6

Produktübersicht der Versuche

Die eigentlichen Fischer-Tropsch-Syntheseprodukte der Versuche liegen sowohl in gasförmiger, flüssiger und auch fester Form vor, je nach Kettenlänge der Alkane. In geringem Ausmaß wurde auch Kohlendioxid produziert. Alle aus dem Reaktor ausströmenden gasförmigen Substanzen werden in Folge als Produktgas bezeichnet, alle flüssigen Substanzen als Kondensat.

Die Versuche wurden in einem Temperaturbereich durchgeführt, in dem Koksablagerung weitgehend ausgeschlossen werden kann; dies konnte jedoch nicht nachgewiesen und quantifiziert werden.

6.1 Produktgas

6.1.1 Kohlenwasserstoffe

Alle Produkte, die mit dem Gaschromatographen gemessen werden konnten, fallen in diese Kategorie. Obwohl der Siedepunkt von n-Pentan bereits bei 36,6 °C liegt, konnten n-Alkane bis Oktan nachgewiesen werden. N-Alkane ab Pentan konnten auch in der flüssigen Phase nachgewiesen werden, sie kondensierten somit aber nur teilweise aus.

Das gasförmige Hauptprodukt war bei allen Versuchen Methan. Daneben wurden noch Ethen und die eben erwähnten n-Alkane nachgewiesen.

6.1.2 Kohlendioxid

Als Nebenprodukt entstand Kohlendioxid. Die Konzentration betrug in den meisten Fällen allerhöchstens 0,1 Volumsprozent. Die Wassergas-Shift-Reaktion (Gleichung (2.2)) kann für Kobalt ausgeschlossen werden. Eine Erklärung liefert das Boudouardgleichgewicht zwischen CO einerseits und CO₂ und festem Kohlenstoff andererseits [Hofbauer 2007]:



6.1.3 Nicht umgesetztes Synthesegas

Nicht umgesetztes Synthesegas bildete den Hauptanteil des Produktgases aufgrund des relativ niedrigen Umsatzes.

6.2 Kondensat

Das Kondensat besteht aus einer wässrigen und einer organischen Phase mit hauptsächlich linearen Alkanen. Gebildete Wachse aus besonders langkettigen Alkanen waren meist in der restlichen organischen Phase löslich und werden auch zum Kondensat dazugerechnet.

Kapitel 7

Analytik

7.1 Gasanalytik

7.1.1 Online - Messung

Während des Synthesetriebs wurde eine kontinuierliche Online-Analyse mit einem Messgerät der Firma Rosemount, Modell NGA2000, durchgeführt. Nach dem Kühlkoffer wurde ein Volumenstrom von etwa 10 - 20 NI/h durch eine Wasserfalle in das Gerät gesaugt und analysiert, der restliche Abgasstrom ging direkt in den Abzug. Vor jeder Versuchsreihe wurde das Messgerät mit Prüfgas kalibriert.

Der relative Anteil folgender Komponenten konnte auf diese Art bestimmt werden:

Gas	Analysetechnik
H ₂	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
CO	IR
CO ₂	IR
CH ₄	IR
O ₂	paramagnetischer Detektor

Tabelle 7.1: Mittels Online-Messung erfasste Gase und Messmethoden

7.1.2 Gaschromatographie

Alle zwei Stunden wurde das direkt nach dem Intensivkühler installierte Gasprobenrohr ausgetauscht und die darin enthaltenen Produktgase einer gaschromatographischen Messung zugeführt.

Es wurde ein Gaschromatograph der Firma Shimadzu, Modell GC - 17A verwendet. Je 100 μl Probe werden mittels einer Injektionsnadel aus dem Gasprobenrohr entnommen und in das Gerät injiziert. Die Probe durchläuft dann die Trennsäule im GC-Ofen, wobei die verschiedenen Bestandteile durch unterschiedliche Wechselwirkung mit dem Material der Trennsäule unterschiedlich lang zurückgehalten werden. Je mehr Kohlenstoffatome eine Substanz enthält, desto länger dauert das Durchwandern der Säule, und desto länger ist also ihre Retentionszeit.

Am Ende der Säule gelangt die jeweilige Substanz in einen Flammenionisationsdetektor (FID) und liefert dort ein Signal in Volt.

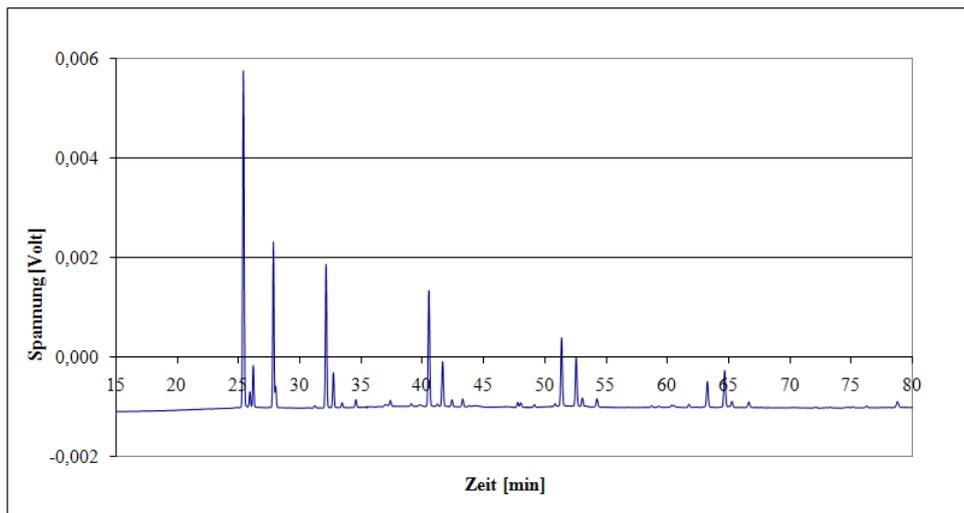


Abbildung 7.1: Beispiel für ein typisches Gaschromatogramm

Die Identifizierung der Substanzen erfolgt durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen einer Kalibrierung. Das Auswerteprogramm liefert sowohl die exakten Retentionszeiten als auch die Fläche unter den Peaks, welche den Konzentrationen (in Volumsprozent) der einzelnen Substanzen entsprechen.

Es wurden Methan, Ethen, Ethan, Propan, Butan, Pentan, Hexan, Heptan und teilweise, wenn auch nur in sehr geringen Mengen, Oktan mit dieser Methode analysiert.

7.2 Flüssige Substanzen

Die im Intensivkühler auskondensierten Substanzen unterteilen sich in eine wässrige und eine organische Phase. Wachse, die eventuell im Kühler festklebten, konnten meist in der bereits flüssig vorhandenen organischen Phase gelöst werden.

7.2.1 GC-MS

Ein Substanzgemisch wird über einen Gaschromatographen aufgetrennt (siehe Kapitel 7.1.2), und die einzelnen Substanzen mit einem Massenspektrometer analysiert. So eignet sich diese Methode gut zum Analysieren unbekannter Substanzgemische.

Vermutet man das Vorhandensein bereits bekannter Substanzen, so kann man wiederum die erhaltenen Retentionszeiten mit denen einer Kalibration vergleichen. Dies ist zum Beispiel mit n-Alkanen gut möglich und wurde für die Analysen im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt.

7.2.2 Simulierte Destillation (SimDest)

Bei dieser Methode wird ausgenutzt, dass Kohlenwasserstoffe mit einer höheren Anzahl von C-Atomen einerseits bei einer Gaschromatographie eine längere Retentionszeit und andererseits einen höheren Siedepunkt als solche mit weniger C-Atomen besitzen. Durch eine einstellbare Aufheizrate kann somit ein Produktgemisch sehr rasch und effizient aufgetrennt werden.

Nach Erstellen einer Kalibrierkurve mit Substanzen bekannter Retentionszeit und Siedetemperatur wird es möglich, unbekanntes Substanzen mittels ihrer Retentionszeit eine Siedetemperatur zuzuordnen. In Tabelle 7.2 sind die Daten, die zur Erstellung der Kalibrierkurve (Abbildung 7.2) benötigt

werden, angegeben. Nach Gleichung (7.1) wurden die Siedetemperaturen berechnet.

Substanz	Formel	Retentionszeit [min]	Siedetemperatur [°C]
Hexan	C ₆ H ₁₄	3,13	68,75
Oktan	C ₈ H ₁₈	6,04	125,65
Dekan	C ₁₀ H ₂₂	10,74	174,15
Pentadekan	C ₁₅ H ₃₂	21,93	270,65
Tetracosan	C ₂₄ H ₅₀	36,23	391
Hexatriacontan	C ₃₆ H ₇₄	53,97	499

Tabelle 7.2: Retentionszeiten und Siedetemperaturen für die Kalibrierkurve der Simulierten Destillation

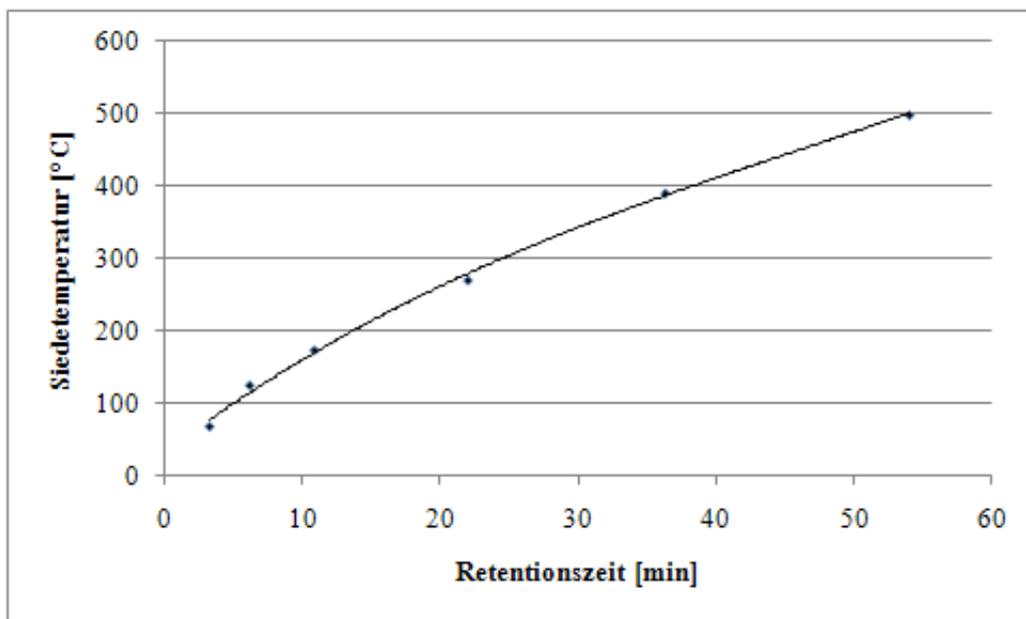


Abbildung 7.2: Kalibrierkurve für die Simulierte Destillation

$$y = 0,0012x^3 - 0,1742x^2 + 14,405x + 34,318 \quad (7.1)$$

Somit ist ein großer Temperaturbereich abgedeckt. Man erhält für jede Probe einen Siedeverlauf; je nach einzelner Substanz kann ein Siedebeginn, ein Siedebereich und ein Siedeende bestimmt werden. Es wird nach drei großen Substanzfraktionen unterteilt [Bielansky 2008]:

Fraktion	Siedebereich[°C]
Naphta	≤ 180
Diesel	180 - 320
Rückstand	≥ 320

Tabelle 7.3: Die drei Hauptfraktionen des flüssigen Produktes und ihr Siedebereich

Kapitel 8

Auswertung

8.1 Umsätze

Alle Volumenströme werden in Normliter pro Stunde (Nl/h) eingesetzt. Die MFC sind von vornherein in Nl/h einzustellen, der Produktgasvolumenstrom wird mit der Gasuhr gemessen und muss umgerechnet werden. Temperaturen werden in Kelvin eingesetzt, die Normtemperatur T_N beträgt 273,15 K.

In Folge werden die Indizes S für das in den Reaktor einströmende Synthesegas und P für aus dem Reaktor kommendes Produktgas verwendet. Der Index N steht für Normbedingungen.

Die Umrechnung des Produktgasvolumenstromes in Normbedingungen erfolgt nach:

$$\dot{V}_{N,P} = \frac{T_N}{T_{Umgebung}} \cdot \dot{V}_P \quad (8.1)$$

Die Umsätze von Wasserstoff und Kohlenmonoxid werden nach Gleichung (8.2) beziehungsweise Gleichung (8.3) berechnet.

$$X_{H_2} = \frac{\dot{V}_{H_2,N,S} - \dot{V}_{N,P} \cdot \nu_{H_2,P}}{\dot{V}_{H_2,N,S}} \quad (8.2)$$

$$X_{CO} = \frac{\dot{V}_{CO,N,S} - \dot{V}_{N,P} \cdot \nu_{CO,P}}{\dot{V}_{CO,N,S}} \quad (8.3)$$

ν_{H_2} und ν_{CO} bezeichnen dabei die Volumen-Anteile von Wasserstoff und Kohlenmonoxid im Produktgas.

8.2 Massenbilanz

In der Massenbilanz wird die theoretisch zu erzielende Produktmenge errechnet. Diese Werte halten dem Vergleich mit den durch Abwägen des Kondensats erhaltenen Ergebnissen aber nicht stand. Die errechneten Werte sind meist viel höher als die gemessenen. Mögliche Gründe für diese Abweichungen sind:

- Die sowieso nicht vollständig auskondensierten Kohlenwasserstoffe mit Kettenlängen zwischen 5 und 10 sind leichtflüchtig und können das Ergebnis verfälschen.
- Die Poren des Katalysators und auch des verwendeten Inertmaterials sind aufnahmefähig für Kondensat, wodurch nicht das ganze Produkt im Kolben beziehungsweise im Kühler vorhanden war.

Die Differenz zwischen in den Reaktor einströmendem Synthesegas und ausströmendem Produktgas liegt als Kondensat inklusive Wachse, und eventuell als am Katalysator abgeschiedener Koks vor:

$$\dot{m}_S - \dot{m}_P = \dot{m}_{Kondensat} + \dot{m}_{Koks} \quad (8.4)$$

Der in den Reaktor eintretende Massenstrom wird berechnet nach:

$$\dot{m}_S = \dot{V}_{H_2,N,S} \cdot \rho_{H_2} + \dot{V}_{CO,N,S} \cdot \rho_{CO} \quad (8.5)$$

Der Massenstrom des Produktgases:

$$\begin{aligned} \dot{m}_P = & \dot{V}_{H_2,N,P} \cdot \rho_{H_2} + \dot{V}_{CO,N,P} \cdot \rho_{CO} + \dot{V}_{CO_2,N,P} \cdot \rho_{CO_2} + \\ & + \dot{V}_{C_2H_4,N,P} \cdot \rho_{C_2H_4} + \sum_{\substack{i=1 \\ j=2i+2}}^8 \dot{V}_{C_iH_j,N,P} \cdot \rho_{C_iH_j} \end{aligned} \quad (8.6)$$

Der letzte Term in Gleichung (8.6) bezeichnet dabei die Summe der Massenströme der Alkane von Methan bis Oktan.

8.3 Elementbilanz

8.3.1 Sauerstoffbilanz

Die Sauerstoffbilanz dient dazu, den Anteil von wässriger und organischer Phase im Kondensat abzuschätzen. Dazu müssen folgende Annahmen getroffen werden [Bielansky 2008]:

- Es werden keine organischen Sauerstoffverbindungen gebildet. Der Sauerstoff ist nur in der wässrigen Phase.
- Koksabscheidung wird vernachlässigt

Der Sauerstoff im Synthesegas kommt vom Kohlenmonoxid und wird folgendermaßen berechnet (M_X bezeichnet dabei die Molekularmasse der Komponente X):

$$\dot{m}_{O,S} = \dot{V}_{CO,N,S} \cdot \rho_{CO} \cdot \frac{M_O}{M_C + M_O} \quad (8.7)$$

Im Produktgas liegt der Sauerstoff im nicht umgesetzten Kohlenmonoxid und im gebildeten Kohlendioxid vor:

$$\dot{m}_{O,P} = \dot{V}_{CO,N,P} \cdot \rho_{CO} \cdot \frac{M_O}{M_C + M_O} + \dot{V}_{CO_2,N,P} \cdot \rho_{CO_2} \cdot \frac{2M_O}{M_C + 2M_O} \quad (8.8)$$

Der Sauerstoff aus dem umgesetzten Kohlenmonoxid liegt im Kondensat (Index K) nach den oben getroffenen Annahmen in der Form von Wasser vor:

$$\dot{m}_{O,K} = \dot{m}_{O,S} - \dot{m}_{O,P} \quad (8.9)$$

$$\dot{m}_{H_2O} = \dot{m}_{O,K} \cdot \left(1 + \frac{2M_H}{M_O}\right) \quad (8.10)$$

8.3.2 Kohlenstoffbilanz

Ebenso berechnet man - unter denselben Voraussetzungen wie in Kapitel 8.3.1 - die im Kondensat theoretisch vorliegenden Kohlenwasserstoffe mit Hilfe einer Kohlenstoff- und einer Wasserstoffbilanz.

Der im Kondensat vorliegende Kohlenstoff stammt aus dem Kohlenmonoxid im Synthesegas. Der Kohlenstoff, der nicht im Kondensat vorhanden ist, ist als nicht umgesetztes Kohlenmonoxid, als gebildetes Kohlendioxid oder als gebildeter flüchtiger Kohlenwasserstoff im Produktgas enthalten:

$$\dot{m}_{C,K} = \dot{m}_{C,(CO,N,S)} - \dot{m}_{C,(CO,N,P)} - \dot{m}_{C,(CO_2,N,P)} - \sum_{\substack{i=1 \\ j=2i+2}}^8 \dot{m}_{C,(C_iH_j,N,P)} \quad (8.11)$$

Die einzelnen Terme aus Gleichung (8.11) berechnet man folgenderweise:

$$\dot{m}_{C,(CO,N,S)} = \dot{V}_{CO,N,S} \cdot \rho_{CO} \cdot \left(\frac{M_C}{M_O + M_C} \right) \quad (8.12)$$

$$\dot{m}_{C,(CO,N,P)} = \dot{V}_{CO,N,P} \cdot \rho_{CO} \cdot \left(\frac{M_C}{M_O + M_C} \right) \quad (8.13)$$

$$\dot{m}_{C,(CO_2,N,P)} = \dot{V}_{CO_2,N,P} \cdot \rho_{CO_2} \cdot \left(\frac{M_C}{2M_O + M_C} \right) \quad (8.14)$$

$$\sum_{\substack{i=1 \\ j=2i+2}}^8 \dot{m}_{C,(C_iH_j,N,P)} = \sum_{\substack{i=1 \\ j=2i+2}}^8 \left(\dot{V}_{C_iH_j,N,P} \cdot \rho_{C_iH_j} \cdot \left(\frac{i \cdot M_C}{i \cdot M_C + j \cdot M_H} \right) \right) \quad (8.15)$$

8.3.3 Wasserstoffbilanz

Der Wasserstoff im Kondensat liegt sowohl im Wasser als auch in den Kohlenwasserstoffen vor, stammt aber ausschließlich aus dem Synthesegas. Der Wasserstoff, der nicht im Kondensat vorliegt, ist im Produktgas als nicht umgesetzter Wasserstoff oder gebunden im Methan und den anderen gasförmigen Kohlenwasserstoffen enthalten. Man weiß aus Kapitel 8.3.1 Gleichung (8.10) die Menge des Wassers im Kondensat und kann daraus leicht die Menge des im Wasser gebundenen Wasserstoffs berechnen. Der restliche Wasserstoff muss im organischen Teil des Kondensats vorliegen.

Die Gesamtbilanz des Wasserstoffs lautet:

$$\dot{m}_{H,K} = \dot{m}_{H,(H_2,N,S)} - \dot{m}_{H,(H_2,N,P)} - \sum_{\substack{i=1 \\ j=2i+2}}^8 \dot{m}_{H,(C_iH_j,N,P)} \quad (8.16)$$

Dabei sind:

$$\dot{m}_{H,(H_2,N,S)} = \dot{V}_{H_2,N,S} \cdot \rho_{H_2} \cdot \left(\frac{M_H}{2M_H}\right) \quad (8.17)$$

$$\dot{m}_{H,(H_2,N,P)} = \dot{V}_{H_2,N,P} \cdot \rho_{H_2} \cdot \left(\frac{M_H}{2M_H}\right) \quad (8.18)$$

$$\sum_{\substack{i=1 \\ j=2i+2}}^8 \dot{m}_{H,(C_iH_j,N,P)} = \sum_{\substack{i=1 \\ j=2i+2}}^8 (\dot{V}_{C_iH_j,N,P} \cdot \rho_{C_iH_j} \cdot \left(\frac{j \cdot M_H}{i \cdot M_C + j \cdot M_H}\right)) \quad (8.19)$$

Mit Gleichung (8.9) erhält man die Menge Wasserstoff im Wasser:

$$\dot{m}_{H,(H_2O,K)} = \dot{m}_{O,K} \cdot \left(\frac{2M_H}{M_O}\right) \quad (8.20)$$

Zieht man den im Wasser gebundenen Wasserstoff vom Gesamtwasserstoff ab, erhält man den in den Kohlenwasserstoffen enthaltenen Wasserstoff. Gemeinsam mit dem zuvor berechneten in den Kohlenwasserstoffen gebundenen Kohlenstoff erhält man die Masse der Kohlenwasserstoffe im Kondensat (Index KW):

$$\dot{m}_{KW,K} = \dot{m}_{H,K} - \dot{m}_{H,(H_2O,K)} + \dot{m}_{C,K} \quad (8.21)$$

Die zur Berechnung verwendeten Molekularmassen sind in Tabelle 8.1 aufgelistet

Element	Molekularmasse [g\mol]
H	1,008
C	12,011
O	15,999

Tabelle 8.1: Die zur Berechnung verwendeten Molekularmassen

In Tabelle 8.2 sind die zur Berechnung verwendeten Dichten angegeben:

Substanz	Dichte [g\NI]
H ₂	0,0899
CO	1,2606
CO ₂	1,9767
CH ₄	0,7139
C ₂ H ₄	1,2493
C ₂ H ₆	1,3385
C ₃ H ₈	1,9632
C ₄ H ₁₀	2,5878
C ₅ H ₁₂	3,2125
C ₆ H ₁₄	3,8371
C ₇ H ₁₆	4,4618
C ₈ H ₁₈	5,0864

Tabelle 8.2: Dichten der Komponenten des Produkt- und des Synthesegases

Kapitel 9

Einfluss der Synthesetemperatur

Es wurden in 10 °C - Schritten Synthesetemperaturen von 170 °C bis 220 °C getestet. Pro Versuchstag wurde der Reaktor mit einer Synthesetemperatur gefahren. Vor der Einstellung einer neuen Temperatur wurde der Reaktor 30 Minuten mit reinem Wasserstoff gespült und somit „gereinigt“. Damit wurden für jeden Versuch vergleichbare Anfangsbedingungen geschaffen.

9.1 Versuchsreihen und Betriebsparameter

Tabelle 9.1 erklärt die Versuchsreihen, die für die Untersuchung des Temperatureinflusses herangezogen wurden. Das Synthesegasverhältnis wurde für alle Versuche konstant bei Wasserstoff:Kohlenmonoxid = 2,1:1 gehalten.

Versuchsreihe	Temperaturbereich	Katalysatormasse
1	170 °C - 200 °C	40g
2	200 °C - 220 °C	40g
3	180 °C - 210 °C	80g

Tabelle 9.1: Versuchsreihen zur Ermittlung des Temperatureinflusses

9.2 Umsatz

9.2.1 Umsatzabnahme über die Versuchsdauer

Für jede Temperatur ist der Trend festzustellen, dass der Umsatz über die Versuchsdauer leicht sinkt. Dieser Trend ist nicht gleich stark ausgeprägt, bei den meisten Versuchen zumindest aber leicht zu bemerken.

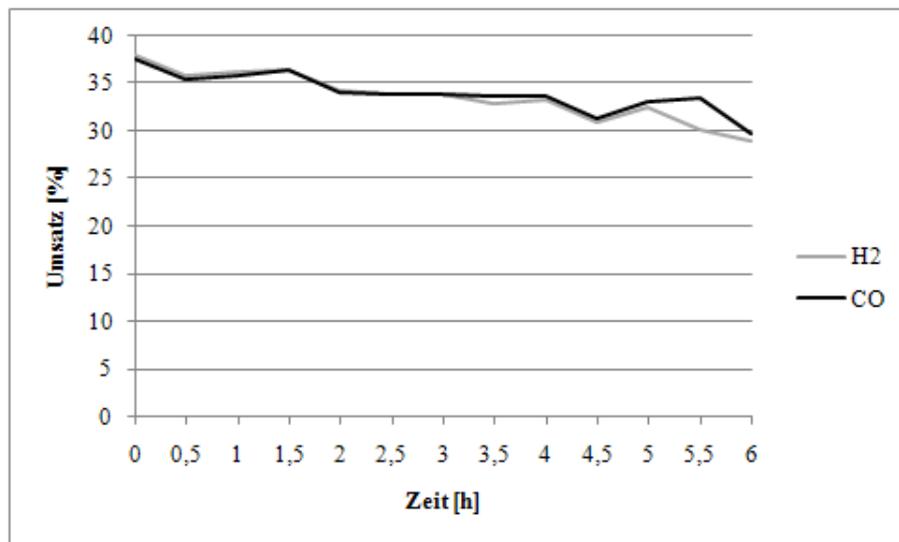


Abbildung 9.1: Beispiel für die Abnahme des Umsatzes über die Versuchsdauer. Diagramm aus Versuchsreihe 3, Versuch mit 210 °C

Eine mögliche Erklärung ist, dass am Beginn eines Versuches noch mehr Koordinationsstellen auf der Katalysatoroberfläche zur Verfügung stehen, die erst mit Kohlenmonoxid nach den in Kapitel 2.3 beschriebenen Mechanismen besetzt werden. Es ist demnach jedoch anzunehmen, dass der höchste Segregationsgrad der Katalysatoroberfläche wegen der zu geringen Versuchsdauer nie erreicht wurde.

9.2.2 Vergleich der Umsätze bei verschiedenen Synthesetemperaturen

Versuchsreihen 1 und 2, 40g Katalysator

Abbildung 9.2 zeigt zusammengefasst die gemittelten Umsätze der Versuchsreihen 1 und 2. Man erkennt eine klare Steigerung sowohl des Kohlenmonoxid- als auch des Wasserstoff-Umsatzes mit der Temperatur. (Bei 200 °C ist sowohl der Wert von Versuchsreihe 1 als auch der von Versuchsreihe 2 abgebildet).

Der Kohlenmonoxidumsatz ist bei den niedrigeren Temperaturen höher, der Wasserstoffumsatz hingegen bei den höheren. Dies steht im Einklang mit der Theorie, dass Kobalt bei höheren Temperaturen sowohl die Methanbildung begünstigt als auch dass die durchschnittliche Kettenlänge der Produkte sinkt (vergleiche Kapitel 2.3; beides hat einen höheren Wasserstoffverbrauch zur Folge).

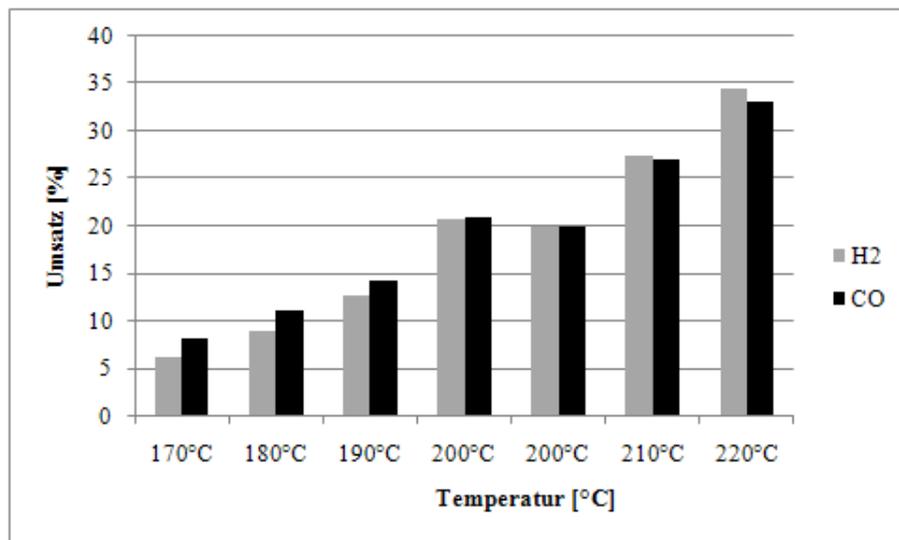


Abbildung 9.2: Vergleich der Umsätze bei verschiedenen Synthesetemperaturen mit 40g Katalysator

Versuchsreihe 3, 80g Katalysator

Abbildung 9.3 zeigt die gemittelten Umsätze der Versuchsreihe 3 mit 80g Katalysator. Auch hier steigt der Umsatz mit der Synthesetemperatur klar an. Im Gegensatz zu den Versuchsreihen 1 und 2 übersteigt der Wasserstoffumsatz den Kohlenmonoxidumsatz bei höheren Synthesetemperaturen jedoch nicht, aber auch hier steigt er relativ zu diesem an:

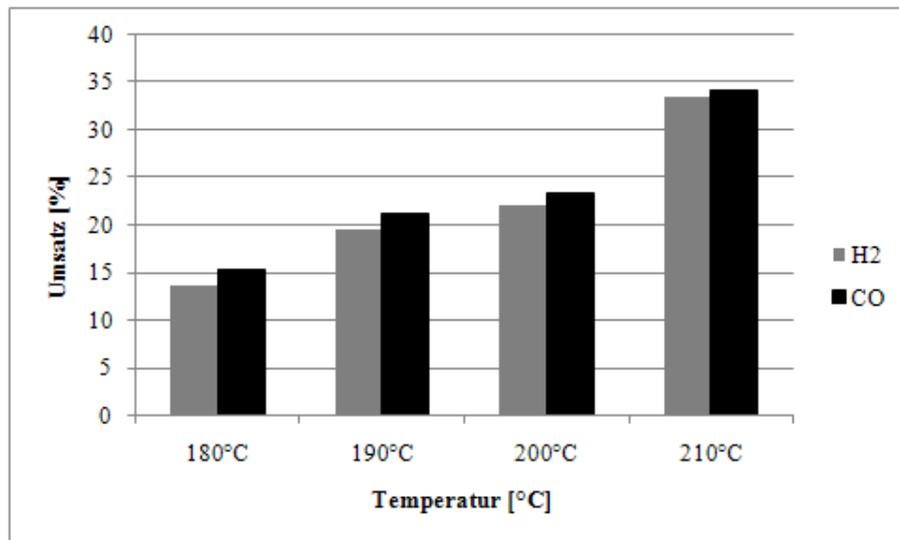


Abbildung 9.3: Vergleich der Umsätze bei verschiedenen Synthesetemperaturen mit 80g Katalysator

Vergleich der Versuche mit 40g und 80g Katalysator

Abbildung 9.4 zeigt im Vergleich die gemittelten Wasserstoffumsätze für die Versuche mit 40g und mit 80g Katalysator. Bei 170 °C liegen nur Daten für 40g Katalysator vor, für 220 °C nur mit 80g Katalysator. Es ist zu erkennen, dass der Umsatz mit 80g nicht doppelt so groß ist, aber doch deutlich höher liegt als mit 40g.

Abbildung 9.5 zeigt, dass auch der Kohlenmonoxidumsatz mit 80g Katalysator höher liegt als mit 40g Katalysator.

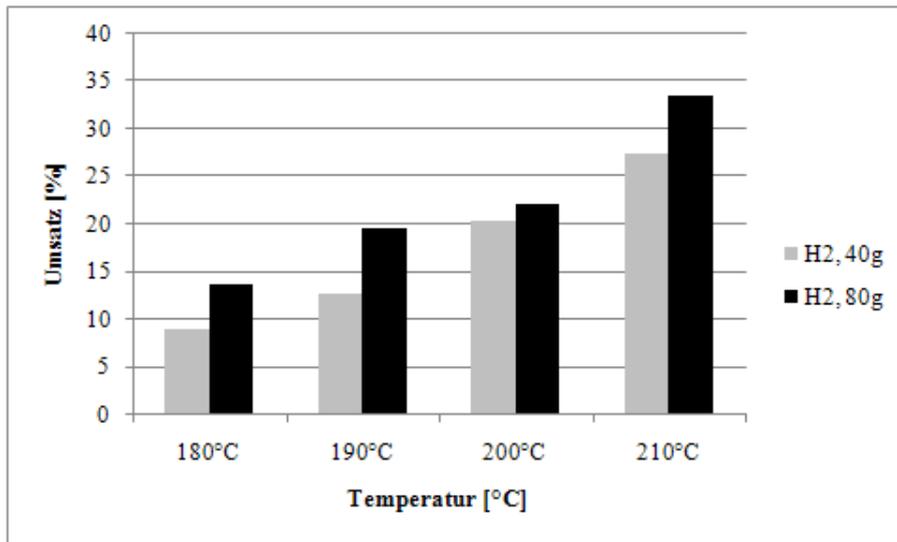


Abbildung 9.4: Vergleich der Wasserstoffumsätze mit 40g und 80g Katalysator

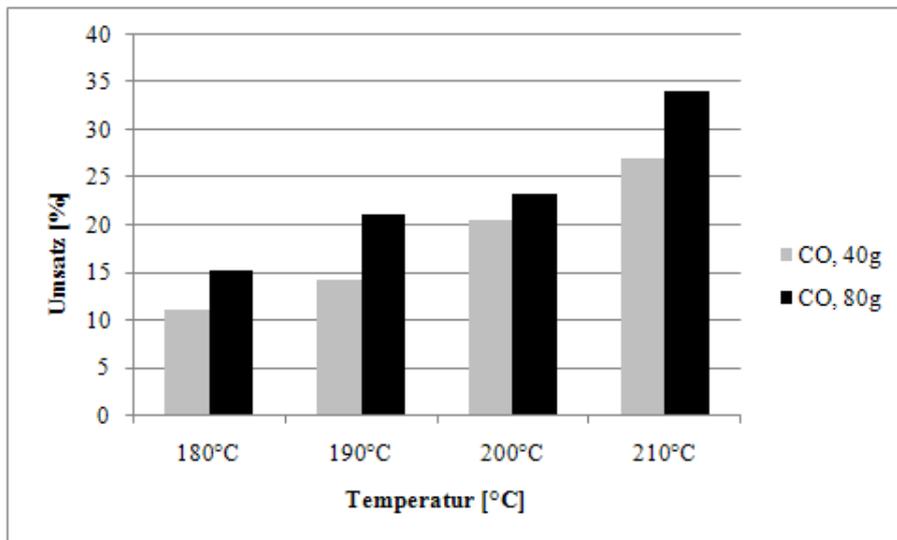


Abbildung 9.5: Vergleich der Kohlenmonoxidumsätze mit 40g und 80g Katalysator

9.3 Produktgas und gasförmige Kohlenwasserstoffe

Der Großteil des Produktgases besteht aus nicht umgesetztem Synthesegas mit einem Anteil von 95-99%. Dazu kommt ein verschwindend geringer und zum Teil vom Analysegerät nicht erfassbarer Anteil an CO₂ und Sauerstoff, der wohl aus kleinen Undichtheiten im System beigemischt wurde.

Von größerem Interesse ist der Anteil der gasförmigen Kohlenwasserstoffe im Produktgas und der Einfluss der Synthesetemperatur und der Katalysatormenge auf denselben. Abbildung 9.6 und Abbildung 9.7 zeigen, dass mit höherer Synthesetemperatur der Anteil an gasförmigen Kohlenwasserstoffen, und hier vor allem Methan, stark ansteigt.

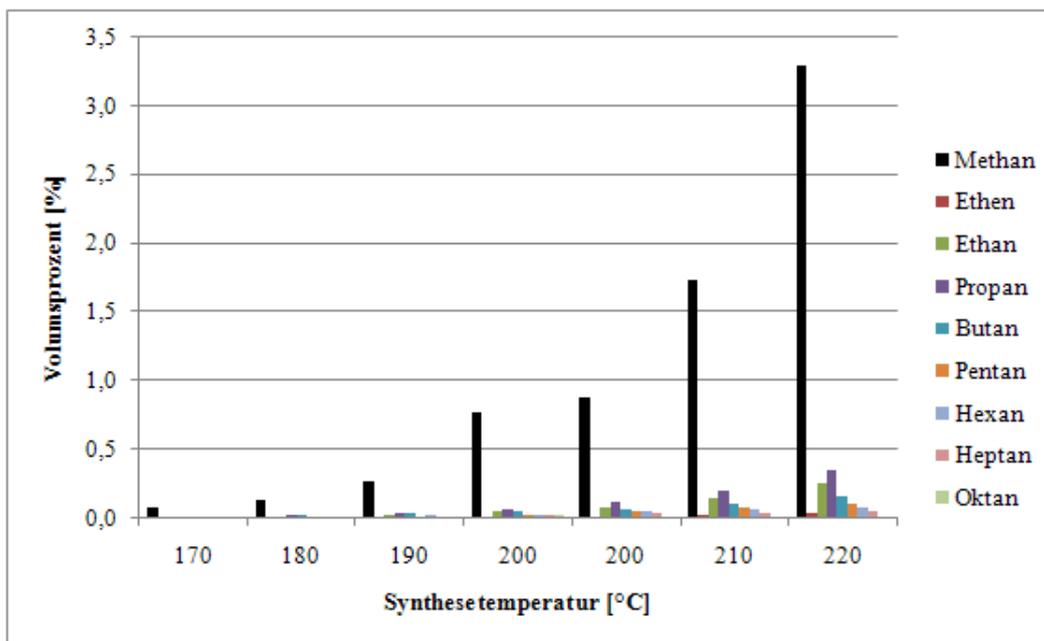


Abbildung 9.6: Versuchsreihen 1 und 2 mit 40g Katalysator, Anteil der gasförmigen Kohlenwasserstoffe im Produktgas

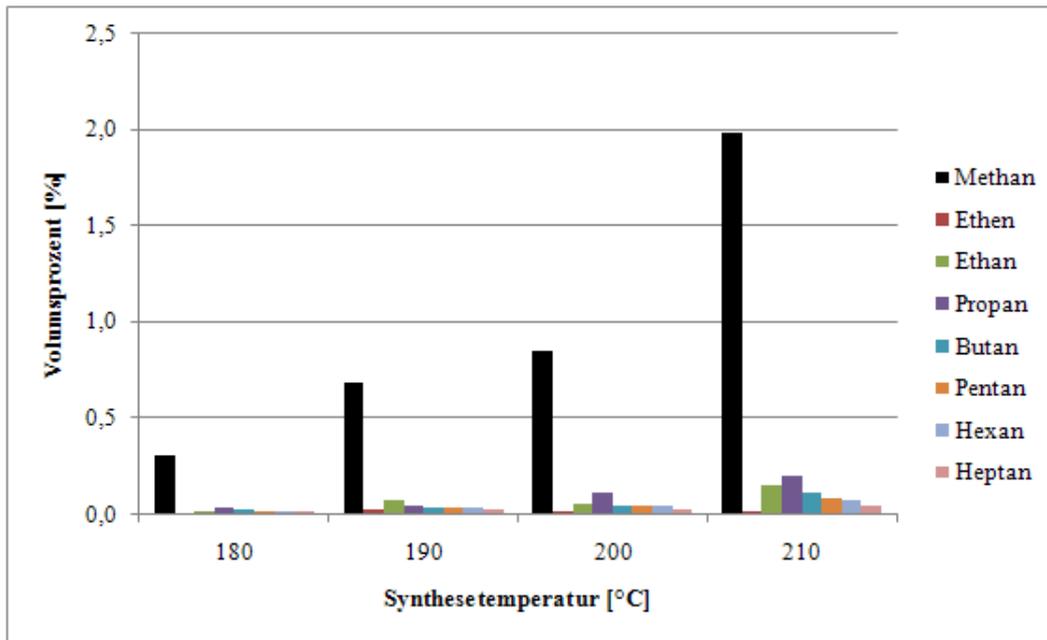


Abbildung 9.7: Versuchsreihe 3 mit 80g Katalysator, Anteil der gasförmigen Kohlenwasserstoffe im Produktgas

Abbildung 9.8 zeigt, dass mit 80g Katalysator, analog zum höheren Umsatz, auch mehr Methan produziert wird. Bei 200 °C ist dies nicht so deutlich zu erkennen, der Wert für die Versuchsreihe 3 ist nur geringfügig größer. Dies gilt auch für die anderen erfassten Kohlenwasserstoffe, der Übersichtlichkeit halber wurde der Vergleich auf Methan beschränkt.

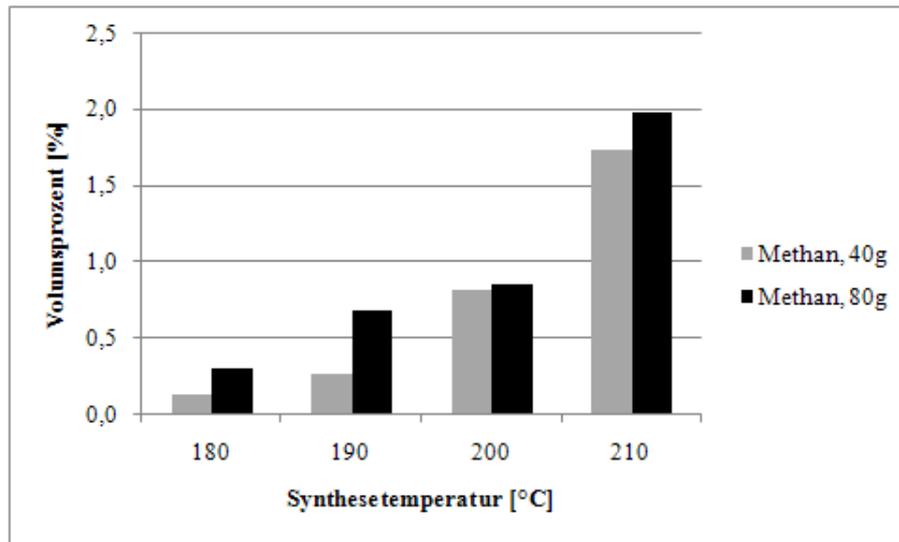


Abbildung 9.8: Vergleich der Methanproduktion mit 40g und 80g Katalysator von 180 bis 210 °C

9.4 Kondensat

9.4.1 Produktivität

In Abbildung 9.9 und 9.10 sieht man die mit Hilfe der Elementbilanz berechneten Produktivitäten des Katalysators in g/h. Es ist klar erkennbar, dass mit höherer Synthesetemperatur auch mehr Produkt gebildet wird.

In Abbildung 9.11 wird die Produktivität zwischen den mit 40g und mit 80g durchgeführten Versuchsreihen verglichen. Sie ist mit 80g Katalysator wie zu erwarten höher.

Die mit der Massenbilanz berechneten Produktmengen weichen zum Teil so weit von den tatsächlich gewogenen Mengen ab, dass darauf verzichtet wird, sie an dieser Stelle anzuführen.

Abbildung 9.12 zeigt die in Gramm Produkt pro Kilogramm Katalysator und Stunde umgerechnete Produktivität. Es ist somit ersichtlich, dass in absoluten Zahlen zwar mehr Produkt mit 80g gebildet wurde, die Produktivität aber gegen die Versuche mit 40g signifikant abnimmt.

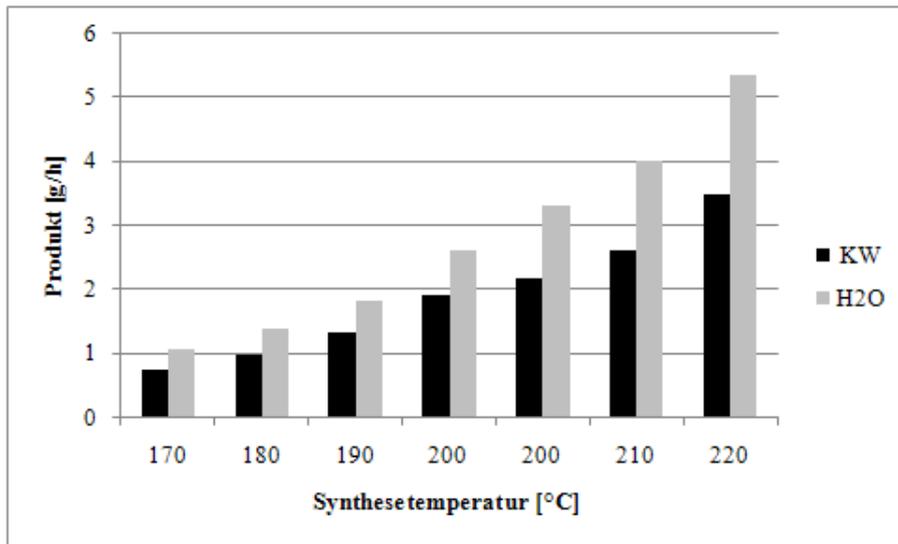


Abbildung 9.9: Produktivität des Katalysators bei den Versuchsreihen 1 und 2 mit 40g Katalysator

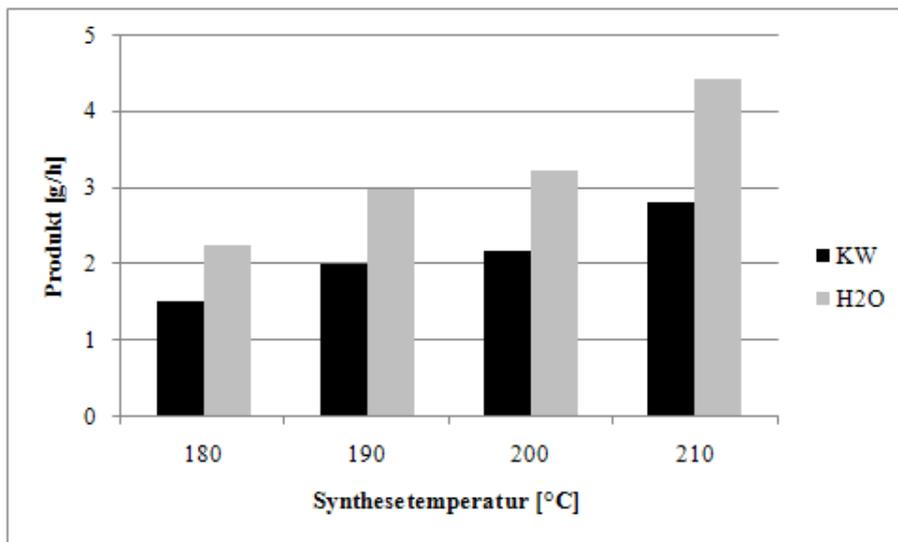


Abbildung 9.10: Produktivität des Katalysators bei der Versuchsreihe 3 mit 80g Katalysator

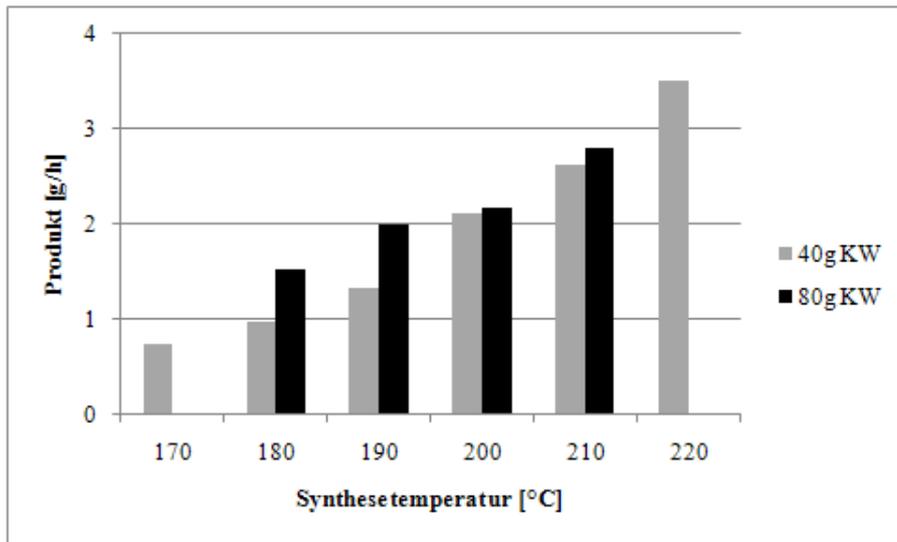


Abbildung 9.11: Vergleich der Produktivität hinsichtlich organischer Produkte

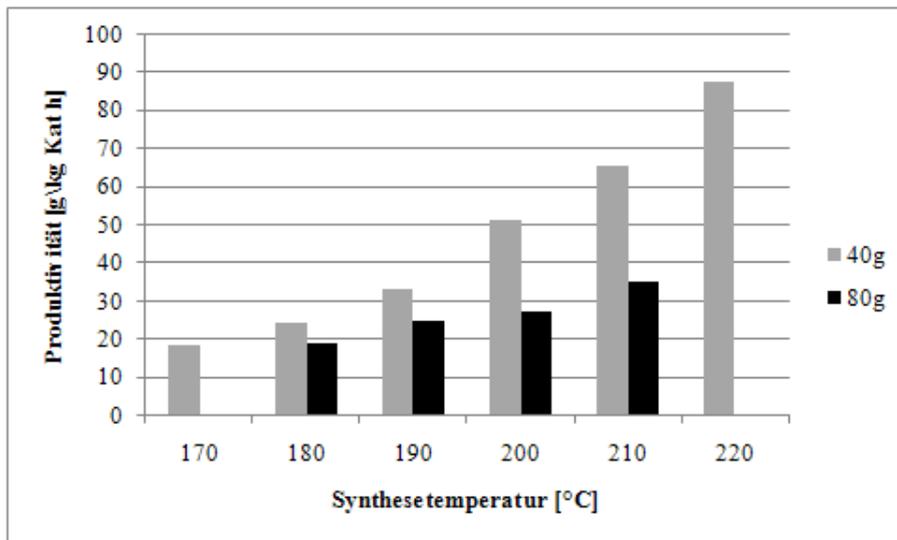


Abbildung 9.12: Auf 1kg Katalysator bezogene Produktivität des Katalysators bei den Versuchsreihen 1,2 und 3

9.4.2 Produktverteilung

In Tabelle 9.2 ist die Produktverteilung der Versuchsreihen 1,2 und 3 zu sehen.

	Temperatur	Naphta	Diesel	Rückstand
Versuchsreihe 1	180 °C	0,1	56,8	43,1
	190 °C	8,7	59,3	32
	200 °C	11,4	58,7	29,9
Versuchsreihe 2	200 °C	31,6	61,8	6,6
	210 °C	26	60,6	13,4
	220 °C	29,6	65,2	5,2
Versuchsreihe 3	180 °C	7,8	58,3	33,8
	190 °C	14,1	59	26,8
	200 °C	14,1	58	27,8
	210 °C	18,3	55,6	26,1

Tabelle 9.2: Produktverteilungen in Prozent der Versuchsreihen 1,2 und 3

In Abbildung 9.13 und 9.14 sind die Produktverteilungen der drei Versuchsreihen grafisch dargestellt. Bei Versuchsreihe 1 konnte bei 170 °C nicht genügend Produkt gewonnen werden, um eine Analyse durch simulierte Destillation durchzuführen.

Bei den Produktverteilungen ist zu erkennen, dass Diesel immer den Hauptanteil der organischen Phase stellt. Tendenziell steigt mit der Synthesetemperatur der Anteil an Naphta und damit an kürzerkettigen Kohlenwasserstoffen. Analog dazu sinkt der Anteil an längerkettigen Produkten und damit der Anteil am Rückstand. Beim Vergleich von Versuchsreihe 1 mit Versuchsreihe 2 ist zu erkennen, dass bei Versuchsreihe 2 auch bei 200 °C signifikant mehr Naphta produziert wurde als bei Versuchsreihe 1 mit 200 °C. Der Katalysator war bei Versuchsreihe 2 schon länger im Einsatz, es ist aber ohne weitergehende Untersuchung nicht möglich, den Grund für die abweichende Produktverteilung zu nennen.

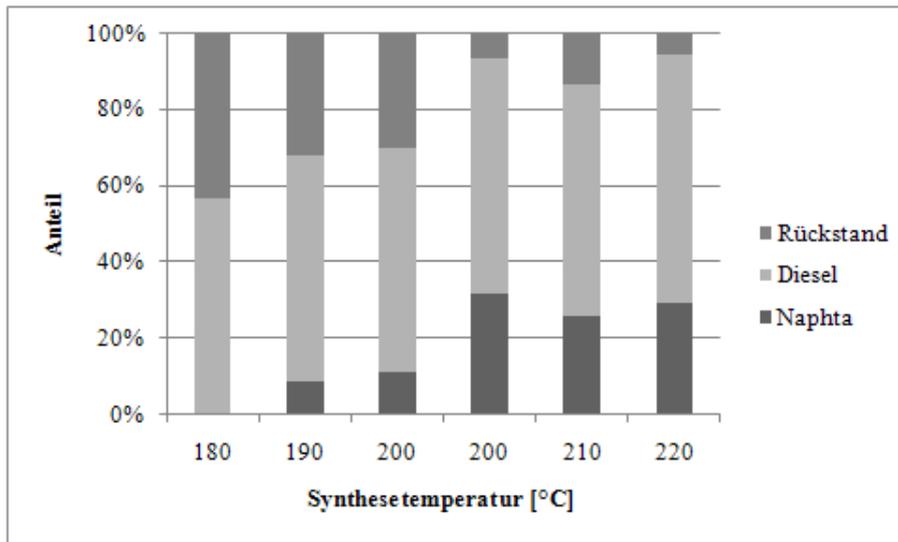


Abbildung 9.13: Produktverteilungen der Versuchsreihen 1 und 2 mit 40g Katalysator

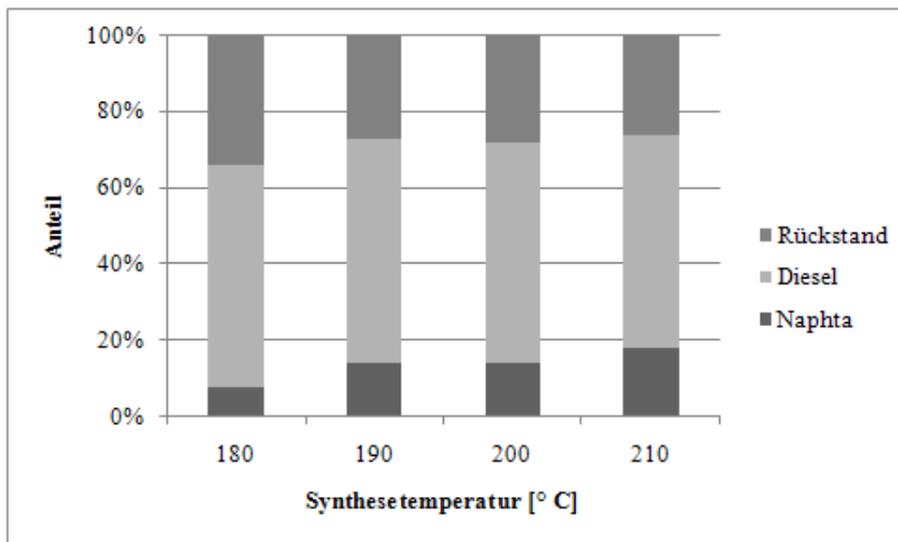


Abbildung 9.14: Produktverteilungen der Versuchsreihe 3 mit 80g Katalysator

Kapitel 10

Einfluss der Synthesegaszusammensetzung

Es wurden Versuchsreihen mit Verhältnissen von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid von 2,4:1, 1,8:1, 1,6:1 und 1,4:1 durchgeführt. Das Verhältnis von 2,1:1 wurde konstant für die Versuchsreihen 1,2 und 3 eingestellt und daher nicht noch einmal separat getestet. Pro Versuchstag wurde der Reaktor mit einer Synthesegaszusammensetzung gefahren. Wie bei den Versuchen mit Temperaturvariation wurde der Reaktor vor jedem Versuch 30 Minuten mit reinem Wasserstoff gespült und somit „gereinigt“.

10.1 Versuchsreihen und Betriebsparameter

Tabelle 10.1 erklärt die Versuchsreihen, die für die Untersuchung des Einflusses der Synthesegaszusammensetzung herangezogen wurden. Die Temperatur wurde für alle Versuche konstant bei 200 °C gehalten, und der Synthesegasvolumenstrom konstant bei 47,5 Nl/h.

Versuchsreihe	H ₂ :CO Verhältnis	Katalysatormasse
4	2,4 / 1,8 / 1,6 / 1,4	40g
5	2,4 / 1,8 / 1,6 / 1,4	80g

Tabelle 10.1: Versuchsreihen zur Ermittlung des Einflusses der Synthesegaszusammensetzung

10.2 Umsatz

10.2.1 Vergleich der Umsätze bei verschiedenen Synthesegaszusammensetzungen

Versuchsreihe 4, 40g Katalysator

Abbildung 10.1 zeigt die Umsätze der Versuchsreihe 4. Der Wasserstoffumsatz steigt kontinuierlich mit der Senkung des Synthesegasverhältnisses von 2,4 auf 1,4, der Kohlenmonoxidumsatz bleibt hingegen relativ konstant.

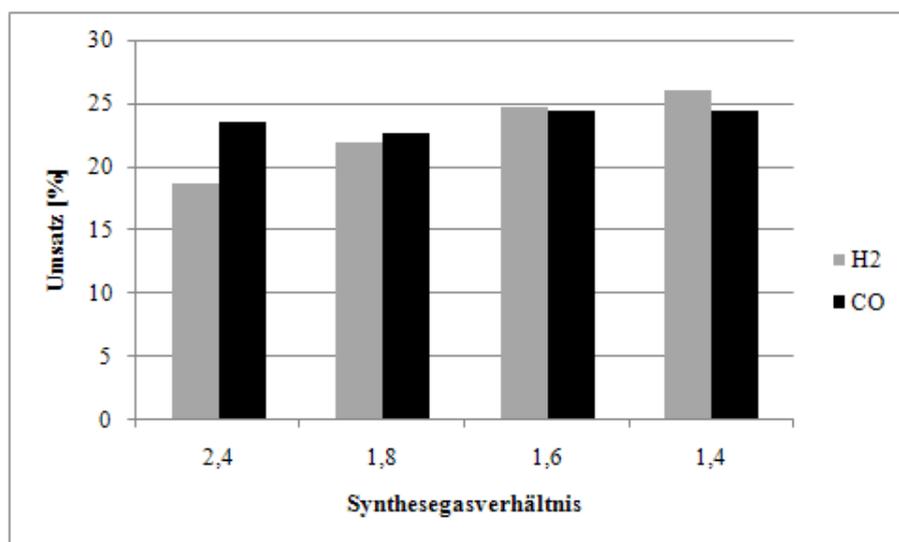


Abbildung 10.1: Vergleich der Umsätze bei verschiedenen Synthesegaszusammensetzungen mit 40g Katalysator

Versuchsreihe 5, 80g Katalysator

Auch bei Versuchsreihe 5 steigt der Wasserstoffumsatz mit sinkendem Synthesegasverhältnis. Beim Versuch mit dem Synthesegasverhältnis von 2,4 ist dieser Trend nicht gut zu erkennen, der Gesamtumsatz ist im Vergleich zu den anderen drei Versuchen signifikant höher.

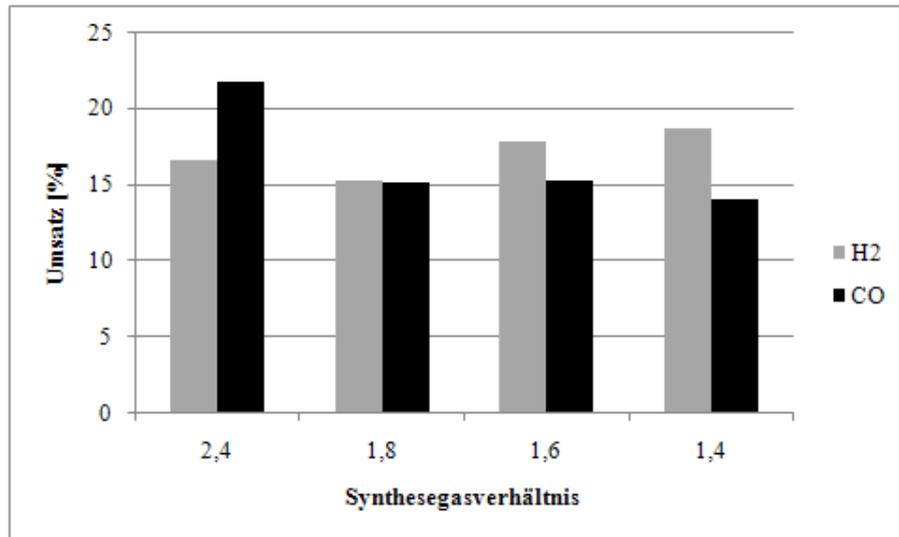


Abbildung 10.2: Vergleich der Umsätze bei verschiedenen Synthesegaszusammensetzungen mit 80g Katalysator

Vergleich der Versuche mit 40g und 80g Katalysator

Abbildung 10.3 zeigt im Vergleich die gemittelten Wasserstoffumsätze für die Versuche mit 40g und mit 80g Katalysator und Abbildung 10.4 die Kohlenmonoxidumsätze. Erstaunlicherweise konnten mit 40g durchwegs höhere Umsätze erreicht werden.

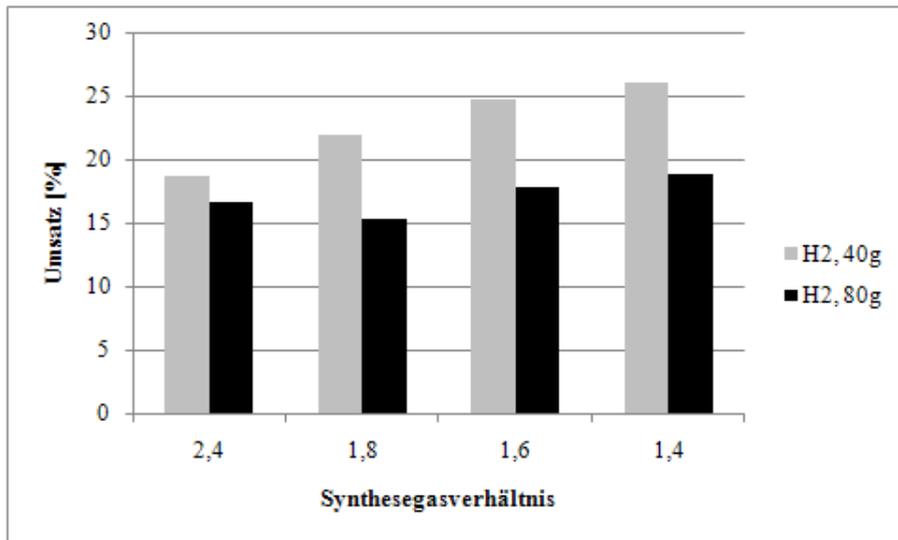


Abbildung 10.3: Vergleich der Wasserstoffumsätze mit 40g und 80g Katalysator

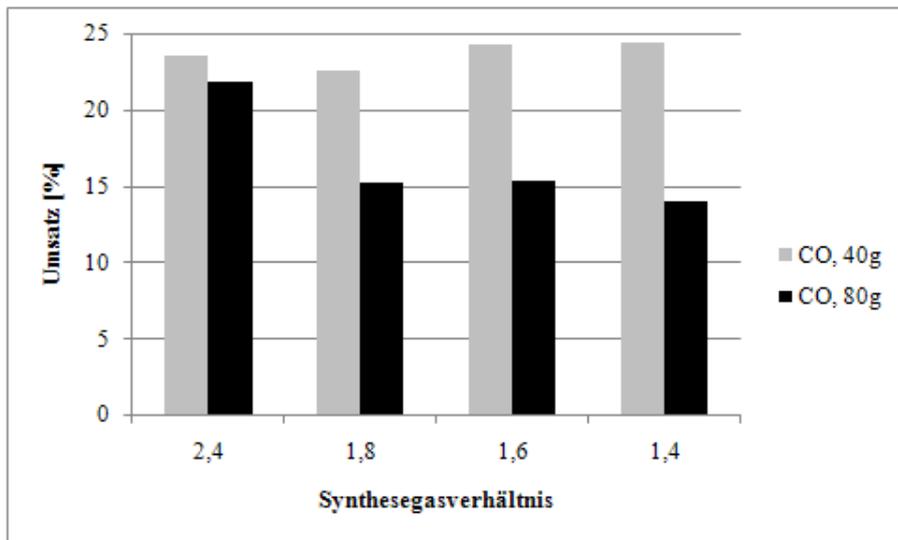


Abbildung 10.4: Vergleich der Kohlenmonoxidumsätze mit 40g und 80g Katalysator

10.3 Produktgas und gasförmige Kohlenwasserstoffe

Auch bei den Versuchsreihen 4 und 5 besteht der Hauptanteil des Produktgases aus nicht umgesetztem Synthesegas, wenig Kohlendioxid und Sauerstoff und den gasförmigen Kohlenwasserstoffen. In den Abbildungen 10.5 und 10.6 kann man erkennen, dass mit höherem Anteil an Wasserstoff im Synthesegas auch etwas mehr Methan produziert wird, was im Einklang mit der Theorie steht. Der Anteil der anderen gasförmigen Kohlenwasserstoffe ist relativ konstant.

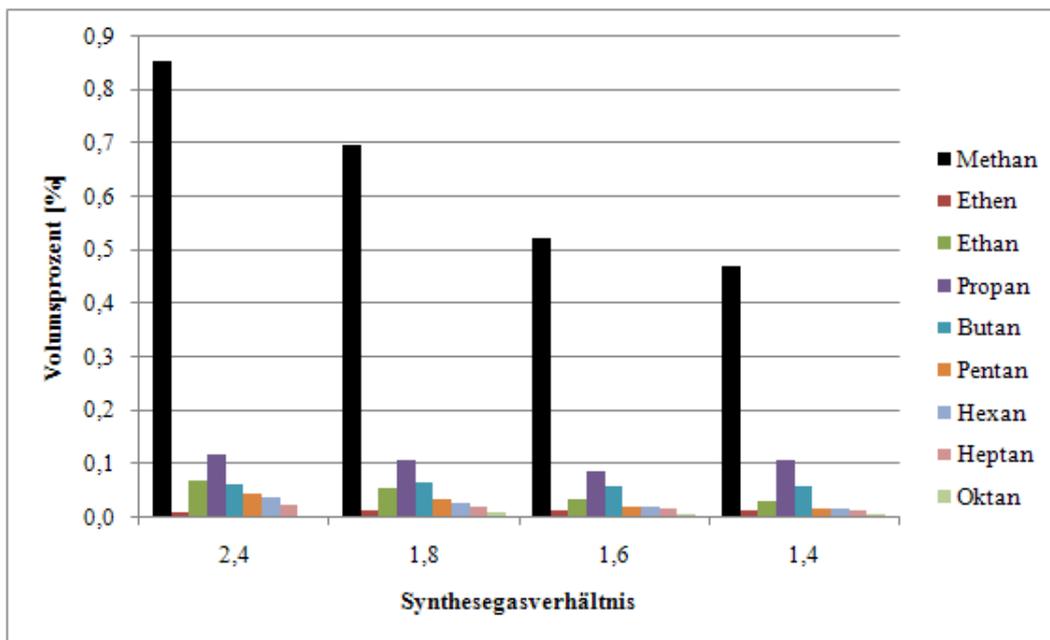


Abbildung 10.5: Versuchsreihen 4 mit 40g Katalysator, Anteil der gasförmigen Kohlenwasserstoffe im Produktgas

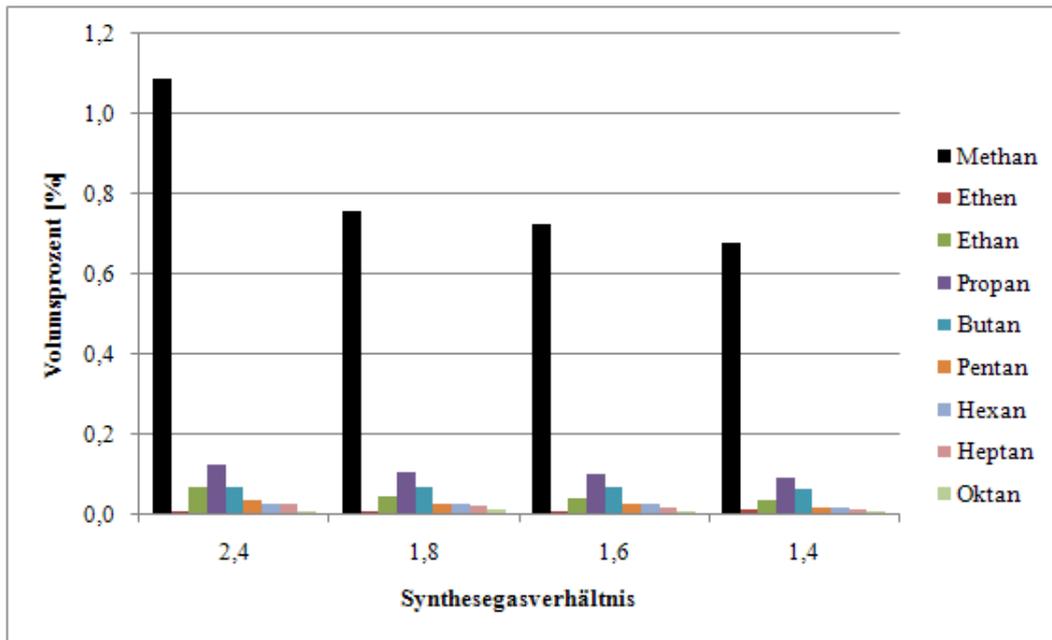


Abbildung 10.6: Versuchsreihe 5 mit 80g Katalysator, Anteil der gasförmigen Kohlenwasserstoffe im Produktgas

Die Methanproduktion mit 80g Katalysator ist durchwegs höher als mit 40g, was im Gegensatz zu den erzielten Umsätzen steht.

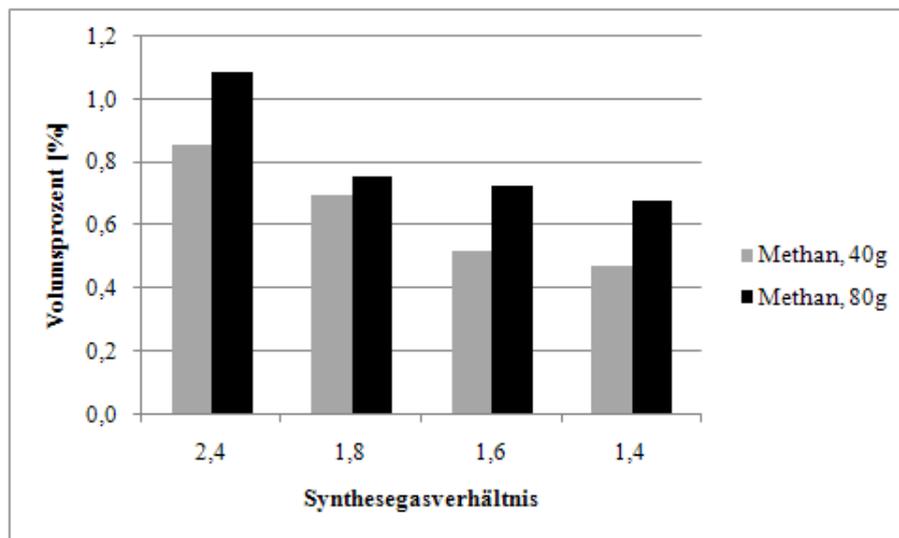


Abbildung 10.7: Vergleich der Methanproduktion mit 40g und 80g Katalysator

10.4 Kondensat

10.4.1 Produktivität

In Abbildung 10.8 und 10.9 sieht man die mit Hilfe der Elementbilanz berechneten Produktivitäten des Katalysators. Bei der Versuchsreihe 4 scheint die Produktivität mit sinkendem Synthesegasverhältnis etwas zu steigen, bei Versuchsreihe 5 ist die Produktivität konstanter.

In Abbildung 10.10 wird die Produktivität zwischen den mit 40g und mit 80g durchgeführten Versuchsreihen verglichen. Sie ist mit 40g Katalysator höher als mit 80g, was nicht den Erwartungen entspricht, da auch bei den Versuchsreihen 1 bis 3 mit 80g höhere Produktivitäten erzielt wurden.

Die mit der Massenbilanz berechneten Produktmengen weichen zum Teil so weit von den tatsächlich gewogenen Mengen ab, dass darauf verzichtet wird, sie an dieser Stelle anzuführen.

In Abbildung 10.11 sieht man die auf 1kg Katalysator bezogene Produktivität. Wie bei den Versuchen mit Temperaturvariation steigt die Produktivität nicht mit Steigerung der Katalysatormasse.

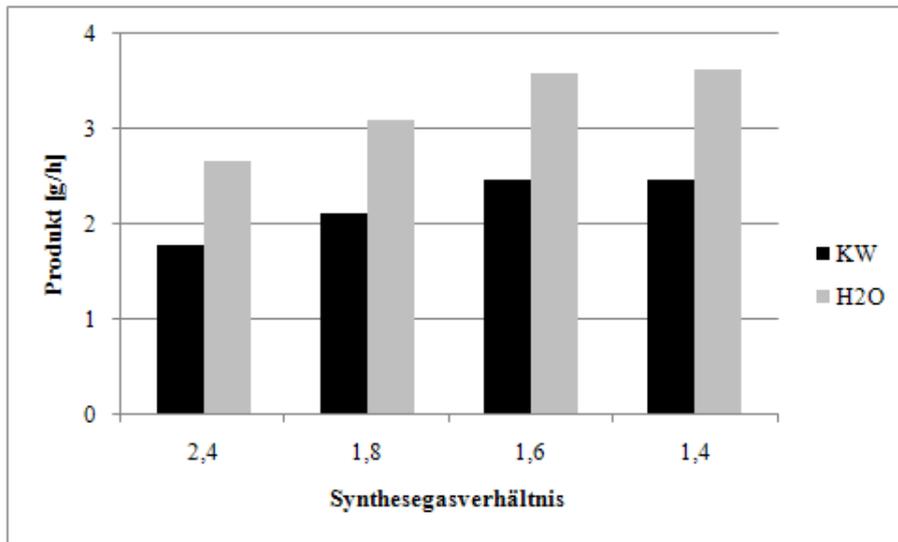


Abbildung 10.8: Produktivität des Katalysators bei der Versuchsreihen 4 mit 40g Katalysator

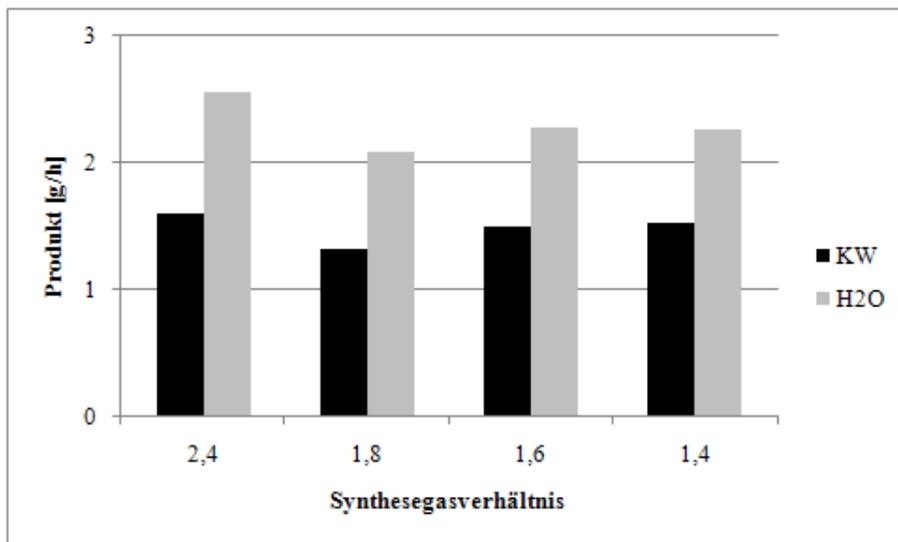


Abbildung 10.9: Produktivität des Katalysators bei der Versuchsreihe 5 mit 80g Katalysator

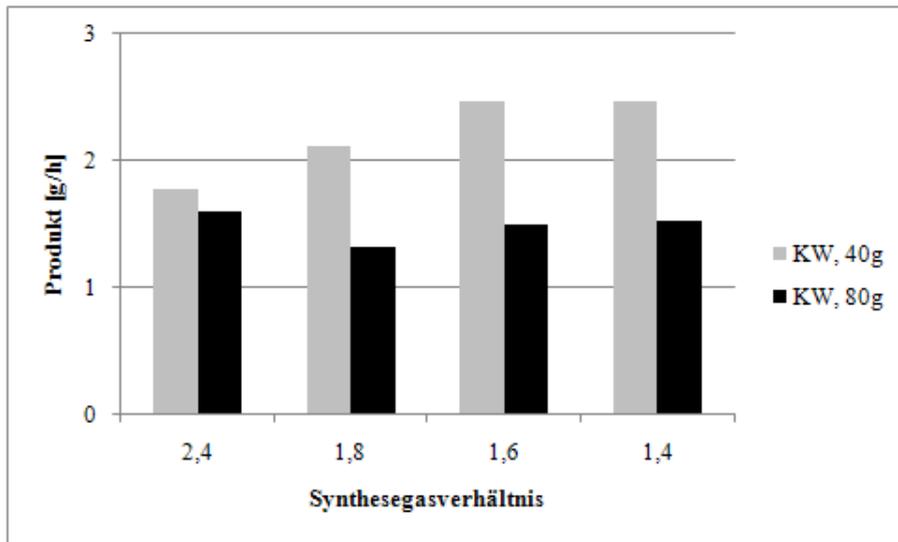


Abbildung 10.10: Vergleich der Produktivität hinsichtlich organischer Produkte

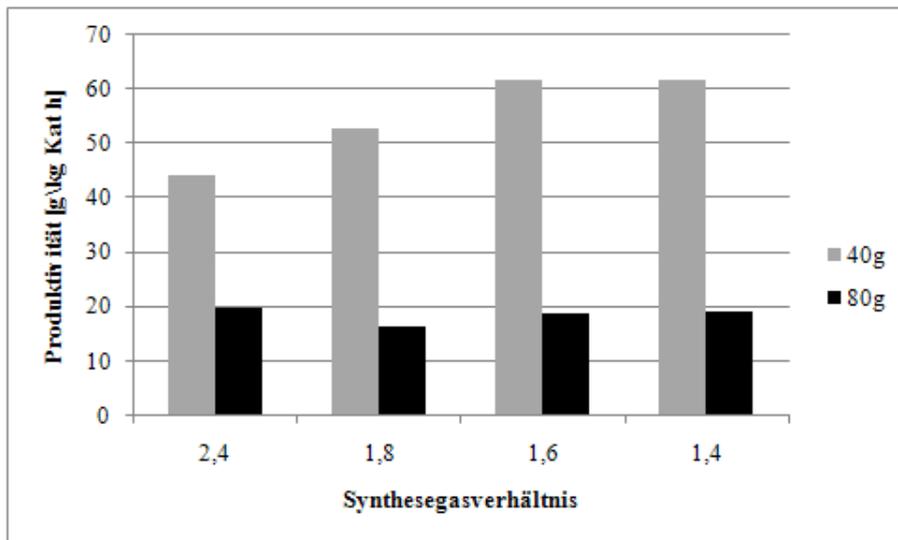


Abbildung 10.11: Auf 1kg umgerechnete Produktivität des Katalysators bei den Versuchsreihen 4 und 5

10.4.2 Produktverteilung

In Tabelle 10.2 ist die Produktverteilung der Versuchsreihen 4 und 5 zu sehen.

	H ₂ :CO	Naphta	Diesel	Rückstand
Versuchsreihe 4	1,4	9,5	57,2	33,3
	1,6	14,3	70,1	15,6
	1,8	15,2	65,4	19,4
	2,4	13,5	66,6	19,9
Versuchsreihe 5	1,4	13,3	57,9	28,2
	1,6	13,4	56,8	29,8
	1,8	13,7	58,5	27,8
	2,4	16	59,8	24,2

Tabelle 10.2: Produktverteilungen in Prozent der Versuchsreihen 4 und 5

In Abbildung 10.12 und 10.13 sind die Produktverteilungen der zwei Versuchsreihen grafisch dargestellt. Bei allen Versuchen ist Diesel der Hauptbestandteil der organischen Phase. Bei beiden Versuchen mit dem Synthesegasverhältnis von 1,4 scheint ein Trend zu erkennen zu sein, dass besonders wenig kurzkettige und daher wasserstoffreiche Kohlenwasserstoffe erzeugt werden und dass länger-kettige Kohlenwasserstoffe bevorzugt werden, eine sichere Aussage kann aber nicht getroffen werden.

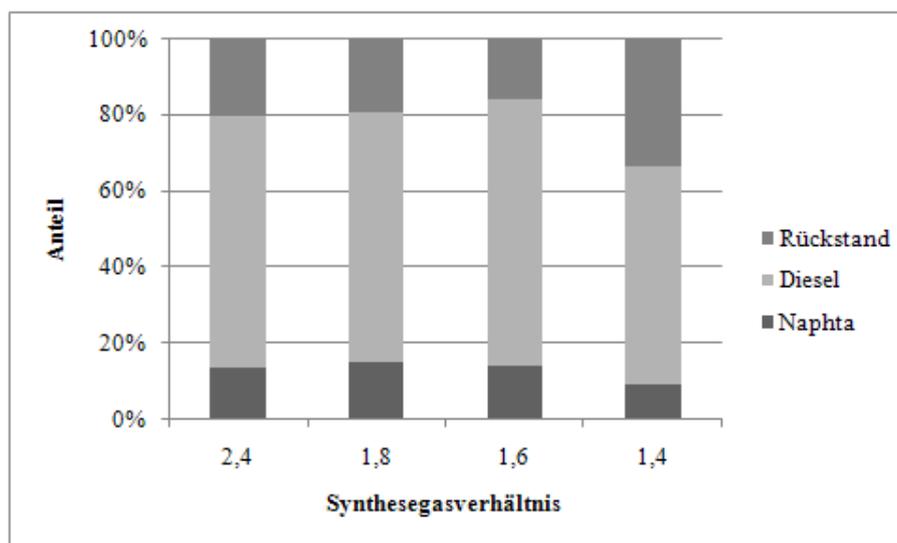


Abbildung 10.12: Produktverteilungen der Versuchsreihe 4 mit 40g Katalysator

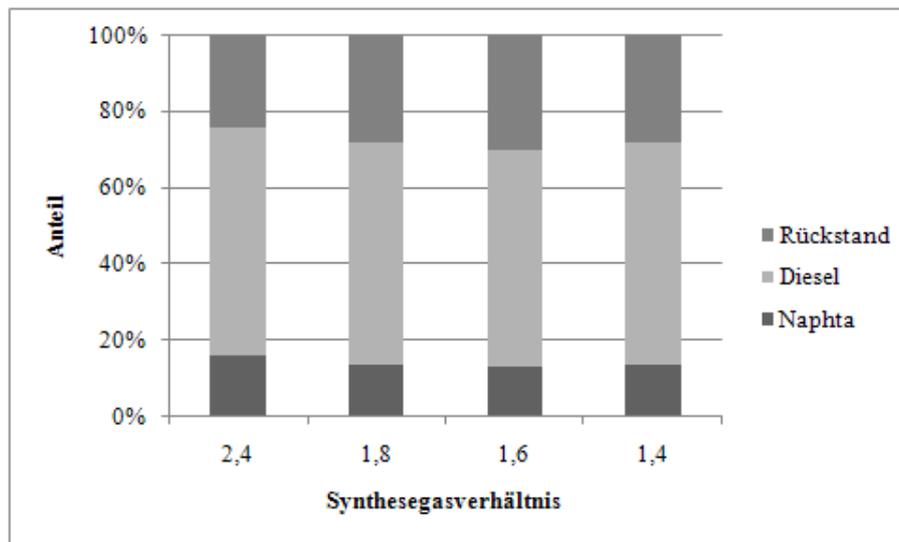


Abbildung 10.13: Produktverteilungen der Versuchsreihe 5 mit 80g Katalysator

Kapitel 11

Einfluss der Zumischung von Spurengasen

Bei den Versuchsreihen 6 und 7 wurde der Einfluss der Beimengung der Gase Methan, Kohlendioxid und Stickstoff in geringen Mengen untersucht. Die zugemischten Mengen an Spurengas betragen 0,9, 1,8 und 3,6 l/h, bei Versuchsreihe 6 wurde im Falle von Methan und Stickstoff auch eine Beimengung von 2,7 l/h untersucht. Bei Methan und Kohlendioxid wurde der Synthesegasvolumenstrom konstant bei 47,5 l/h und das Synthesegasverhältnis konstant bei 2,1:1 gehalten. Der Gesamtvolumenstrom wurde also mit jedem Versuch um den Betrag des zugemischten Spurengases größer.

Im Falle von Stickstoff wurde der Gesamtvolumenstrom konstant bei 47,5 l/h gehalten; der Anteil von Stickstoff wurde davon abgezogen, und der so erhaltene Betrag wiederum in einem Verhältnis von 2,1:1 aufgeteilt.

Die Synthesetemperatur betrug für alle Versuche 200 °C. Pro Versuchstag wurde der Einfluss eines einzelnen Spurengases in den oben angegebenen Mengen untersucht. Das Kondensat wurde am Ende eines Versuchstages gesammelt und untersucht. Wie bei den anderen Versuchsreihen wurde der Reaktor vor jedem Versuchstag 30 Minuten mit reinem Wasserstoff gespült.

11.1 Versuchsreihen und Betriebsparameter

Tabelle 11.1 zeigt die Versuchsreihen, die für die Untersuchung des Einflusses der Spurengaszumischung herangezogen wurden.

Versuchsreihe	Spurengas	Menge [Nl/h]	Katalysatormasse
6	CH ₄	0, 0,9, 1,8, 2,7, 3,6	40g
	CO ₂	0, 0,9, 1,8, 3,6	40g
	N ₂	0, 0,9, 1,8, 2,7, 3,6	40g
7	CH ₄	0, 0,9, 1,8, 3,6	80g
	CO ₂	0, 0,9, 1,8, 3,6	80g
	N ₂	0, 0,9, 1,8, 3,6	80g

Tabelle 11.1: Versuchsreihen zur Ermittlung des Einflusses der Spurengaszumischung

11.2 Umsatz

11.2.1 Vergleich der Umsätze bei verschiedenen Spurengaszumischungen

Versuchsreihe 6, 40g Katalysator

Die Abbildungen 11.1, 11.2 und 11.3 zeigen die Umsätze der Versuchsreihe 6. Bei Zumischung von Methan kann eine ganz leichte, bei Kohlendioxid eine etwas stärkere Abnahme des Umsatzes beobachtet werden. Diese Abnahme liegt im Bereich der üblichen über die Versuchszeit beobachtbare Abnahme des Umsatzes und kann nicht auf einen Einfluss des Spurengases zurückgeführt werden. Bei Zumischung von Stickstoff kann diese Abnahme nur bei den ersten drei Werten beobachtet werden, danach steigt der Umsatz wieder leicht an. Dieses Verhalten ist zwar unüblich, aber die Schwankung des Umsatzes ist trotzdem immer noch gering und liegt im normalen Bereich.

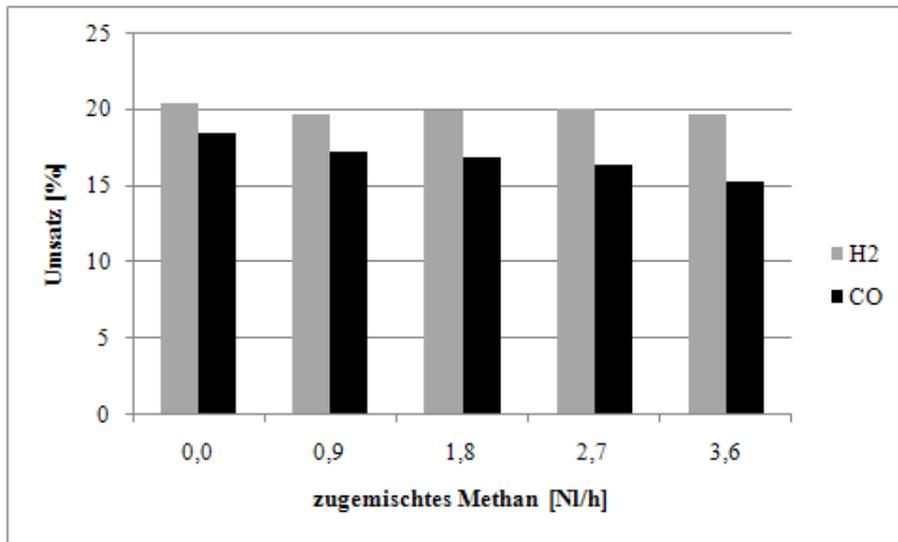


Abbildung 11.1: Erzielte Umsätze bei Zumischung von Methan, Versuchsreihe 6 mit 40g Katalysator

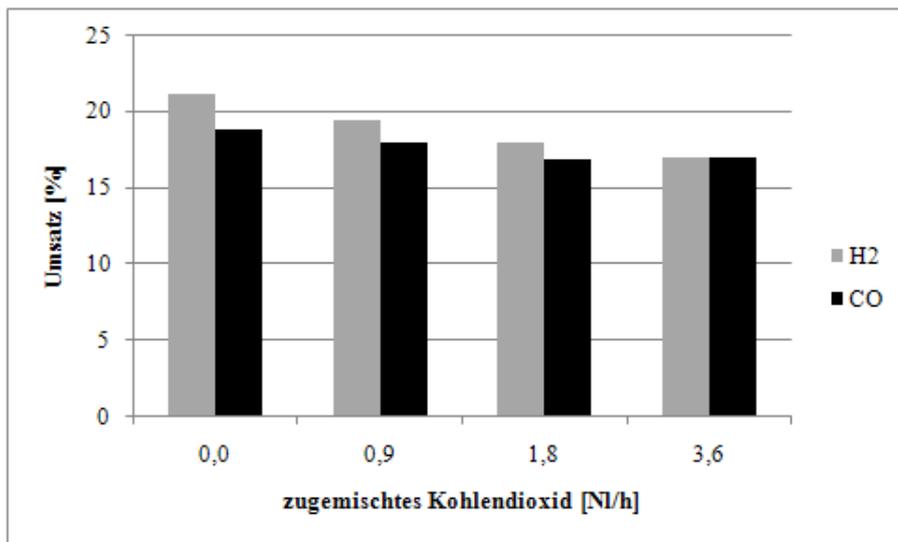


Abbildung 11.2: Erzielte Umsätze bei Zumischung von Kohlendioxid, Versuchsreihe 6 mit 40g Katalysator

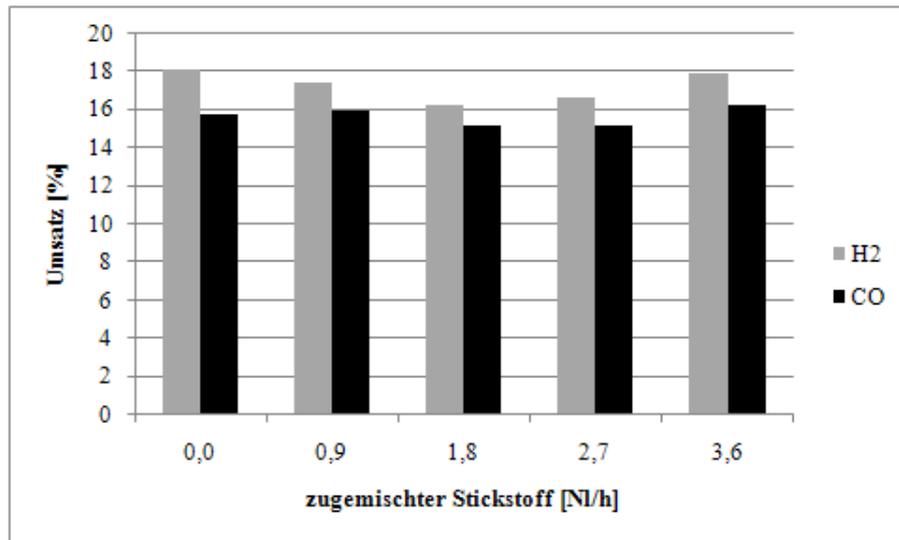


Abbildung 11.3: Erzielte Umsätze bei Zumischung von Stickstoff, Versuchsreihe 6 mit 40g Katalysator

Versuchsreihe 7, 80g Katalysator

Die Abbildungen 11.4, 11.5 und 11.6 zeigen die Umsätze der Versuchsreihe 7 mit 80g Katalysator. Im Gegensatz zur Versuchsreihe 6 sind hier meistens die Kohlenmonoxidumsätze eine Spur höher als die Wasserstoffumsätze. Dies kann nicht auf die zugesetzten Spurengase zurückgeführt werden, sondern auf ein prinzipiell anderes Verhalten des Katalysators, welches im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht zu erklären ist. Eine durchschnittlich leichte Abnahme der Umsätze mit der Versuchszeit bestätigt wiederum die Ergebnisse der anderen Versuchsreihen.

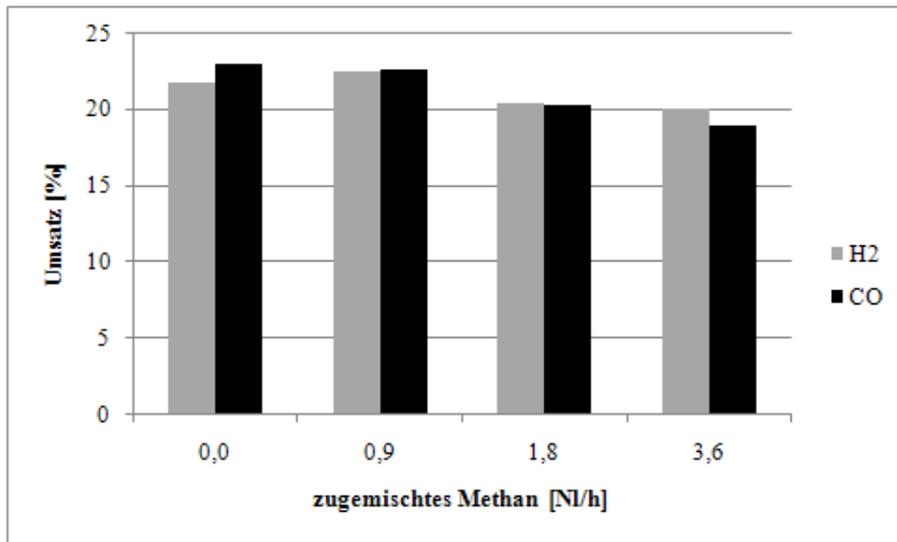


Abbildung 11.4: Erzielte Umsätze bei Zumischung von Methan, Versuchsreihe 7 mit 80g Katalysator

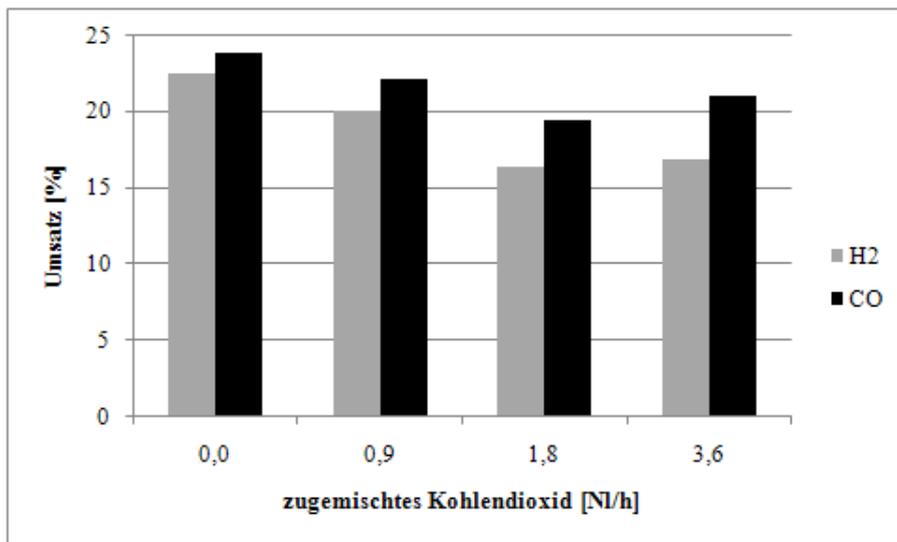


Abbildung 11.5: Erzielte Umsätze bei Zumischung von Kohlendioxid, Versuchsreihe 7 mit 80g Katalysator

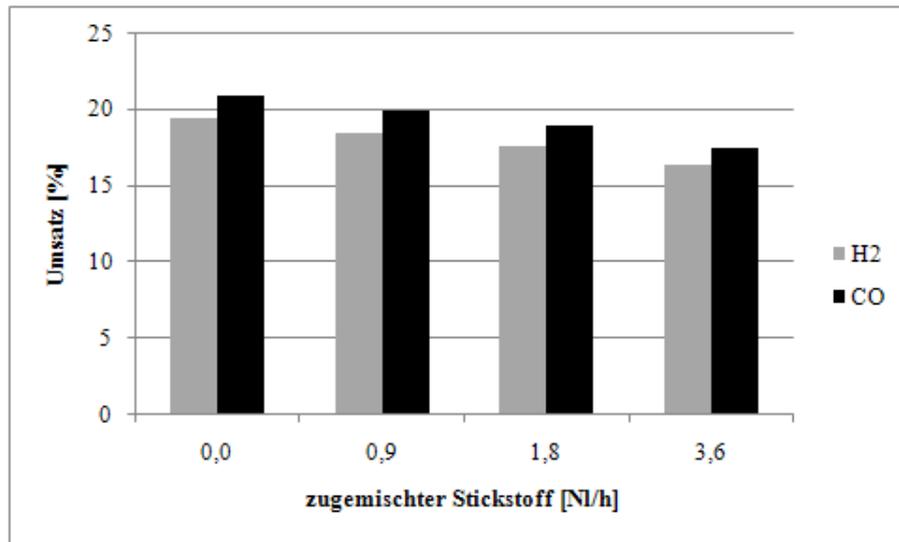


Abbildung 11.6: Erzielte Umsätze bei Zumischung von Stickstoff, Versuchsreihe 7 mit 80g Katalysator

11.3 Produktgas und gasförmige Kohlenwasserstoffe

Die Zusammensetzung des Produktgases ist analog zu derjenigen der anderen Versuchsreihen. Nur die Konzentrationen der zugemischten Gase steigen verständlicherweise in dem Ausmaß an, wie sie zugemischt werden. In Abbildung 11.7 sind die gasförmigen Kohlenwasserstoffe der Versuchsreihe 7 zu sehen. Aufgrund eines Messfehlers liegen für die Versuchsreihe 6 zu wenige Daten für einen Vergleich vor. Bei den Versuchen mit Zumischung von Methan wurde auf eine Darstellung desselben verzichtet, da sonst der Maßstab zu groß und ein Vergleich der anderen Kohlenwasserstoffe nicht gut zu erkennen wäre. Der Anteil an Oktan wurde in dieser Messung nicht berücksichtigt.

Man kann erkennen, dass sich die Zusammensetzung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe nicht ändert (mit Ausnahme von Methan), wenn man ein Spurengas zumischt. Lediglich die Konzentration sinkt ein wenig, da das Spurengas als Verdünnungsmittel wirkt, ohne jedoch in den Bildungsmechanismus einzugreifen.

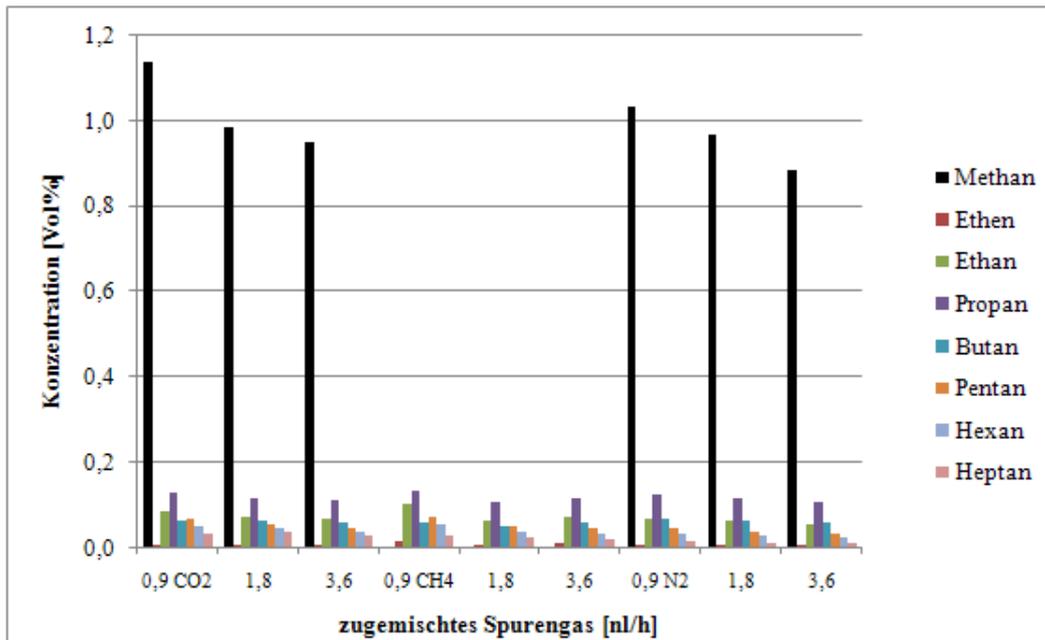


Abbildung 11.7: Versuchsreihen 7 mit 80g Katalysator, Anteil der gasförmigen Kohlenwasserstoffe im Produktgas

11.4 Kondensat

11.4.1 Produktverteilung

Tabelle 11.2 enthält die Produktverteilung der Versuchsreihen 6 und 7.

	Spurengas	Naphta	Diesel	Rückstand
Versuchsreihe 6	CH ₄	18,3	69,5	12,2
	CO ₂	23,5	63,3	13,3
	N ₂	18,7	65,2	16,1
Versuchsreihe 7	CH ₄	20,5	63,7	15,8
	CO ₂	19	62	19
	N ₂	16	63,4	20,6

Tabelle 11.2: Produktverteilungen in Prozent der Versuchsreihen 6 und 7

In Abbildung 11.8 und 11.9 sind die Produktverteilungen grafisch dargestellt. Es sind keine auf die Beimengung von Spurengasen zurückzuführende Änderungen der Produktverteilung zu erkennen. Wiederum ist Diesel immer der Hauptbestandteil.

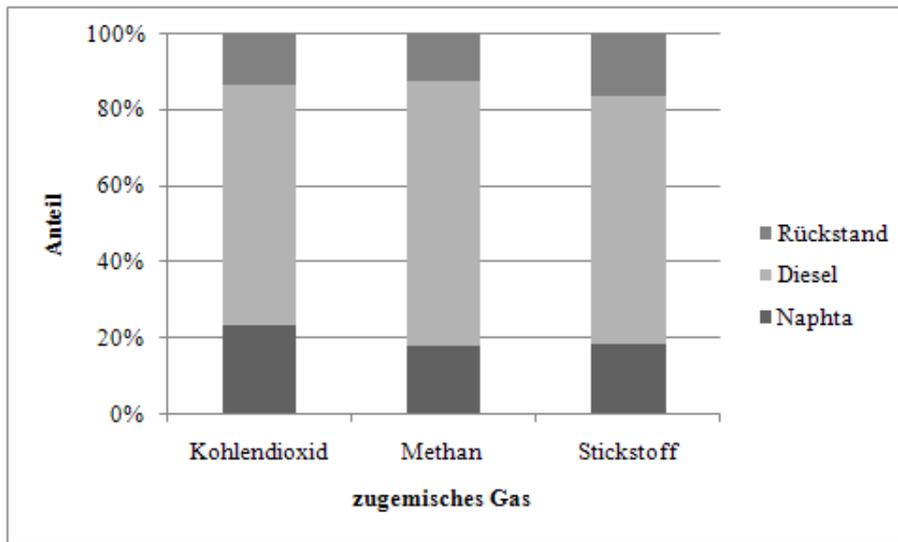


Abbildung 11.8: Produktverteilungen der Versuchsreihe 6 mit 40g Katalysator

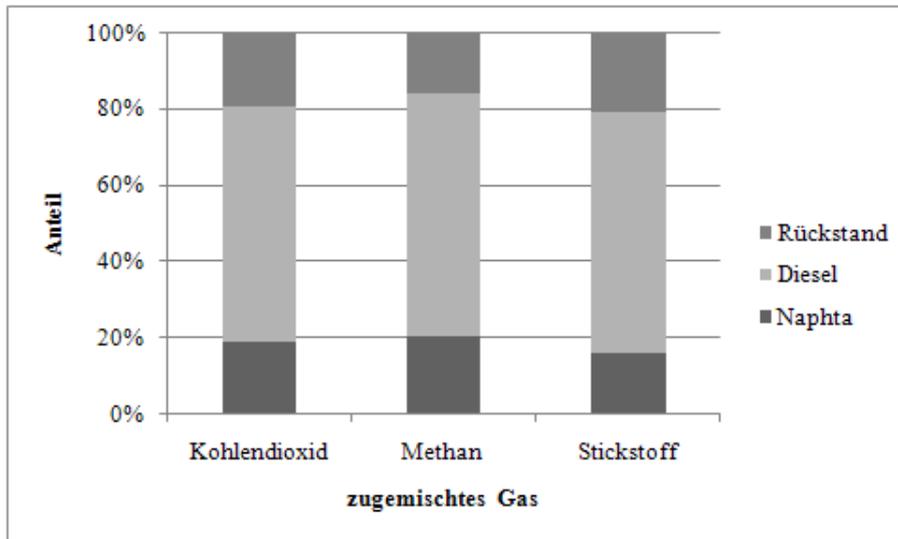


Abbildung 11.9: Produktverteilungen der Versuchsreihe 7 mit 80g Katalysator

Kapitel 12

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Fischer-Tropsch-Normaldrucksynthese erfolgreich an einer bestehenden Anlage im Labormaßstab durchgeführt. Obwohl die Synthese unter Druck Stand der Technik ist, ist es sinnvoll, diese auch unter atmosphärischen Bedingungen erneut zu erforschen, weil sie so als Folgeschritt einer Biomassevergasung die aufwändige und teure Verfahrensstufe der Gaskompression umgehen kann.

Von Franz Fischer und Hans Tropsch vor gut 80 Jahren entdeckt, sind auch heute noch die genauen Reaktionsmechanismen dieser heterogen katalysierten Reaktion, bei der aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff Kohlenwasserstoffe aller Art, unter anderem Diesel und Benzin, hergestellt werden, nicht restlos geklärt. Die Forschungstätigkeit wurde jedoch trotz der Verfügbarkeit billigen Erdöls nie ganz eingestellt, und es existieren gute Modelle, die das Verhalten der zwei hauptsächlich eingesetzten Katalysatoren auf Kobalt- und Eisenbasis gut beschreiben können.

Die Versuche können in drei größere Bereiche eingeteilt werden. Zum einen wurde der Einfluss der Synthesetemperatur von 170 bis 220 °C in 10 °C-Schritten untersucht. Die zweite Serie befasste sich mit dem Einfluss der Synthesegaszusammensetzung. Es wurden Wasserstoff:Kohlenmonoxid - Verhältnisse von 2,4:1, 1,8:1, 1,6:1 und 1,4:1 bei einer konstanten Synthesetemperatur von 200 °C getestet. Das Synthesegasverhältnis von 2,1:1 wurde bei der Untersuchung des Temperatureinflusses konstant gehalten und musste nicht mehr separat betrachtet werden. Die letzte Versuchsreihe diente zur Erkundung des Einflusses von Beimischungen der Gase Methan, Kohlendioxid und Stickstoff in geringen Mengen. Diese kommen auch in Synthesegas, wie es aus einer Biomassevergasung gewonnen wird, als „Verunreinigung“ vor und können schwer vollständig entfernt werden. Alle Versuche wurden einmal mit 40g und einmal mit 80g Kobalt-Ruthenium-Katalysator durchgeführt.

Bei den Versuchen mit Temperaturvariation war das Ergebnis ein mit der Synthesetemperatur steigender Umsatz sowohl von Kohlenmonoxid als auch von Wasserstoff. Für die Versuche mit 40g Katalysator gilt, daß der Kohlenmonoxidumsatz bis 200 °C größer als der Wasserstoffumsatz ist. Der Wasserstoffumsatz steigt jedoch mit steigender Temperatur relativ zu diesem an und ist ab 200 °C größer als der Kohlenmonoxidumsatz. Bei den Versuchen mit 80g Katalysator geht der Wasserstoffumsatz nie über den Kohlenmonoxidumsatz hinaus, aber auch hier nähert er sich mit steigender Temperatur dem Kohlenmonoxidumsatz an.

Dieser Trend deutet darauf hin, dass mit höherer Synthesetemperatur kürzerkettige Kohlenwasserstoffe gebildet werden, was auch tatsächlich nachgewiesen werden konnte. Im Produktgas, das bei allen Versuchen hauptsächlich aus nicht umgesetztem Synthesegas bestand, steigt mit der Synthesetemperatur der Anteil vor allem an Methan, aber auch an den anderen in der Gasphase nachweisbaren Kohlenwasserstoffen bis Oktan. Bei der Analyse der flüssigen organischen Phase konnte zwar ein gewisser Trend zu kürzerkettigen Produkten beobachtet werden, jedoch müsste dieser mit weiteren Untersuchungen belegt werden. Das Hauptprodukt bei allen Versuchen ist stets Diesel mit einem durchschnittlichen Anteil von etwa 60 %.

Ebenso wie der Umsatz steigt auch die Produktivität des Katalysators mit der Temperatur an. Die Bandbreite bewegt sich von 18,6 bis 87,7g organisches Produkt pro kg Katalysator und Stunde. Interessanterweise konnten mit 40g Katalysator bessere Ergebnisse als mit 80g erzielt werden. Es wird zwar mit 80g Katalysator absolut mehr Produkt erzeugt, jedoch ist die Produktivität erheblich geringer.

Bei den Versuchsreihen mit Variation der Synthesegaszusammensetzung kann kein Einfluss auf den Kohlenmonoxidumsatz erkannt werden. Er liegt bei der Versuchsreihe mit 40g bei etwa 23%, bei der Versuchsreihe mit 80g nur bei 15%, bis auf den Wert beim Verhältnis von 2,4:1, der bei etwa 22% liegt. Der Grund für diesen „Ausreißer“ ist schwer auszumachen. Der Wasserstoffumsatz nimmt hingegen mit steigendem Synthesegasverhältnis bei allen Versuchen ab, gleichzeitig steigt die Methanproduktion, nicht jedoch die Produktion der anderen gasförmigen Kohlenwasserstoffe. Dies ist ein Indiz dafür, dass die Methanproduktion einem eigenen Mechanismus unterliegt.

Bei den flüssigen organischen Produkten macht erneut Diesel den Hauptanteil mit durchschnittlich 60% aus. Ein eindeutiger Einfluss des Synthesegasverhältnisses auf die Produktverteilung kann in diesem Fall nicht festgestellt werden. Die Produktivität ist analog zu den Versuchen mit Temperaturvariation mit 40g Katalysator größer. Dass der Katalysator bei den Versuchen mit 80g Katalysator eine geringere Produktivität aufweist, kann auf ein prinzipiell

anderes Verhalten hinweisen, beispielsweise durch einen zu geringen Reduktionsgrad. Dies sollte aber eigentlich auszuschließen sein, da die Befüllung und Reduktion genauso durchgeführt wurden wie bei den Versuchen mit 40g Katalysator. Eine weitere Möglichkeit ist, dass eine optimale „Konzentration“ des Katalysators existiert.

Bei der Zumischung der Gase Methan, Kohlendioxid und Stickstoff konnte weder ein Einfluss auf den Umsatz noch auf die Produktverteilung ausgemacht werden, die sich alle im „normalen“ Bereich bewegen. Es wurden Mengen von 0,9, 1,8, 2,7 und 3,6 Nl/h dem Synthesegasstrom von 47,5 Nl/h zugemischt. Das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid des Synthesegasstromes betrug dabei konstant 2,1:1. Die Berechnung der Produktivität war aufgrund zu weniger Daten pro Versuch und aufgrund der Verfälschung des Ergebnisses durch die vom Analysengerät registrierten Spurengase Methan und Kohlendioxid nicht möglich.

Vor allem die Produktverteilung zeigt, dass die Fischer-Tropsch-Synthese unter Normaldruck gut geeignet ist, um Diesel zu erzeugen, sofern Kobaltkatalysatoren verwendet werden. Auch länger-kettige Kohlenwasserstoffe können beispielsweise durch Hydrocracking zu Diesel verarbeitet werden. Da die Umsätze geringer sind als bei der Synthese unter Druck, müsste das nicht umgesetzte Synthesegas im Kreislauf geführt werden, um Verluste zu vermeiden.

Aus der Biomassevergasung gewonnenes Synthesegas kann verwendet werden, die Gase Methan, Kohlendioxid und Stickstoff wirken höchstens verdünnend und stören die Synthese nicht und beeinflussen die Produktverteilung nicht negativ.

Hinsichtlich der Synthesetemperatur muss ein Kompromiss zwischen Umsatz und Methanproduktion gefunden werden, da beide Parameter mit der Temperatur steigen.

Für weitere Versuche sollte die Technikumsanlage reaktiviert und eine optimale Befüllung mit Katalysator erkundet werden. Eine weitere Möglichkeit zur Optimierung bietet die Produktkondensation, da wie bei der Arbeit von Bielansky [Bielansky 2008] die Kohlenwasserstoffe, nachweisbar bis C_8 , aber wahrscheinlich auch darüber, nicht vollständig auskondensierten. Die Investition in einen Kryostat würde sich sicher bezahlt machen.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Die Zukunft der Erdölförderung (nach Campbell, energiekrise.de)	6
1.2	Entwicklung des Primärenergieverbrauchs mit Bezug auf technologische Entwicklungen [Nakicenovic et al. 2000]	6
2.1	Franz Fischer und Hans Tropsch	10
2.2	Segregation der Kobaltoberfläche durch CO-Adsorption [Schulz et al. 2002]	13
2.3	Die Oberfläche des Kobaltkatalysators während der Fischer-Tropsch-Synthese [Schulz et al. 2002]	15
2.4	Der „Alkylwald“; Kohlenstoffketten bilden sich nur auf den „Berggipfeln“ und „Graten“ [Schulz et al. 2002]	15
2.5	Die relativen Raten für Desorption und Kettenwachstum [Schulz 2003]	16
4.1	Schematische Darstellung eines Rohrbündel- und eines Slurry-Reaktors [Güttel et al. 2007]	34
4.2	Schematische Darstellung eines zirkulierenden Wirbelschichtreaktors [Dry 2002], bearbeitet von P. Bielansky [Bielansky 2008]	36
4.3	Schematische Darstellung eines stationären Wirbelschichtreaktors von Sasol (Sasol Advanced Synthol, SAS)[Dry 2002], bearbeitet von P. Bielansky [Bielansky 2008]	37
4.4	Schematische Darstellung des Monolithreaktor-Konzeptes [Güttel 2007]	39
5.1	Die Versuchsanlage	43
5.2	Temperaturprofil vom 12.März 2008, eingestellte Synthesetemperatur 200 °C	45
5.3	Der Reaktor, Foto: Bielansky [Bielansky 2008]	46
7.1	Beispiel für ein typisches Gaschromatogramm	51
7.2	Kalibrierkurve für die Simulierte Destillation	53

9.1	Beispiel für die Abnahme des Umsatzes über die Versuchsdauer. Diagramm aus Versuchsreihe 3, Versuch mit 210 °C	62
9.2	Vergleich der Umsätze bei verschiedenen Synthesetemperaturen mit 40g Katalysator	63
9.3	Vergleich der Umsätze bei verschiedenen Synthesetemperaturen mit 80g Katalysator	64
9.4	Vergleich der Wasserstoffumsätze mit 40g und 80g Katalysator	65
9.5	Vergleich der Kohlenmonoxidumsätze mit 40g und 80g Katalysator	65
9.6	Versuchsreihen 1 und 2 mit 40g Katalysator, Anteil der gasförmigen Kohlenwasserstoffe im Produktgas	66
9.7	Versuchsreihe 3 mit 80g Katalysator, Anteil der gasförmigen Kohlenwasserstoffe im Produktgas	67
9.8	Vergleich der Methanproduktion mit 40g und 80g Katalysator von 180 bis 210 °C	68
9.9	Produktivität des Katalysators bei den Versuchsreihen 1 und 2 mit 40g Katalysator	69
9.10	Produktivität des Katalysators bei der Versuchsreihe 3 mit 80g Katalysator	69
9.11	Vergleich der Produktivität hinsichtlich organischer Produkte .	70
9.12	Auf 1kg Katalysator bezogene Produktivität des Katalysators bei den Versuchsreihen 1,2 und 3	70
9.13	Produktverteilungen der Versuchsreihen 1 und 2 mit 40g Katalysator	72
9.14	Produktverteilungen der Versuchsreihe 3 mit 80g Katalysator .	72
10.1	Vergleich der Umsätze bei verschiedenen Synthesegaszusammensetzungen mit 40g Katalysator	74
10.2	Vergleich der Umsätze bei verschiedenen Synthesegaszusammensetzungen mit 80g Katalysator	75
10.3	Vergleich der Wasserstoffumsätze mit 40g und 80g Katalysator	76
10.4	Vergleich der Kohlenmonoxidumsätze mit 40g und 80g Katalysator	76
10.5	Versuchsreihen 4 mit 40g Katalysator, Anteil der gasförmigen Kohlenwasserstoffe im Produktgas	77
10.6	Versuchsreihe 5 mit 80g Katalysator, Anteil der gasförmigen Kohlenwasserstoffe im Produktgas	78
10.7	Vergleich der Methanproduktion mit 40g und 80g Katalysator	79
10.8	Produktivität des Katalysators bei der Versuchsreihen 4 mit 40g Katalysator	80

10.9	Produktivität des Katalysators bei der Versuchsreihe 5 mit 80g Katalysator	80
10.10	Vergleich der Produktivität hinsichtlich organischer Produkte .	81
10.11	Auf 1kg umgerechnete Produktivität des Katalysators bei den Versuchsreihen 4 und 5	81
10.12	Produktverteilungen der Versuchsreihe 4 mit 40g Katalysator .	82
10.13	Produktverteilungen der Versuchsreihe 5 mit 80g Katalysator .	83
11.1	Erzielte Umsätze bei Zumischung von Methan, Versuchsreihe 6 mit 40g Katalysator	86
11.2	Erzielte Umsätze bei Zumischung von Kohlendioxid, Versuchs- reihe 6 mit 40g Katalysator	86
11.3	Erzielte Umsätze bei Zumischung von Stickstoff, Versuchsreihe 6 mit 40g Katalysator	87
11.4	Erzielte Umsätze bei Zumischung von Methan, Versuchsreihe 7 mit 80g Katalysator	88
11.5	Erzielte Umsätze bei Zumischung von Kohlendioxid, Versuchs- reihe 7 mit 80g Katalysator	88
11.6	Erzielte Umsätze bei Zumischung von Stickstoff, Versuchsreihe 7 mit 80g Katalysator	89
11.7	Versuchsreihen 7 mit 80g Katalysator, Anteil der gasförmigen Kohlenwasserstoffe im Produktgas	90
11.8	Produktverteilungen der Versuchsreihe 6 mit 40g Katalysator .	91
11.9	Produktverteilungen der Versuchsreihe 7 mit 80g Katalysator .	91

Tabellenverzeichnis

2.1	Standardreaktionsenthalpie (ΔG^0_R), freie Reaktionsenthalpie bei 5 bar (ΔG^5_R) und bei 10 bar (ΔG^{10}_R) ausgewählter Reaktionen bei der Fischer-Tropsch Synthese [van Steen 1993] . .	20
2.2	Die wichtigsten Unterschiede von Kobalt- und Eisenkatalysatoren nach Schaub [Schaub et al. 2004]	22
7.1	Mittels Online-Messung erfasste Gase und Messmethoden . . .	50
7.2	Retentionszeiten und Siedetemperaturen für die Kalibrierkurve der Simulierten Destillation	53
7.3	Die drei Hauptfraktionen des flüssigen Produktes und ihr Siedebereich	54
8.1	Die zur Berechnung verwendeten Molekularmassen	60
8.2	Dichten der Komponenten des Produkt- und des Synthesegases	60
9.1	Versuchsreihen zur Ermittlung des Temperatureinflusses . . .	61
9.2	Produktverteilungen in Prozent der Versuchsreihen 1,2 und 3 .	71
10.1	Versuchsreihen zur Ermittlung des Einflusses der Synthesegaszusammensetzung	73
10.2	Produktverteilungen in Prozent der Versuchsreihen 4 und 5 . .	82
11.1	Versuchsreihen zur Ermittlung des Einflusses der Spurengaszumischung	85
11.2	Produktverteilungen in Prozent der Versuchsreihen 6 und 7 . .	90

Literaturverzeichnis

- [Bielansky 2008] P. Bielansky *Grundlagenuntersuchung zur Fischer-Tropsch Normaldrucksynthese*, Diplomarbeit, Technische Universität Wien, 2008
- [Claeys 1997] M. Claeys *Selektivität, Elementarschritte und kinetische Modellierung bei der Fischer-Tropsch-Synthese*, Dissertation, Universität Karlsruhe (1997)
- [Davis 2002] B.H. Davis *Overview of reactors for liquid phase Fischer-Tropsch synthesis*, *Catalysis today* 71, (2002), 249 - 300
- [de Deugd et al. 2003] R.M. de Deugd, F. Kapteijn, J.A. Moulijn *Trends in Fischer-Tropsch reactor technology - opportunities for structured reactors*, *Topics in Catalysis* Vol.26, Nos.1-4, December 2003
- [Dry 1996] M.E. Dry *Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process*, *Applied Catalysis A: General* 138 (1996) 319-344
- [Dry 1999] M.E. Dry *Fischer-Tropsch reactions and the environment*, *Applied Catalysis A: General* 189 (1999) 185 - 190
- [Dry 2002] M.E. Dry *The Fischer-Tropsch process: 1950-2000*, *Catalysis today* 71 (2002), 227 - 241

- [Espinoza et al. 1999] R.L.Espinoza, A.P. Steynberg, B. Jager, A.C. Vosloo *Low temperature Fischer-Tropsch synthesis from a Sasol perspective*, Applied Catalysis A: General 186 (1999) 13 - 26
- [Fischer & Tropsch 1923] F.Fischer, H.Tropsch *Über die Herstellung synthetischer Ölgemische (Synthol) durch Aufbau aus Kohlenoxid und Wasserstoff*, Brennstoff-Chemie, 4/18, 1923, 276 - 285
- [Fischer & Tropsch 1926] F.Fischer, H.Tropsch *Die Erdölsynthese bei gewöhnlichem Druck aus den Vergasungsprodukten der Kohle*, Brennstoff-Chemie, 7/7, 1926, 97 - 116
- [Gaube et al. 2008] J. Gaube, H.-F. Klein *Studies on the reaction mechanism of the Fischer-Tropsch synthesis on iron and cobalt*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 283 (2008) 60 - 68
- [Güttel et al. 2007] R. Güttel, U. Kunz, T. Turek *Reaktoren für die Fischer-Tropsch Synthese*, Chemie Ingenieur Technik 2007, 79, No.5
- [Haas et al. 2008] R. Haas, N. Nakicenovic, A. Ajanovic, T. Faber, L. Kranzl, A. Müller, G. Resch *Towards sustainability of energy systems: A primer on how to apply the concepts of energy services to identify necessary trends and policies*, Energy Policy, Vol. 36, Issue 11, November 2008, 4012-4021
- [Hofbauer 2007] H. Hofbauer *Brennstoff- und Energietechnologie*, Vorlesungsunterlagen, Technische Universität Wien
- [IEA 2006] International Energy Agency *World Energy Outlook 2006*, IEA, Paris (2006)

- [Iglesia et al. 1993] E. Iglesia, S.L. Soled, R.A. Fiato, G.H. Via *Bimetallic Synergy in Cobalt Ruthenium Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts*, Journal of Catalysis 143, 345 - 368, (1993)
- [Iglesia 1997] E. Iglesia *Design, synthesis and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts*, Applied Catalysis A: General 161 (1997) 59 - 78
- [IP 2008] Interview mit Fatih Birol „*Die Sirenen schrillen*“, Internationale Politik, Ausgabe April, Jahrgang 2008
- [Li et al. 2001] S. Li, S. Krishnamoorthy, A. Li, G.D. Meitzner, E. Iglesia *Promoted Iron-Based Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis: Design, Synthesis, Site Densities, and Catalytic Properties*, Journal of Catalysis 206, 202 - 217 (2002)
- [Lohitarn et al. 2008] N. Lohitarn, J.G. Goodwin Jr., E. Lotero *Fe-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts containing carbide-forming transition metal promoters*, Journal of Catalysis 255, 104 - 113 (2008)
- [Martin 1952] F.Martin *Die Fischer-Tropsch-Synthese*, in: Winnacker K., Weingärtner E. (Herausgeber), Chemische Technologie, Band 3, Organische Technologie I, Carl Hanser Verlag, München, 1952, 776 - 890
- [Nakicenovic et al. 2000] N. Nakicenovic, A.Grubler *Energy and the protection of the atmosphere*, International Journal of Global Energy Issues 13 (1,2,3), 4 - 57

- [Pichler 1952] H.Pichler, in: W.Frankenburg, E.Rideal, V.Komarewsky (Herausgeber), *Advances in Catalysis*, vol. IV, Academic Press, New York 1952, 271
- [Saib et al. 2002] A.M. Saib, M. Claeys, E. van Steen *Silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts: effect of pore diameter of support*, *Catalysis today* 71 (2002), 395 - 402
- [Schaub et al. 2004] G. Schaub, D. Unruh, M. Rohde *Synthetische Kraftstoffe aus Biomasse über die Fischer-Tropsch Synthese - Grundlagen und Perspektiven*, *Erdöl Erdgas Kohle*, 120.Jahrgang, Oktober 2004, Heft 10, 327-331
- [Schubert 2004] U. Schubert *Anorganische Chemie II*, Vorlesungsunterlagen, Technische Universität Wien
- [Schulz 1999] H. Schulz *Short history and present trends in Fischer-Tropsch Synthesis*, *Applied Catalysis A: General* 186 (1999) 3 - 12
- [Schulz et al. 2002] H. Schulz, Z. Nie, F. Ousmanov *Construction of the Fischer-Tropsch regime with cobalt catalysts*, *Catalysis today* 71 (2002), 351 - 360
- [Schulz 2003] H. Schulz *Spatial Constraints and frustrated reactions in Fischer-Tropsch Synthesis*, *Catalysis today* 84 (2003), 67 - 70
- [Schulz 2007] H. Schulz *Comparing Fischer-Tropsch Synthesis on iron and cobalt-catalysts: The dynamics of structure and function*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Volume 163, 2007, 177-199

- [Tavasoli et al. 2007] A. Tavasoli, K. Sadagiani, F. Khorashe, A.A. Seifkordi, A.A. Rohani, A. Nakhaeipour *Cobalt supported on carbon nanotubes - A promising novel Fischer-Tropsch synthesis catalyst*, Fuel Processing Technology (2007)
- [Tijmensen et al. 2002] M.J.A. Tijmensen, A.P.C. Faaij, C.N. Hamelinck, M.R.M. van Hardeveld *Exploration of the possibilities for production of Fischer-Tropsch liquids and power via biomass gasification*, Biomass and Bioenergy 23 (2002), 129 - 152
- [van de Loosdrecht et al. 1997] J. van de Loosdrecht, M. van der Haar, A.M. van der Kraan, A.J. van Dillen, J.W. Geus *Preparation and properties of supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis*, Applied Catalysis A: General 150 (1997) 365 - 376
- [van Steen 1993] E. van Steen *Elementarschritte der Fischer-Tropsch CO-Hydrierung mit Eisen- und Kobaltkatalysatoren*, Dissertation, Universität Karlsruhe (1993)
- [Wan et al. 2008] H. Wan, B. Wu, C. Zhang, H. Xiang, Y. Li *Promotional effects of precipitated iron-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 283 (2008) 33 - 42
- [Yang et al. 2004] Y. Yang, H. Xiang, Y. Xu, L. Bai, Y. Li *Effect of potassium promoter on precipitated iron-manganese catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis*, Applied Catalysis A: General 266 (2004) 181 - 194

Symbolverzeichnis

Symbol	...	Bedeutung	Einheit
\dot{V}	...	Volumenstrom	Nl/h
X	...	Umsatz	%
\dot{m}	...	Massenstrom	g/h
ρ	...	Dichte	g/Nl
M	...	Molekularmasse	g/mol
ν	...	Volumenanteil	

Index	...	Bedeutung
N	...	Normbedingungen
S	...	Synthesegas
P	...	Produktgas
K	...	Kondensat
KW	...	Kohlenwasserstoff
H	...	Wasserstoff
C	...	Kohlenstoff
O	...	Sauerstoff

Abkürzungsverzeichnis

BTL	...	Biomass to Liquid
FID	...	Flammen-Ionisations-Detektor
FT	...	Fischer-Tropsch
GC	...	Gaschromatographie
GTL	...	Gas to Liquid
IEA	...	International Energy Agency
IR	...	Infrarot
KW	...	Kohlenwasserstoffe
MFC	...	Mass Flow Controller
MS	...	Massenspektrometrie
OPEC	...	Organization of Petroleum Exporting Countries
SAS	...	Sasol Advanced Synthol
SimDest	...	Simulierte Destillation