

# **Kobaltkatalysierte Hydrogenolyse flüssiger Kohlenwasserstoffe und deren Einsatz in einem alternierenden Fischer-Tropsch-Prozess**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde eines

**Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)**

genehmigte Dissertation

von

Alexander Duerksen, M.Sc.

aus

Selb

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Peter Wasserscheid  
Tag der mündlichen Prüfung: 09. April 2024

Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik

Universität Bayreuth

2024



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Entstehung der vorliegenden Dissertation unterstützt haben.

Allen voran möchte ich mich bei meinem geschätzten Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Andreas Jess bedanken, der mir diese Arbeit grundsätzlich erst ermöglicht hat. Insbesondere für sein Vertrauen und seine Geduld bei der freiheitlichen Ausgestaltung des Promotionsthemas bin ich sehr dankbar. Meinem Zweitgutachter Prof. Dr. Peter Wasserscheid danke ich für die Übernahme des Koreferats und der Einbringung seiner fachlichen Sichtweise im Rahmen der Seminare in Pruggern.

Bei Dr. Christoph Kern möchte ich mich einerseits für die Vorkorrektur der Arbeit und zum anderen für seinen lehrreichen Pragmatismus bei der Lösung komplexer Problemstellungen bedanken. Seine Unterstützung und Expertise bei der Entwicklung computergestützter Simulationsmodelle waren äußerst hilfreich.

Dr. Wolfgang Korth hat mein Verständnis gegenüber chemischen Fragestellungen sowohl während meiner Promotionszeit, als auch davor als herausragender Dozent, nachhaltig geprägt. Dafür und für die unzähligen Diskussionen im „Korth-Studio“ bin ich überaus dankbar.

Ebenso möchte ich Dr. Leonid Datsevich für seine Begleitung während und vor meiner Promotionszeit als Ansprechpartner und Koryphäe bei physikalischen Fragestellungen in der Verfahrenstechnik danken. Vielen Dank auch für die Bereitstellung des „Bubblevich“-Prototyps, dessen Einsatz sehr viel Spaß gemacht hat.

Ein besonderer Dank gilt den beiden technischen Angestellten des Lehrstuhls, Birgit Brunner und Jörg Gerchau. Sie waren sofort und jederzeit bei fachlichen Anliegen im Bereich der chemischen Analytik und bei der technischen Umsetzung zur Stelle. Es gab kein Problem, das nicht gelöst werden konnte. Auch auf persönlicher Ebene haben sie durch Empathie und Witz eine einmalige Arbeitsatmosphäre am Lehrstuhl geschaffen. Dies gilt auch für Rita Pannek, die mich dankenswerter Weise auch bei allen Formalitäten unterstützt hat.

Für die schöne gemeinsame Zeit am Lehrstuhl und die hilfreichen Diskussionen in den Kaffeepausen bedanke ich mich auch bei meinen (ehemaligen) Kollegen. Besonders zu erwähnen ist an dieser Stelle Kevin Glowienka, ohne ihn hätte ich das Promotionsvorhaben niemals gestartet.

Den Masteranden Andreas Reul, Veronika Vogel und Vincent Vorderwülbecke danke ich für ihre maßgebliche Unterstützung bei den experimentellen Durchführungen und wissenschaftlichen Vorarbeiten.

Größter Dank gilt meinen Eltern Heike Duerksen und Peter Kretschmar sowie meinen Großeltern Heidi und Theo Herold für den grenzenlosen Rückhalt und der finanziellen Unterstützung auf meiner langen Reise vom zweiten Bildungsweg zur Promotion.

Abschließend möchte ich mich auch bei meinen ganzen Freunden und insbesondere meiner Lebensgefährtin Magdalena Wandler bedanken, dass sie mich während der langwierigen Entstehung dieser Arbeit ertragen und unterstützt haben.



---

## **Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits veröffentlicht:**

### **Beiträge in Fachzeitschriften**

- Duerksen, A., Thiessen, J., Kern, C., Jess, A.: Fischer-Tropsch synthesis with periodical draining of a liquid filled catalyst by hydrogenolysis. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020,4, 2055-2064.

### **Tagungs- und Kongressbeiträge**

- Duerksen, A., Kern, C., Jess, A.: Influence of an Alternating Fischer-Tropsch/Hydrogenolysis Process on the Product Selectivity and Activity. DGMK Conference 2019, Dresden, 9. – 11. Oktober 2019 (Posterbeitrag).



---

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>Abkürzungs- und Symbolverzeichnis .....</b>	<b>V</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen und Stand der Technik .....</b>	<b>3</b>
2.1 Fischer-Tropsch-Synthese .....	3
2.1.1 Entdeckung, Entwicklung und aktueller Einsatz .....	3
2.1.2 Reaktionen und Mechanismen der Fischer-Tropsch-Synthese .....	5
2.1.3 Produktverteilung und Selektivität bei der FTS.....	7
2.1.4 Katalysatoren und Deaktivierung bei der Fischer-Tropsch-Synthese .....	10
2.1.5 Reaktionsführung und Reaktordesign bei der FTS.....	12
2.1.6 Reaktionskinetische Beschreibung der Fischer-Tropsch-Synthese.....	13
2.2 Hydrogenolyse .....	15
2.2.1 Reaktion und Mechanismus der Hydrogenolyse .....	15
2.2.2 Produktverteilung des primären Crackens bei der Hydrogenolyse .....	19
2.2.3 Katalysatoren & Deaktivierung bei der Hydrogenolyse.....	22
2.2.4 Reaktionskinetische Beschreibung der Hydrogenolyse.....	24
2.3 Kopplung der Fischer-Tropsch-Synthese und der Hydrogenolyse .....	26
2.3.1 Einflüsse der Produktakkumulation in der Fischer-Tropsch-Synthese.....	26
2.3.2 Konzept der alternierenden Prozessführung .....	31
<b>3 Hintergrund und Zielsetzung dieser Arbeit.....</b>	<b>35</b>
<b>4 Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung .....</b>	<b>37</b>
4.1 Katalysatorherstellung, Charakterisierung und Aktivierung .....	37
4.2 Anlagenaufbau und Versuchsdurchführung .....	38
4.2.1 Hydrogenolyse und FTS in den Festbettreaktor-Anlagen.....	39
4.2.2 Hydrogenolyse in der Magnetschwebewaage .....	43
4.2.3 Hydrogenolyse in der Anlage mit (Semi-)Batchreaktor .....	45
4.3 Analytik.....	47
4.4 Versuchsauswertung.....	47
4.4.1 Ermittelte Messgrößen und daraus abgeleitete Größen .....	48
4.4.2 Bestimmung reaktionskinetischer Parameter .....	51
<b>5 Versuchsergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>53</b>
5.1 Machbarkeitsstudie zum alternierenden Fischer-Tropsch/Hydrogenolyse- Prozess .....	53

5.1.1	Instationäre Fischer-Tropsch-Synthese während der Porenfüllung .....	54
5.1.2	Entleerung der Poren durch Hydrogenolyse .....	56
5.1.3	Kombination der FTS und der Hydrogenolyse in einem alternierenden Prozess .....	58
5.1.4	Theoretische Betrachtung und Optimierungsmöglichkeiten des alternierenden Prozesses .....	63
5.1.5	Schlussfolgerung zum alternierenden FTS-Betrieb.....	65
5.2	Untersuchungen zur Reaktionskinetik der Hydrogenolyse am Pt-promotierten Co-Katalysator .....	67
5.2.1	Produktverteilung der Hydrogenolyse .....	67
5.2.2	Untersuchungen zur intrinsischen Methanbildungsrate im Semi-Batchreaktor.....	73
5.2.3	Deaktivierungsverhalten bei der Hydrogenolyse .....	82
5.3	Entleerung eines mit Modellwachs befüllten Katalysators im Festbett durch Hydrogenolyse.....	84
5.3.1	Abhängigkeit der Hydrogenolyse im Festbett vom H <sub>2</sub> -Partialdruck .....	84
5.3.2	Einfluss der Temperatur auf die Hydrogenolyse im Festbett.....	87
5.3.3	Variation der Alkankettenlänge bei der Hydrogenolyse im Festbett .....	89
5.3.4	Zeitliche Änderung der KW-Zusammensetzung im Katalysatorbett .....	91
5.4	Modellierung der effektiven Methanbildungsrate bei der Hydrogenolyse in einem Katalysatorpartikel .....	94
5.5	Simulation der Entleerung eines wachsgefüllten Katalysatorbetts durch Hydrogenolyse.....	100
5.5.1	Modellentwicklung.....	100
5.5.2	Simulationsergebnisse .....	112
5.6	Schlussfolgerungen für die Hydrogenolyse-Bedingungen im alternierenden Betrieb .....	124
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>127</b>
<b>7</b>	<b>Summary and Outlook .....</b>	<b>133</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>139</b>
<b>Anhang A:</b>	<b>Ergänzungen zu den experimentellen Methoden.....</b>	<b>151</b>
<b>Anhang B:</b>	<b>Ergänzende Versuchsergebnisse .....</b>	<b>155</b>
<b>Anhang C:</b>	<b>Nebenrechnungen und Modellierungsergebnisse.....</b>	<b>161</b>
<b>Anhang D:</b>	<b>Verwendete Stoffdaten der Reinstoffkomponenten .....</b>	<b>175</b>

# Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

## Abkürzungen

---

ASF	Anderson-Schulz-Flory
BET	Brunauer, Emmet und Teller
BPV	Druckhalteventile
DGL	Differentialgleichung
FBR	Festbettreaktor
FID	Flammenionisationsdetektor
FT(S)	Fischer-Tropsch(-Synthese)
GC	Gaschromatographie
HL	Hydrogenolyse
HT-FTS	Hochtemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese
IEA	Internationale Energieagentur
KW(e)	Kohlenwasserstoff(e)
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
LT-FTS	Tieftemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese
MFC	Massendurchflussmesser
MKW	Modellkohlenwasserstoff
MSW	Magnetschwebewaage
PID	Rohrleitungs- und Instrumentenfließschema
PtL	Power-to-liquid
ROR	Reduktion-Oxidation-Reduktion
SRK	Soave-Redlich-Kwong
STP	Standardbedingungen (0 °C, 1 bar)
VLE	Dampf-Flüssig-Gleichgewicht
WGS	Wassergas-Shift-Reaktion

---

## Symbole (lateinisch)

Symbol	Bedeutung	Einheit <sup>a</sup>
$A$	Oberfläche	$m^3$
$A_{spez}$	spezifische Oberfläche	$m^3 kg^{-1}$
$B$	Beladung	-
$c$	Konzentration	$mol m^{-3}$
$C_i$	Kohlenwasserstoff der Kettenlänge $i$	-
$D$	Diffusionskoeffizient	$m^2 s^{-1}$
$d$	Durchmesser	$m$
$e$	Mittlere Alkankettenlänge	-
$E_A$	Aktivierungsenergie d. chem. Reaktion	$J mol^{-1}$
$H$	Enthalpie	$kJ mol^{-1}$

---

$h$	Höhe	m
$H^{cp}$	Henry-Löslichkeitskonstante	$\text{mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$
$H^{px}$	Henry-Flüchtigkeitskonstante	Pa
$i$	Kettenlänge einer Alkanspezies	-
$K$	Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante	var.
$k$	Kettenlänge einer Alkanspezies	-
$k_m$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	var.
$l$	Länge	m
$m$	Masse	kg
$n$	Stoffmenge bzw. Kettenlänge einer Alkanspezies	mol oder -
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom	$\text{mol s}^{-1}$
$P$	Porenfüllgrad	-
$p$	(Partial-)Druck	Pa oder bar
$PS$	Produktivitätssteigerungskoeffizient	-
$R$	Universelle Gaskonstante (= 8,3145)	$\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$r$	Rate bzw. Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Radius	$\text{mol s}^{-1}$ bzw. m
$Re$	Reynolds-Zahl	-
$RF$	Responsefaktor	-
$r_m$	massebezogene Rate	$\text{mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$
$r_v$	volumenbezogene Rate	$\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-3}$
$S$	Selektivität	-
$s$	Demethylierungsschritt	-
$Sc$	Schmidt-Zahl	-
$Sh$	Sherwood-Zahl	-
$T$	Temperatur	K oder °C
$t$	Zeit	s
$U$	Umsatz	-
$u$	Geschwindigkeit	$\text{m s}^{-1}$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$w$	Gewichtsanteil	-
$x$	(Flüssigphasen-)Stoffmengenanteil	-
$\bar{x}$	Produktstoffmenge pro Eduktstoffmenge	-
$y$	(Gasphasen-)Stoffmengenanteil	-

<sup>a)</sup> Die hier gegebenen Einheiten beziehen sich auf die Berechnungsgrundlagen innerhalb dieser Arbeit. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit können die Einheiten in Tabellen und Darstellungen davon abweichen.

---

## Symbole (griechisch)

Symbol	Bedeutung	Einheit <sup>b</sup>
$\alpha$	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit	-
$\beta$	Stoffübergangskoeffizient	m s <sup>-1</sup>
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient	-
$\varepsilon$	Porosität	-
$\eta$	Porennutzungsgrad	-
$\vartheta$	Stöchiometriefaktor	-
$\nu$	kinematische Viskosität	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
$\rho$	Dichte	kg m <sup>-3</sup>
$\tau$	Tortuositätsfaktor	-
$\tau^*$	modifizierte Verweilzeit	kg s m <sup>-3</sup>
$\Phi$	Relativpartialdruck	-
$\varphi$	Thiele-Modul	-
$\omega$	konsekutive Demethylierungswahrscheinlichkeit	-

<sup>b</sup>) Die hier gegebenen Einheiten beziehen sich auf die Berechnungsgrundlagen innerhalb dieser Arbeit. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit können die Einheiten in Tabellen und Darstellungen davon abweichen.

## Indizes

Symbol (tiefgestellt)	Bedeutung
0	Bezugsgröße, Startwert
298	Bezugstemperatur 298 K
ads	adsorbiert
äqu	äquivalenz
aus	Ausgang
bulk	Bulkraum
CH <sub>4</sub>	Methan
C <sub>i</sub>	Alkan mit der Kettenlänge i
CO	Kohlenmonoxid
Dem	Demethylierung
eff	effektiv
ein	Eingang
fl	flüssig
FTS	Fischer-Tropsch-Synthese
g	gasförmig
ges	gesamt
H <sub>2</sub>	Wasserstoff

HL	Hydrogenolyse
i	Anzahl i bzw. Platzhalter für Komponente/Kettenlänge
intr	intrinsisch
k	Anzahl k bzw. Platzhalter für Komponente/Kettenlänge
kat	Katalysator
krit	kritisch
KW	Kohlenwasserstoff
leer	Leerrohr
LHHW	LHHW-Ansatz
m	massebezogen
max	maximal
mess	Messwert
MKW	Modellkohlenwasserstoff
Mono	Monolage
n	Anzahl n bzw. Platzhalter für Komponente/Kettenlänge
opt	optimal
p	Partikel
Potenz	Potenzansatz
quer	Querschnitt
R(B)	Reaktor bzw. Reaktionsbedingungen
s	oberflächenbezogen
satt	Sättigung
schein	scheinbar
schütt	Katalysatorschüttung
spez	spezifisch
Std	GC-Standard
STP	Standardbedingungen (0 °C, 1 bar)
tech	technisch
U	Umgebung
vap	dampfförmig, Verdampfung

---

Symbol (hochgestellt)	Bedeutung
*	freies aktives Zentrum bzw. adsorbierte Spezies
0	Parameter unter Standardbedingungen

---

# 1 Einleitung

Die zunehmende Technologisierung unserer Gesellschaft seit der Industrialisierung und der Anstieg der Weltbevölkerung führten und führen auch derzeit noch zu einem starken Wachstum des globalen Energiebedarfs. Die Internationale Energieagentur (IEA) prognostiziert z.B. einen weiteren Anstieg des Energiebedarfs bis 2040 um mehr als 25 % (Bezugsjahr: 2018) [1].

Die Deckung des derzeitigen Energiebedarfs (Stand 2020) erfolgt mit einem Primärenergieanteil von 83 % überwiegend aus der Verbrennung fossiler Energieträger [2]. Nach dem heutigen Kenntnisstand ist es wahrscheinlich, dass der damit verbundene CO<sub>2</sub>-Ausstoß in die Atmosphäre zu einem globalen Temperaturanstieg führt. Die negative Folge dieser anthropogenen Klimaänderung ist vermutlich auch die weltweite Zunahme von Naturkatastrophen wie Stürme, Dürren und Überschwemmungen.

Auf der Basis dieser Klimaproblematik, aber auch durch die Zunahme der Wirtschaftlichkeit bei der Nutzung regenerativer Energien zur Kompensation des steigenden Energiebedarfs, findet seit einigen Jahren ein Umdenken zur nachhaltigen Energiegewinnung statt. Im Fokus stehen hierbei vor allem Technologien zur Nutzung von Solar- und Windenergie. Der Nachteil dieser Technologien ist allerdings, dass eine effiziente Energiegewinnung nicht bedarfsorientiert erfolgt, sondern standort- und zeitabhängig ist. Folglich muss die Energie transportiert und zwischengespeichert werden.

Eine Möglichkeit für den mobilen Einsatz und zur Zwischenspeicherung über einen saisonalen Zeitraum ist die Speicherung von regenerativen Stromüberschüssen durch Umwandlung in chemische Energieträger. Ein solcher chemischer Energieträger ist, neben anderen, synthetischer Flüssigkraftstoff auf Kohlenwasserstoffbasis, welcher mittels der Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) erzeugt werden kann.

Bei dem Fischer-Tropsch-Verfahren reagiert ein Gasgemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff (bekannt als Synthesegas) zu Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Kettenlänge. Durch Fraktionierung dieses Produktgemisches können dabei die klassischen Kerosin-, Benzin- und Dieselfractionen gewonnen werden, die wiederum in konventionellen Verbrennungsmotoren bzw. Turbinen zum Antrieb oder zur Rückverstromung eingesetzt werden können.

Der Gesamtprozess zur Produktion eines CO<sub>2</sub>-neutralen, synthetischen Kraftstoffes (E-Fuels) wird auch als Power-to-Liquid (PtL) bezeichnet und lässt sich wie folgt beschreiben:

Strom (insbesondere Überschussstrom) aus regenerativer Energie wird zunächst in einem Elektrolyseur zur Herstellung von Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser eingesetzt. Mittels anschließender reverser Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS) reagieren CO<sub>2</sub>, z.B. aus einer Biogasanlage, zusammen mit dem Wasserstoff und bilden Kohlenmonoxid und Wasser. Das aus der RWGS bereitgestellte Kohlenmonoxid und weiterer Wasserstoff aus der Elektrolyse dienen dann schließlich als Synthesegas für die Fischer-Tropsch-Synthese. Abhängig von der Betriebsart können bei der konventionellen FTS auch sehr langkettige Kohlenwasserstoffe (Wachse) entstehen. Ist das

Zielprodukt nur Flüssigkraftstoff, müssen die Wachse in einem nachgeschalteten Prozess gecrackt werden. Trotz dieser vereinfachten Prozessbeschreibung wird bereits die Komplexität dieses mehrstufigen Syntheseweges deutlich.

Synthetische Kraftstoffe werden durchaus kontrovers diskutiert, da sie entlang der gesamten Wertschöpfungskette derzeit noch relativ schlechte Wirkungsgrade aufweisen. Doch bei Schiffen, Flugzeugen und LKWs sind die konventionellen Antriebe aufgrund der hohen Energiedichte von Flüssigkraftstoffen derzeit vermutlich noch alternativlos. Die Verbesserung des Gesamtprozesses zur Herstellung von E-Fuels ist daher zwingend notwendig, um möglichst wirtschaftlich die EU-Klimaschutzziele des Verkehrssektors bis 2050 zu erreichen [3].

Diese Arbeit beschäftigt sich grundlegend mit einer alternativen Prozessführung bei der Fischer-Tropsch-Synthese. Durch eine alternierende Fahrweise zwischen Füllung und Entleerung des porösen Katalysators mit hochsiedenden Kohlenwasserstoffen in einem Festbettreaktor sollen sowohl Selektivität als auch Aktivität hinsichtlich der Produktion von E-Fuels verbessert werden. Die Entleerung wird dabei durch Hydrogenolyse (metallkatalytische Crackreaktion) realisiert. Die Hydrogenolyse von flüssigen Kohlenwasserstoffen hat bis dato keinen wirtschaftlichen Nutzen und ist daher nur Gegenstand weniger Untersuchungen. Um die Hydrogenolyse gezielt zur Entleerung einzusetzen, ist ein besseres Verständnis der Reaktion notwendig und steht daher im Fokus dieser Arbeit.

Neben der gezielten Untersuchung der Hydrogenolyse erfolgt im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch eine Machbarkeitsstudie zum alternierenden FTS/Hydrogenolyse-Prozess im Hinblick auf die Produktselektivitäten und eine potenzielle Aktivitätssteigerung.

## 2 Grundlagen und Stand der Technik

*Die konventionelle Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) im Festbettreaktor wird üblicherweise im stationären Zustand durchgeführt. Hingegen handelt es sich beim alternierenden Fischer-Tropsch/Hydrogenolyse-Prozess um eine instationäre Prozessführung, bei welcher die Katalysatorporen während der FTS sukzessive gefüllt und durch die Hydrogenolyse wieder entleert werden sollen. Im Folgenden werden zunächst der Stand der Technik der Fischer-Tropsch-Synthese und die Grundlagen der Hydrogenolyse erläutert. Darauf aufbauend wird das Funktionsprinzip des alternierenden Fischer-Tropsch/Hydrogenolyse-Prozesses und damit der Unterschied zum konventionellen stationären FTS-Betrieb beschrieben.*

### 2.1 Fischer-Tropsch-Synthese

#### 2.1.1 Entdeckung, Entwicklung und aktueller Einsatz

Die Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) geht auf die Forschungsarbeiten von Fischer, Tropsch und Roelen zwischen 1910 und 1926 zurück [4, 5]. Durch die FTS und auch durch die Verflüssigung von Kohle nach dem Bergius-Pier-Verfahren (CtL: Coal-to-Liquid) sollten die in Deutschland reichlich vorhandenen Kohlevorkommen genutzt werden, um den steigenden Flüssigkraftstoffbedarf zu decken. Im Vergleich zur direkten Kohleverflüssigung mittels des Bergius-Pier-Verfahrens war die indirekte Kohleverflüssigung über das FT-Verfahren aufgrund des geringeren Energieaufwandes deutlich wirtschaftlicher. Die Industrialisierung des FT-Prozesses in Deutschland erfolgte anschließend zwischen 1926 und 1945 und erreichte 1944 ihren Höhepunkt mit neun FT-Anlagen und einer maximalen Gesamtproduktionsmenge von 0,6 Millionen Tonnen pro Jahr [5, 6]. Die FTS wurde hierbei mit einem Eisenkatalysator im Festbettreaktor durchgeführt. Nach dem Ende des zweiten Weltkrieges fand ein Technologietransfer in Länder wie Großbritannien, Kanada, USA, Südafrika und weitere Staaten statt, während die Weiterproduktion in Deutschland aus strategischen Gründen in der Nachkriegszeit verboten wurde. Trotz weiterer Forschungsbemühungen in diesen Ländern konnte die FTS zur Kraftstoffherstellung nur an wenigen Standorten einen kommerziellen Status erlangen, da sie in ihrer Wirtschaftlichkeit nicht mit den steigenden Rohölimporten z.B. aus dem Mittleren Osten konkurrieren konnte. Lediglich in Brownsville (Texas) und in Sasolburg (Südafrika) wurden in den 1950er-Jahren kommerzielle FTS-Anlagen in Betrieb genommen. Das Verfahren in Brownsville war unter dem Namen Hydrocol bekannt und nutzte erstmals Erdgas als Ausgangsmaterial, welches zunächst mittels partieller Oxidation zu Synthesegas umgewandelt wurde [7, 8]. Die FTS wurde anschließend in einem Wirbelschichtreaktor an einem eisenbasierten Katalysator durchgeführt. Die Anlage war zwischen 1951 und 1957 in Betrieb und wurde schließlich aus wirtschaftlichen Gründen abgeschaltet. Die großtechnische und kommerzielle Anlage der Kohleverflüssigung mit Hilfe der FTS in Südafrika wurde aus politischen Gründen im Bestreben nach Energieunabhängigkeit realisiert. Das Unternehmen SASOL (South African Coal, Oil and Gas Corporation Limited) nahm im Zeitraum von 1955 bis 1982 insgesamt drei FTS-Anlagen mit einer Gesamtproduktionsmenge

von  $6 \text{ Mt a}^{-1}$  [9 - 11] in Betrieb, die noch bis heute in teilweise stark modifizierter Form mit Kobalt- und Eisenkatalysatoren im Einsatz sind. Das Design und die Reaktionsbedingungen der eingesetzten FT-Reaktoren unterscheiden sich erheblich und bieten dadurch eine hohe Diversität im Produktspektrum [12]. Weitere Anlagen folgten in den 90er-Jahren. Die Firma PetroSA errichtete 1992 eine FT-Anlage mit zirkulierender Wirbelschicht in Mossel Bay (Südafrika) und die Firma Shell baute 1993 eine Anlage in Bintulu (Malaysia), bei der die Shell Middle Distillate Synthesis Technology (SMDS) erstmalig eingesetzt wurde. Das Verfahren der SMDS basiert auf einem Festbettreaktor mit Kobaltkatalysator zur hochselektiven Herstellung von Wachsen und einem nachgeschalteten Hydrocracking-Prozess. Hingegen setzten SASOL (2006) und Qatar Petroleum (2009) bei ihren Anlagen in Qatar auf Blasensäulenreaktoren mit einer jeweiligen Gesamtkapazität von  $1,7 \text{ Mt a}^{-1}$  [13]. Schließlich wurde 2011 die Pearl GTL in Qatar, die derzeit größte Anlage (Stand: 2020), von einem Joint-Venture zwischen Shell und Qatar Petroleum in Betrieb genommen. Die Anlage hat eine Gesamtkapazität<sup>a</sup> von ca.  $6,5 \text{ Mt a}^{-1}$  und basiert, wie die Anlage in Bintulu, ebenfalls auf der SMDS-Technologie [10, 13 - 16].

Alle genannten Anlagen nutzen fossile Energieträger (Erdgas oder Kohle) als Ausgangsstoff zur Herstellung synthetischer Flüssigkraftstoffe. Aus ökologischer Sicht weisen diese synthetischen Kraftstoffe aufgrund ihrer Reinheit und ihres hohen Paraffingehalts bereits ein deutlich besseres Verbrennungsverhalten gegenüber erdölbasierten Kraftstoffen auf. Dies äußert sich in einer geringeren Ruß-,  $\text{NO}_x$ - und CO-Bildung sowie einer Abnahme unverbrannter Kohlenwasserstoffe [17]. Im Hinblick auf die Senkung der globalen  $\text{CO}_2$ -Emissionen ist es jedoch erforderlich, die fossilen Einsatzstoffe als Kohlenstoffquelle zu substituieren. Als alternative Quellen eignen sich hierfür z.B. das Carbon-Capture-Verfahren oder die Nutzung von Biomasse. Entsprechende (kommerzielle) Pilot-Anlagen in Europa sind derzeit in Bau bzw. in Planung [18, 19]. Die erste kommerzielle großtechnische Anlage mit einem  $\text{CO}_2$ -neutralen Power-to-Liquid Verfahren via FTS wird derzeit in Telemark (Norwegen) gebaut und soll von einem Joint Venture unter Führung von Nordic Blue Crude betrieben werden [19, 20]. Bis 2022 ist eine erste, geplante Produktionskapazität von  $8 \text{ kt a}^{-1}$  terminiert, mit einem Erweiterungspotential auf  $80 \text{ kt a}^{-1}$  [21]. Im Gegensatz zu der großtechnischen Anlage von Nordic Blue Crude sieht die deutsche Firma Ineratec einen Bedarf an kleinskali- gen, modularen containerbasierten FTS-Anlagen, welche dezentral z.B. in der Nähe von Biogasanlagen eingesetzt werden können [22]. In einem Pilot-Anlagenverbund mit „Direct Air Capture“ (Filterung von atmosphärischem  $\text{CO}_2$ ) und einem solarbasierten Elektrolyseur konnte eine theoretische Produktionskapazität von bis zu  $24 \text{ t a}^{-1}$  pro Container ermittelt werden [18].

---

<sup>a</sup> Verwendeter Umrechnungsfaktor:  $0,134 \text{ t bbl}^{-1}$  bzw.  $0,838 \text{ t m}^3$  (Dichte einer Dieselfraktion bei  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ )

## 2.1.2 Reaktionen und Mechanismen der Fischer-Tropsch-Synthese

### Haupt- und Nebenreaktionen

Die Fischer-Tropsch-Synthese steht als Sammelbegriff für eine Vielzahl verschiedener Produkte, die bei der heterogen-katalysierten Reaktion von Kohlenstoffmonoxid mit Wasserstoff entstehen. Die Hauptprodukte der FT-Synthese sind Kohlenwasserstoffe mit unterschiedlicher Kettenlänge, welche durch eine Polymerisationsreaktion entstehen [4, 23, 24]. Wie in Gl. (2.1) beschrieben, reagieren Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff in einer stark exothermen Reaktion zu einer Methylgruppe und Wasser. Durch sukzessives Wachstum dieser Methylgruppen entstehen nun Polymethylenketten auf der Oberfläche des Katalysators, die erst nach einem terminierenden Hydrierungsschritt desorbieren.



Typischerweise handelt es sich bei diesen Kohlenwasserstoffen primär um lineare, unverzweigte Alkane und Alkene [24]. Zu einem geringeren Teil entstehen aber auch verzweigte Kohlenwasserstoffe und sauerstoffhaltige organische Verbindungen wie Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren. Es ist hinzuzufügen, dass durch eine Anpassung der Reaktionsbedingungen die Selektivitäten hinsichtlich der genannten Produktgruppen auch gezielt verschoben werden können (s. Kapitel 2.1.5).

Die wichtigste Nebenreaktion stellt die Methanisierung dar (s. Gl. (2.2)). Eine Methanbildung findet zwar auch durch die oben beschriebene Hauptreaktion statt, meist ist der Methananteil bei der FTS jedoch signifikant höher als es durch die Polymerisationsreaktion zu erwarten wäre. Daher ist davon auszugehen, dass ein weiterer Reaktionspfad zur Bildung von Methan beiträgt [25, 26].

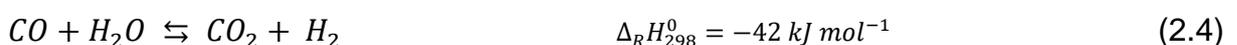


Die Methanisierung ist ebenfalls stark exotherm und üblicherweise eine unerwünschte Nebenreaktion, da Methan eine geringere Wertschöpfung gegenüber längererkettigen Kohlenwasserstoffen aufweist. Durch eine gezielte Katalysatorentwicklung und Anpassung der Reaktionsbedingungen wird daher versucht, die Methanisierungsreaktion zu reduzieren.

Weitere Nebenreaktionen bei der FTS sind die Boudouard-Reaktion und die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS; auch bekannt als CO-Konvertierung). Durch die Boudouard-Reaktion (s. Gl. (2.3)) kann elementarer Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche gebildet werden und führt dadurch zu einer Aktivitätsabnahme. Diese Reaktion wird durch hohe Temperaturen und niedrige H<sub>2</sub>-Partialdrücke begünstigt [6].



Bei der Wassergas-Shift-Reaktion kann das bei der FTS entstehende Wasser mit Kohlenstoffmonoxid unter Bildung von Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff reagieren:



Das Auftreten der WGS ist vor allem bei der Verwendung von Eisenkatalysatoren in der Hochtemperatur-FTS typisch [27]. Kobalt katalysiert diese Reaktion zwar ebenfalls [28], allerdings erst bei sehr hohen Umsätzen in Kombination mit hohen Temperaturen. Unter den klassischen Bedingungen der kobaltkatalysierten Tieftemperatur-FTS kann sie daher vernachlässigt werden [29, 30].

### **Mechanistische Betrachtung**

Die Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid mit anschließendem Kettenwachstum erscheint zunächst als eine einfach verständliche Reaktion, die auch bereits seit Jahrzehnten industriell erfolgreich durchgeführt wird. Dennoch ist der Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese bis heute nicht geklärt und wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Detaillierte Diskussionen zum Mechanismus finden sich in den Arbeiten von Dry [31], Davis [32] und weiteren [25, 33, 34]. Alle postulierten Mechanismen haben gemein, dass sie den folgenden mechanistischen Ablauf beschreiben:

1. Kettenstart (Adsorption und Bildung des Starter-Intermediats)
2. Kettenwachstum (Synthesereaktion von Oberflächenintermediaten)
3. Kettenabbruch (Terminierungsreaktion und Desorption)

Die fundamentalen mechanistischen Vorstellungen zur Beschreibung dieses Ablaufs lassen sich in drei Hauptgruppen zusammenfassen:

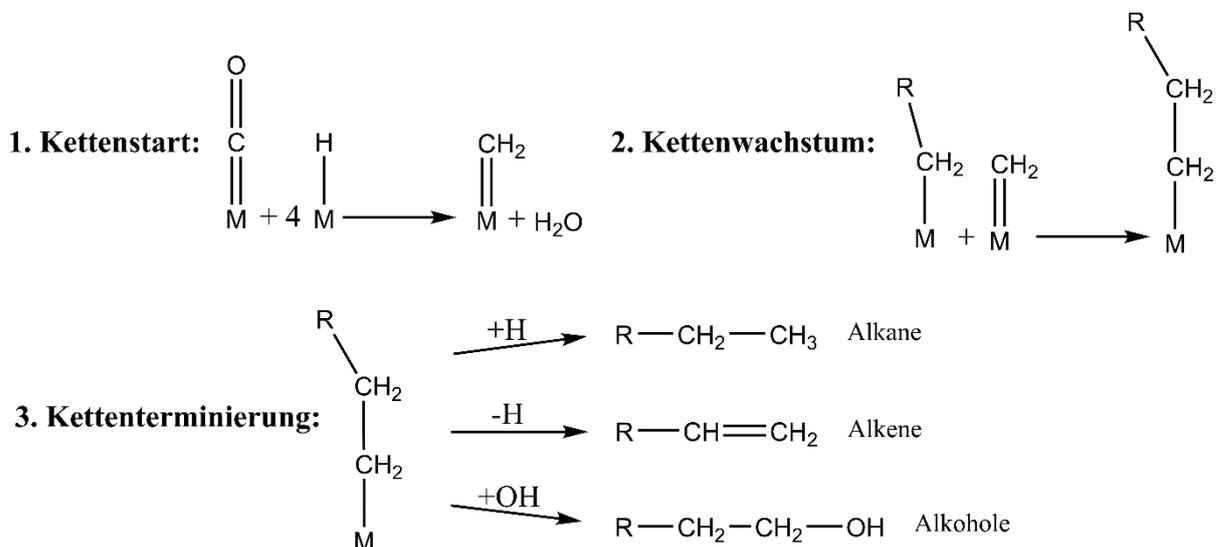
- Carbid/Alkyl/Alkenyl-Mechanismus
- Enol/Oxygenat-Mechanismus
- CO-Insertions-Mechanismus

Der ursprüngliche Carbid-Mechanismus basiert auf der Forschungsarbeit von Fischer. Er postulierte die Bildung von Metallcarbiden durch dissoziative Adsorption von Kohlenmonoxid auf der Katalysatoroberfläche und einer anschließenden Hydrierung zu einer Methylspezies. Diese kann wiederum als Kettenstarter oder als Baustein für das Kettenwachstum fungieren [35]. Das Postulat wurde zunächst durch den Nachweis von Metallcarbiden auf Eisenkatalysatoren gestützt [36, 37]. Für Kobalt und andere Katalysatoren konnte dieser Nachweis jedoch nicht erbracht werden. Es konnten weder signifikante Mengen an Kobaltcarbid gefunden werden [11, 38, 39], noch scheinen Bulk-Carbide zum Kettenwachstum beizutragen. Letztere führen eher zu einem Aktivitätsverlust und zu einer erhöhten Bildung von Methan [38, 39]. Basierend auf diesen Daten könnte eine H-assistierte Dissoziation von oberflächengebundenem CO stattfinden [40], welche direkt zur Bildung eines adsorbierten Methylen-Radikals führen könnte (Alkyl-Mechanismus) [41]. Bei Untersuchungen an einem Nickel- [42] und Rutheniumkatalysator [43] konnte gezeigt werden, dass das undissoziierte CO mehrheitlich die Katalysatoroberfläche belegt und so die Stabilität dieser Methylen-Spezies für ein Kettenwachstum gewährleisten könnte. Dennoch bleibt die Methylen-Spezies grundsätzlich als Vorläufer-Intermediat für die Polymerisation aufgrund weiterer Untersuchungen umstritten. Bei Versuchen mit zusätzlicher Einspeisung von Diazomethan ( $^{13}\text{CH}_2\text{N}_2$ ) konnte der Einbau der mit dem  $^{13}\text{C}$ -Kohlenstoffisotop markierten Methylen-

gruppe in den polymerisierten Kohlenwasserstoffketten nachgewiesen werden [44] und würde damit die These der für das Kettenwachstum aktiven Methylspezies stützen. Bei der Verwendung von Keten ( $^{13}\text{CH}_2\text{CO}$ ) statt Diazomethan konnte dieser Effekt allerdings nicht beobachtet werden, hier fungierte Keten lediglich als Kettenstarter [45]. Hindermann führte dazu aus, dass die Aktivität der Methylengruppe möglicherweise durch die Probe induziert wird und unter normalen FTS-Bedingungen keine Methylengruppen gebildet würden oder aktiv seien [46]. Die Entstehung von Alkoholen beim Carbid-Mechanismus könnte wiederum durch einen terminierenden Reaktionsschritt mit CO oder OH erklärt werden [47 - 49].

Der Alkyl-Mechanismus wird mehrheitlich als Mechanismus für das Kettenwachstum in der Fischer-Tropsch-Synthese akzeptiert [50]. Ein schematischer Ablauf des Alkyl-Mechanismus mit H-assistierter CO-Dissoziation zeigt Abb. 2.1. Ein klarer Beweis für oder gegen diesen Mechanismus konnte allerdings bis heute nicht erbracht werden.

Vor allem zur Erklärung der Entstehung von Oxygenaten, wie Alkohole und Aldehyde, wurden darüber hinaus der Enol-Mechanismus und der Mechanismus der CO-Insertion postuliert. Ausführliche Diskussionen zu weiteren Mechanismen sind unter anderem in den Arbeiten von Claeys [50], Corral Valero [51] und Chakrabarti [34] zu finden. Im Rahmen dieser Arbeit soll sich auf den Alkyl-Mechanismus beschränkt werden, da unter den eingesetzten Reaktionsbedingungen mit dem verwendeten Kobaltkatalysator hauptsächlich Alkane und Alkene bei der Polymerisationsreaktion gebildet werden.

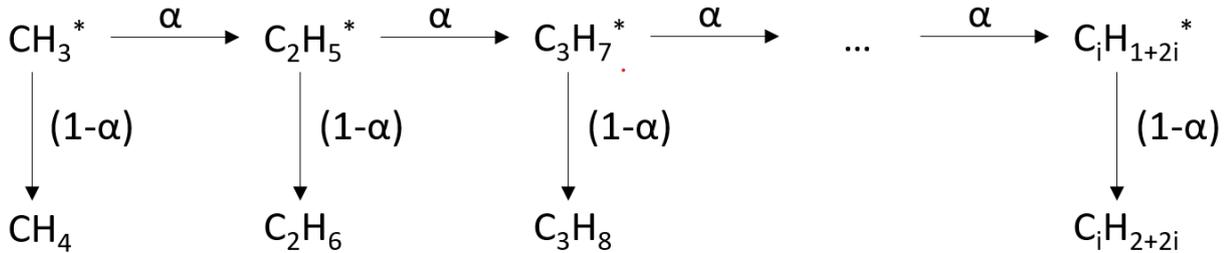


**Abb. 2.1:** Alkyl-Mechanismus mit H-assistierter CO-Dissoziation auf dem aktiven Metallzentrum (M) nach Claeys [50].

### 2.1.3 Produktverteilung und Selektivität bei der FTS

Die Produktverteilung der FTS bzw. allgemein einer Polymerisationsreaktion wird klassischerweise über die ASF-Verteilung (Anderson-Schulz-Flory) beschrieben [24]. Die ASF-Verteilung besagt, dass die auf der Oberfläche adsorbierte terminale Methylgrup-

pe einer Kohlenwasserstoffkette entweder mit einer Wahrscheinlichkeit  $\alpha$  um eine zusätzliche Methylgruppe erweitert wird oder mit einer Wahrscheinlichkeit  $(1 - \alpha)$  nach einem terminierenden Reaktionsschritt (z.B. Hydrierung) desorbiert. Diese Modellvorstellung zur Wachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  ist schematisch in nachfolgender Abbildung (Abb. 2.2) veranschaulicht.



**Abb. 2.2:** Schematische Darstellung der Wachstumswahrscheinlichkeit zur Berechnung der Produktverteilung aus der Polymerisationsreaktion in der FTS.

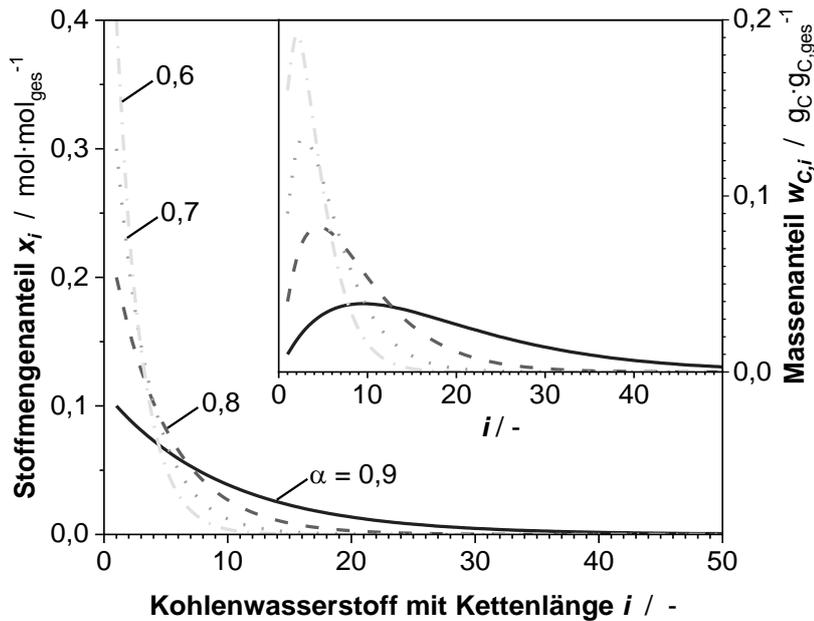
Zur Berechnung der Entstehungswahrscheinlichkeit bzw. des Stoffmengenanteils  $x_i$  eines Kohlenwasserstoffes mit der Kettenlänge  $i$  folgt daraus:

$$x_i = \alpha^{(i-1)}(1 - \alpha) \tag{2.5}$$

Alternativ wird die Produktverteilung auch über kohlenstoffbasierte Massenanteilen  $w_{C,i}$  angegeben:

$$\frac{w_{C,i}}{i} = \alpha^{(i-1)}(1 - \alpha)^2 \tag{2.6}$$

Auf der Grundlage dieser Modellrechnung sind in Abb. 2.3 für verschiedene Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten die Produktverteilungen als Stoffmengenanteile und als kohlenstoffbasierte Massenanteile dargestellt.



**Abb. 2.3:** Produktverteilungen als Stoffmengenanteile und Massenanteile nach der Anderson-Schulz-Flory Verteilung für verschiedene Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten  $\alpha$ .

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass die Anteile der langkettigen Kohlenwasserstoffe mit steigender Kettenwachstumswahrscheinlichkeit zunehmen. Bezogen auf die Massenanteile wird der Kurvenverlauf hierbei flacher und das Maximum wird zu längeren Kettenlängen verschoben. Zur Herstellung von Flüssigkraftstoffen oder Wachsen wird daher ein hoher  $\alpha$ -Wert präferiert, um die gasförmigen Produktanteile zu minimieren. Durch den hier vorliegenden Mechanismus ist es allerdings nicht möglich, die Bildung gasförmiger Produkte komplett zu unterdrücken.

Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  ist eine elegante Lösung, um mittels eines einzigen Parameters die gesamte Produktverteilung der Fischer-Tropsch-Synthese abzubilden. In der Praxis sind aber Abweichungen von der ASF-Verteilung zu berücksichtigen [52]. Die drei bekanntesten Abweichungen sind:

1. Methanselektivität
2. C<sub>2</sub>-Selektivität
3. Doppel- $\alpha$ -Verteilung

Die **Methanselektivität** bei der Fischer-Tropsch-Synthese ist im Allgemeinen größer, als dies nach der ASF-Verteilung zu erwarten wäre. Als Hauptursache für den erhöhten Methangehalt werden aktive Phasen vermutet, welche lediglich die Methanisierung katalysieren [53, 54]. Darüber hinaus können Konzentrations- und Temperaturgradienten die Methanbildung beeinflussen. Eine erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs gegenüber Kohlenstoffmonoxid in den wachsgefüllten Poren kann zu einem erhöhten H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis im Katalysatorinneren führen und begünstigt damit die Methanbildung, ebenso wie eine erhöhte Temperatur, z.B. im Partikelinneren, oder lokale Hot-Spots. (s. Tab. 2.1 in Kapitel 2.1.5).

Die **C<sub>2</sub>-Selektivität** ist signifikant niedriger als der Erwartungswert und wird mit einer Readsorption und anschließender Sekundärreaktion der Olefine begründet [55]. Ethen ist dabei deutlich reaktiver als längerkettige 1-Olefine [56]:

Ethen >> Propen > 1-Buten ~ C<sub>5+</sub>-1-Olefine

Entsprechend ist das Alkan/Alken-Verhältnis der C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe deutlich höher im Vergleich zu den C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen. Mit zunehmender Kettenlänge steigt dann allerdings die Verweilzeit der Alkene aufgrund der Diffusionslimitierung und somit die Wahrscheinlichkeit einer Sekundärreaktion, weshalb auch hier ein höheres Alkan/Alken-Verhältnis vorliegt [57]. Die readsorbierten Alkene können bei einer Sekundärreaktion in Kohlenwasserstoffketten als Kettenstarter fungieren, gespalten oder zum entsprechenden Alkan hydriert werden [56, 58].

Die Olefin-Readsorption mit erneutem Kettenwachstum wird unter anderem als Ursache für die **Doppel- $\alpha$ -Verteilung** diskutiert, welche bei Eisen- und Kobaltkatalysatoren beobachtet werden kann [58]. Durch die Readsorption mit erneutem Kettenstart erfolgt eine positive Verschiebung der Stoffmengenanteile der längerkettigen Kohlenwasserstoffe. Zur Beschreibung der gesamten Produktverteilung werden entsprechend zwei

$\alpha$ -Werte benötigt. Neben der erwähnten Diffusionslimitierung und Readsorption werden in der Literatur auch weitere Ursachen für das Auftreten einer Doppel- $\alpha$ -Verteilung diskutiert. Hierzu zählen Löslichkeitseffekte [56], Zunahme der Physisorptionsneigung mit steigender Kettenlänge [59] und das parallele Kettenwachstum nach zwei unterschiedlichen Mechanismen [60] bzw. an zwei unterschiedlichen aktiven Zentren [61].

Neben der positiven Verschiebung der Stoffmengenanteile bei längerkettigen Kohlenwasserstoffen wird in der Literatur auch von einer negativen Verschiebung berichtet [62]. Im Gegensatz zur positiven Verschiebung ist diese jedoch nicht auf eine Abweichung im Mechanismus oder auf Sekundärreaktionen zurückzuführen, sondern meist auf eine mangelhafte Versuchsdurchführung oder Probenanalyse [52]. Puskas führte hierzu aus, dass auch eine Verzerrung durch eine fehlerhafte GC-Analyse auftreten kann, da die hochsiedenden Kohlenwasserstoffe im GC-Insert möglicherweise nicht vollständig verdampft werden [63]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Problematik ebenfalls festgestellt und durch eine entsprechende GC-Kalibration kompensiert (Anhang A.2). Darüber hinaus diskutierte Puskas auch die Möglichkeit, dass unter bestimmten Reaktionsbedingungen Hydrocracking auftreten kann [52]. Da beim Hydrocracking langkettige Kohlenwasserstoffe schneller gecrackt werden [64], führt dies ebenfalls zu einer negativen Verschiebung bei den hochmolekularen Kohlenwasserstoffen.

Als weitere Fehlerquelle bei der Bestimmung der Produktverteilung bzw. der Wachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  wird die Retention der Hochsieder im Reaktor aufgeführt [65]. Während des Einfahrprozesses oder nach einer Änderung der Reaktionsbedingungen findet eine transiente Akkumulation der längerkettigen Kohlenwasserstoffe in der Flüssigphase im Semi-Batchreaktor bzw. in der intra- und interpartikulären Phase im Festbettreaktor statt und führt zu einer Verzerrung bei der Ermittlung der Produktverteilung. Für eine ordnungsgemäße Quantifizierung ist daher das Erreichen des stationären Zustands zwingend erforderlich.

#### **2.1.4 Katalysatoren und Deaktivierung bei der Fischer-Tropsch-Synthese**

Die Fischer-Tropsch-Synthese ist eine heterogen-katalysierte Reaktion. Hierfür werden hochporöse Trägersysteme, wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{SiO}_2$ , mit katalytisch aktiven Metallen beladen [66]. Die Trägersysteme zeichnen sich durch eine hohe spezifische Oberfläche aus, auf der die Aktivmetalle als Metallcluster dispergiert vorliegen. Die bekanntesten Aktivmetalle für die FTS sind Eisen, Kobalt, Nickel und Ruthenium. Industriell werden nur die zwei erstgenannten eingesetzt, da Ruthenium einen sehr hohen Preis hat und Nickel zu einer hohen Methanselektivität tendiert [67]. Die Wahl des Katalysators und der Reaktionsbedingungen wird dabei durch das gewünschte Zielproduktspektrum vorgegeben. Eisenkatalysatoren eignen sich insbesondere zur Synthese eines niedermolekularen Alkenspektrums, während der Einsatz von Kobaltkatalysatoren ein hochmolekulares Alkanspektrum aufweist [6]. Die Unterschiede in ihrer Reaktionsführung werden im nachfolgenden Abschnitt 2.1.5 näher erläutert. Im Rahmen dieser Arbeit kam ausschließlich ein klassischer FTS-Kobaltkatalysator mit Platin-

promotierung als Modellkatalysator zur Untersuchung der Hydrogenolyse und des alternierenden Prozesses zum Einsatz. Auf eine ausführliche Beschreibung zur Katalysatoroptimierung soll daher an dieser Stelle verzichtet werden (s. hierzu [66 - 68]). Wichtige Einflussfaktoren auf die Aktivität und Selektivität in diesem Zusammenhang sind die Metallclustergrößen bzw. Dispersionsgrad, die Trägergeometrie (Porengröße, Porosität, Tortuosität) und Promotoren. Mittels einer Optimierung auf Basis dieser Parameter ist es zwar möglich, die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  zu beeinflussen, allerdings folgt das Produktspektrum prinzipiell der ASF-Verteilung.

Eine Möglichkeit, das Produktspektrum hinsichtlich der direkten Herstellung von Flüssigkraftstoffen in einem Prozessschritt zu optimieren und somit die ASF-Verteilung zu umgehen, ist die Nutzung von bifunktionellen Katalysatoren mit zwei unterschiedlichen aktiven Zentren. Diese Katalysatoren sind Gegenstand aktueller Untersuchungen [69]. Sie besitzen zum einen FTS-aktive Zentren für die CO-Hydrierung und zum anderen saure Zentren für das Hydrocracking und die Isomerisierung. Zur Bereitstellung der sauren Zentren werden vorwiegend Zeolithe untersucht, aber auch Kohlenstoff, Ton, Aluminiumoxid und Siliziumdioxid. Die Verwendung von Zeolithen in einem einstufigen FTS-Hydrocracking-Prozess erscheint aufgrund der variablen Aciditätseinstellung, der hohen thermischen Stabilität und ihrem bereits etablierten bzw. kommerziellen Einsatz in Hydrocracking-Prozessen als vielversprechend. Allerdings weisen sie auch einige Nachteile auf, wie Deaktivierung durch Verkokung, Herabsetzen der FTS-Aktivität durch eine starke Interaktion mit den Aktivmetallen und eine hohe Diffusionslimitierung aufgrund der Zeolith-typischen Mikroporosität des Trägers. Das in dieser Arbeit untersuchte alternierende FTS-Hydrogenolyse Verfahren soll eine mögliche Alternative zum FTS-Hydrocracking-Prozess darstellen.

Sowohl bei der reinen FTS als auch bei den kombinierten Verfahren kann der Katalysator im Betrieb deaktivieren. Eine Katalysatordeaktivierung beschreibt in der Regel eine zeitliche Aktivitätsabnahme, kann aber auch die Selektivität eines Prozesses beeinflussen. Typische Deaktivierungsmechanismen bei der kobaltkatalysierten Fischer-Tropsch-Synthese und bei Crackprozessen sind [70, 71]:

1. Thermische Sinterung: Abnahme des Dispersionsgrades durch Agglomeration der Aktivmetalle auf der Trägeroberfläche
2. Verkokung: Bildung von Kohlenstoff durch Boudouard-Reaktion oder Dehydrierung und Polymerisation dieser Kohlenstoffspezies
3. Reoxidation: Oxidation des reduzierten Aktivmetalls durch Reaktion mit H<sub>2</sub>O

In der industriellen Anwendung sind Art und Geschwindigkeit der Deaktivierung wichtige Einflussfaktoren auf die Wirtschaftlichkeit eines Prozesses. Bei reversiblen Deaktivierungsmechanismen, wie der Carbidsierung, Oxidation oder teilweise auch der Aktivmetall-Sinterung, ist eine in-situ Regeneration des Katalysators möglich [70], führt aber zu einem entsprechenden Produktionsstillstand. Irreversible Deaktivierungsme-

chanismen, wie die Bildung von oberflächlichen Kohlenstoffablagerungen oder Sinterung des Trägers führen zu einem längeren Produktionsstillstand, da der Katalysator ausgetauscht werden muss. Da insbesondere bei Crackprozessen die Verkokung eine Herausforderung darstellt, ist eine mögliche Deaktivierung bei der Kombination von FTS und Hydrogenolyse in einem alternierenden Prozess zu berücksichtigen.

### 2.1.5 Reaktionsführung und Reaktordesign bei der FTS

Die Selektivität der Fischer-Tropsch-Synthese wird durch verschiedene Reaktionsparameter beeinflusst (vgl. Tab. 2.1) [72]. Folglich ist eine Anpassung der Reaktionsbedingungen und des Reaktordesigns erforderlich, um den Prozess hinsichtlich eines gewünschten Zielproduktspektrums zu optimieren.

Da es sich bei der Fischer-Tropsch-Synthese außerdem um eine stark exotherme Reaktion handelt, ist eine ausreichende Wärmeabfuhr zu gewährleisten. Industriell hat sich der Einsatz von Festbett-, Suspensions- und Wirbelschichtreaktoren etabliert [6]. Beim technischen Betrieb der Reaktoren wird außerdem zwischen Hochtemperatur-FTS (HT-FTS) und Tieftemperatur-FTS (LT-FTS) unterschieden.

Der Temperaturbereich der Hochtemperatur-FTS liegt oberhalb von 300 °C [73]. Bei diesen Temperaturen werden aufgrund der geringen Kettenwachstumswahrscheinlichkeit ( $\alpha < 0,7$ ) lediglich kurzkettige Kohlenwasserstoffe gebildet, welche unter Reaktionsbedingungen gasförmig vorliegen [74]. Diese Zwei-Phasen-Reaktion (gas-fest) wird konventionell in Wirbelschichtreaktoren unter Verwendung eines Eisenkatalysators durchgeführt, kann allerdings auch in Festbettreaktoren erfolgen. Der Vorteil des Wirbelschichtreaktors liegt in der guten Wärmeabfuhr in Kombination mit einer geringen Verweilzeit und ist somit gut geeignet für die Produktion kurzkettiger Olefine.

**Tab. 2.1:** Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Selektivität der FT Synthese [72]. Anstieg mit Parametererhöhung: ↑. Abnahme mit Parametererhöhung: ↓. Komplexer bzw. kein eindeutiger Zusammenhang: \*.

Parameter ↑	Kettenlänge	Isomerisierung	Olefinselektivität	Alkoholselektivität	Verkokung	Methan-selektivität
Temperatur	↓	↑	*	↓	↑	↑
Druck	↑	↓	*	↑	*	↓
H <sub>2</sub> /CO	↓	↑	↓	↓	↓	↑
Umsatz	*	*	↓	↓	↑	↑
Verweilzeit	*	*	↓	↓	*	*

Für die in dieser Arbeit favorisierten Kraftstoffproduktion bei niedrigeren Temperaturen ist der Wirbelschichtreaktor allerdings schwer realisierbar, da flüssige Produkte in den Katalysatorporen akkumulieren und die Stabilität der Wirbelschicht beeinträchtigen. Die Herstellung langkettiger Kohlenwasserstoffe erfolgt daher mittels Tieftemperatur-FTS in Festbettreaktoren oder Suspensionsreaktoren. Der Temperaturbereich liegt

hier zwischen 200 und 240 °C und kann sowohl mit Eisen- als auch Kobaltkatalysatoren durchgeführt werden [73]. Für die Kraftstoffherstellung wird primär Kobalt eingesetzt, da dieser in der Regel etwas aktiver ist als Eisen und vor allem im Gegensatz zu Eisen praktisch kein CO<sub>2</sub> bildet.

Der Einsatz von Suspensionsreaktoren zeichnet sich durch eine gute Wärmeabfuhr aus. Sie eignen sich für den Betrieb mit einer hohen Kettenwachstumswahrscheinlichkeit ( $\alpha > 0,9$ ) [6] und bilden primär Wachse. Im Vergleich werden Festbettreaktoren für die Kraftstoffherstellung mit einer geringeren Kettenwachstumswahrscheinlichkeit ( $0,8 < \alpha < 0,9$ ) betrieben [74], um eine Flutung des Katalysatorbettes durch eine Akkumulation der flüssigen Wachse zu vermeiden.

Sowohl beim Einsatz des Suspensions- als auch des Festbettreaktors zur Kraftstoffherstellung ist ein nachgeschalteter Hydrocracking-Prozess notwendig, um die entstehenden Wachse in den gewünschten Kettenlängenbereich von C<sub>5</sub> bis C<sub>20</sub> zu cracken.

Die charakteristischen Merkmale und Unterschiede der genannten Reaktortypen sind in Tab. 2.2 zusammengefasst.

**Tab. 2.2:** Charakteristika industriell relevanter Reaktortypen in der Fischer-Tropsch-Synthese [74].

Parameter	Festbettreaktor		Suspensionsreaktor	Wirbelschichtreaktor
	multitubular	microchannel		
<b>Phasen</b>	g bzw. g+l	g bzw. g+l	g+l	g
<b>Katalysatorgröße</b>	> 2 mm	< 0,1 mm	< 0,1 mm	< 0,1 mm
<b>Stofftransportlimitierung</b>	hoch	gering	mittel	mittel-gering
<b>Wärmetransportlimitierung</b>	hoch	gering	gering	mittel-gering
<b>Mechanische Belastung</b>	gering	gering	hoch	hoch
<b>Produktabtrennung</b>	einfach	einfach	schwierig	sehr einfach
<b>Scale-up Risiko</b>	gering	gering	mittel	mittel
<b>Scale-up Skaleneffekt</b>	mittel-gering	gering	hoch	(sehr) hoch
<b>Katalysatorvergiftung</b>	lokal	lokal	global	global
<b>Limitierung der Minimal-einspeisung</b>	keine	keine	Katalysatorabsenkung	Defluidisierung

### 2.1.6 Reaktionskinetische Beschreibung der Fischer-Tropsch-Synthese

Grundsätzlich lassen sich mathematische Ansätze zur Beschreibung von intrinsischen Reaktionskinetiken in zwei Gruppen unterteilen. Zum einen existieren formalkinetische Ansätze, welche durch messungsbasierte Parametrisierung z.B. eines einfachen Potenzansatzes (Gl. (2.7)) oder eines komplexeren LHHW-Ansatzes (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, Gl. (2.8)) aufgestellt werden. Die Parameter (z.B.  $k_m(T)$ ,  $n$  und  $m$  in Gl. (2.7)) werden dabei so gewählt, dass sie die Messergebnisse im untersuchten Messbereich, unabhängig von ihrer Plausibilität, möglichst genau abbilden.

$$r_{FTS,intr} = k_m(T) \cdot c_{CO,g}^m \cdot c_{H_2,g}^n \quad (2.7)$$

$$r_{FTS,intr} = k_m(T) \cdot \frac{c_{CO,g}^m \cdot c_{H_2,g}^n}{(1 + K_1(T) \cdot c_{CO,g}^o + K_2(T) \cdot c_{H_2,g}^p)^q} \quad (2.8)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_m(T)$  und Affinitätskonstante  $K(T)$  stellen dabei den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit dar und ergeben sich nach dem Arrhenius-Ansatz (Gl. (2.9)) aus den Häufigkeitskonstanten  $k_{m,0}$  bzw.  $K_0$  sowie der Aktivierungsenergie  $E_A$  bzw. der scheinbaren Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{ads,schein}$ .

$$k_m = k_{m,0} \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \quad \text{bzw.} \quad K = K_0 \cdot e^{\frac{-\Delta H_{ads,schein}}{R \cdot T}} \quad (2.9)$$

Neben den formalkinetischen Ansätzen existieren noch mechanistische Ansätze zur Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten. Grundsätzlich handelt es sich hierbei um den eleganteren Lösungsweg, welcher normalerweise die Kenntnis der ablaufenden Reaktionsschritte erfordert. Tatsächlich existieren derzeit aber nur wenige Reaktionen, deren Mechanismus weitgehend geklärt ist (z.B. Ammoniaksynthese). Bei einem ungeklärten Mechanismus kann dennoch mittels Best-Fit-Verfahren aus einer Reihe mechanistischer Ansätze, welche auf postulierten Reaktionsabläufen beruhen, ein zumindest plausibler formalkinetischer Ansatz gewählt werden.

Der in dieser Arbeit verwendete mechanistische Ansatz zur Berechnung der FTS-Reaktionsgeschwindigkeit beruht auf dem Kinetikmodell von Yates und Satterfield [75] bzw. Sarup und Wojciechowski [76], welches von Pöhlmann [77] für den in dieser Arbeit verwendeten Katalysator parametrisiert wurde. Das Best-Fit-Modell unterstellt als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine bimolekulare Reaktion zweier Oberflächenspezies. Die zwei Oberflächenspezies stammt aus dissoziativ adsorbiertem Wasserstoff und aus einer dazu konkurrierenden und nicht dissoziativen Adsorption von Kohlenmonoxid. Der Bedeckungsgrad der Oberfläche wird dabei von Kohlenmonoxid dominiert. Der daraus abgeleitete, kinetische Ansatz lautet wie folgt:

$$r_{FTS,intr} = k_m(T) \cdot \frac{c_{CO,g} \cdot c_{H_2,g}}{(1 + K_1(T) \cdot c_{CO,g})^2} \quad (2.10)$$

Da die Methanbildung nicht der klassischen FTS-Kinetik folgt, wurde für diese von Pöhlmann [77] ein gesonderter formalkinetischer Ansatz gewählt und im FTS-Ansatz entsprechend exkludiert.

$$r_{CH_4,FTS,intr} = k_{m,CH_4,FTS,intr}(T) \cdot \frac{c_{CO,g} \cdot c_{H_2,g}^{1,75}}{(1 + K_{1,CH_4,FTS,intr}(T) \cdot c_{CO,g})^{2,23}} \quad (2.11)$$

$$r_{C_2+,FTS,intr} = k_{m,C_2+,FTS,intr}(T) \cdot \frac{c_{CO,g} \cdot c_{H_2,g}}{(1 + K_{1,C_2+,FTS,intr}(T) \cdot c_{CO,g})^2} \quad (2.12)$$

Die CO-Verbrauchsrate entspricht damit der Summe beider kohlenstoffbasierter Bildungsraten:

$$r_{CO,FTS,intr} = r_{CH_4,FTS,intr} + r_{C_2+,FTS,intr} \quad (2.13)$$

## 2.2 Hydrogenolyse

Die Hydrogenolyse (HL) ist eine metall-katalytische Crackreaktion, welche im Gegensatz zum sauren Cracken (FCC-Verfahren, Hydrocracking) und thermischen Cracken (Steamcracking, Visbreaking) nicht industriell eingesetzt wird. Vielmehr handelt es sich um eine parasitäre Nebenreaktion bei Hydrierprozessen, welche es bisher grundsätzlich zu minimieren galt. Innerhalb dieser Arbeit soll allerdings gezeigt werden, dass die Hydrogenolyse auch gewinnbringend in einem alternierenden Fischer-Tropsch/Hydrogenolyse-Prozess eingesetzt werden kann. Eine günstige Wahl der Reaktionsparameter vorausgesetzt, führt der alternierende Betrieb zu einer Steigerung der Aktivität und Verbesserung der Selektivität hinsichtlich der Kraftstoffproduktion.

In der Literatur finden sich zwar zahlreiche Untersuchungen zur Hydrogenolyse, welche von Bond [78] zusammengefasst wurden; diese beziehen sich jedoch vorwiegend auf Untersuchungen im 2-Phasen-System (gas-fest) mit Pt-, Pd-, Ir-, Ni-, Ru-, oder Rh-Katalysatoren; der Hintergrund ist meist die Minimierung der Hydrogenolyse zur Optimierung der Veredelungsprozesse Hydrotreating und Hydrocracking. Zur Co-katalysierten Hydrogenolyse flüssiger Kohlenwasserstoffe existieren nur wenige Untersuchungen [79 - 84]. Zur Modellierung des alternierenden FT/HL-Prozesses und zum besseren Verständnis der Hydrogenolyse wird daher in der vorliegenden Arbeit ein Schwerpunkt auf die Untersuchung dieser Reaktion im 3-Phasen-System gelegt.

### 2.2.1 Reaktion und Mechanismus der Hydrogenolyse

Bei der Hydrogenolyse erfolgt an einem aktivem Metallzentrum die Spaltung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung in einem Alkan, gefolgt von einer anschließenden Hydrierung der Bruchstücke [85]. Grundsätzlich kann die Spaltung der Kohlenstoffbindung an jeder Stelle im Molekül stattfinden. Somit gilt zunächst allgemein nachfolgende Reaktionsgleichung für die Hydrogenolyse eines Alkans mit der Kettenlänge  $n$ :



Welche C-C-Bindung in dem Alkan gespalten wird, hängt von verschiedenen Faktoren ab (siehe Kapitel 2.2.2). Die Hydrogenolyse ist eine exotherme Reaktion, deren Reaktionsenthalpie vom Ort der C-C-Spaltung abhängt. Beim endständigen Cracken beträgt die Reaktionsenthalpie etwa  $-54 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Davon ausgenommen ist die Ethanspaltung mit einem Wert von  $-65 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Spaltung einer inneren C-C-Bindung weist eine Reaktionsenthalpie im Bereich von  $-42 \text{ bis } -44 \text{ kJ mol}^{-1}$  auf.

Für die Hydrogenolyse im 2-Phasen-System (gas-fest) existieren in der Literatur verschiedene postulierte Mechanismen [78], welche sich zumeist nur im Ablauf des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts unterscheiden. Grundsätzlich können sie allgemein durch die nachfolgenden Schritte beschrieben werden:

1. Adsorption der Edukte
2. Irreversibler Bruch einer C-C-Bindung
3. Hydrierung der Bruchstücke und Desorption

## Adsorption

Kristyan [86] erarbeitete für die Hydrogenolyse von Ethan an einem Metallkatalysator (Ni, Pd oder Co) eine moderate Beschreibung des Mechanismus, der zunächst die kontroverse Frage nach dem Ablauf des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts offenlässt. Hierbei wird die dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vorgelagerte Eduktadsorption im 2-Phasen-System sowohl für Wasserstoff (Gl. (2.15)) als auch für Ethan (Gl. (2.16), hier als unbestimmtes Alkan) als dissoziative Adsorption angenommen. Belege für eine dissoziative Adsorption finden sich in Deuteriumexperimenten mit Wasserstoff und Alkanen, bei denen in beiden Fällen ein Austausch von Wasserstoffatomen mit Deuteriumatomen beobachtet werden konnte [87, 88].

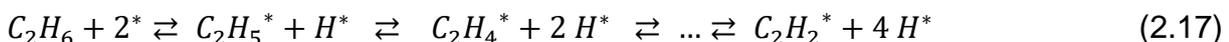


Das Alkan bildet unter Abspaltung von  $x$  H-Atomen eine oder mehrere C-M-Bindungen aus, wobei die C-C-Bindung zunächst erhalten bleibt. Erst ab einem gewissen Dehydrierungsgrad ist die C-C-Bindung für eine Spaltung ausreichend geschwächt. Unsicherheit herrscht allerdings darüber, wie stark die reaktive Spezies für eine Spaltung dehydriert sein muss, und ob eine reaktive Spezies dabei dominiert oder eine statistische Verteilung verschieden dehydrierter Spezies auf der Oberfläche vorliegt. Mehrere Studien weisen darauf hin, dass der sich einstellende Dehydrierungsgrad des Alkans (Anzahl  $x$  der abgespaltenen H-Atome) abhängig vom Katalysator, der Alkankettenlänge und des  $H_2$ /Alkan-Verhältnis [78, 89, 90] sein kann:

In kinetischen Untersuchungen zur Ethan-Hydrogenolyse ermittelte Sinfelt [91, 92] unterschiedliche Werte für  $x$  in Abhängigkeit des Katalysators. Diese reichten von  $x = 6$  für Rhodium, Palladium und Platin,  $x = 4$  für Nickel, Ruthenium, Osmium und Iridium, sowie  $x = 2$  für Kobalt.

Flaherty [93] ermittelte ähnliche Werte für Pt und Rh bei der Ethan-Hydrogenolyse und stellte darüber hinaus eine Abhängigkeit von der Alkankettenlänge fest. Bei der Hydrogenolyse von Hexan statt Ethan ermittelte er einen größeren Dehydrierungsgrad bei dem Pt-Katalysator, wohingegen dieser beim Rh-Katalysator abnahm.

Ein hohes  $H_2$ /Alkan-Verhältnis führt grundsätzlich zu einem höheren  $H_2$ -Bedeckungsgrad und beeinflusst damit ebenfalls den Dehydrierungsgrad. Gudkov postulierte aus kinetischen [89] und mechanistischen [90] Untersuchungen in Zusammenarbeit mit Guzzi, dass dabei nicht nur eine möglicherweise konkurrierende Alkanadsorption minimiert wird, sondern nach Le Chatelier auch die Dehydrierung der adsorbierten Alkanspezies. Gudkov verdeutlicht dies am Beispiel von Ethan in einer mehrstufigen Dehydrierung der adsorbierten Alkanspezies, welche mit zunehmenden Wasserstoffpartialdruck immer weiter zurückgedrängt wird:



Die zusammenhängenden Gleichgewichtsreaktionen führen vermutlich dazu, dass verschiedene dehydrierte Spezies parallel auftreten, deren Ausprägung vom  $H_2$ /Alkan-

Verhältnis abhängen und unterschiedliche Hydrogenolyse-Reaktivitäten aufweisen [78, 89].

Ungeklärt bleibt dabei allerdings, ob es sich bei der Eduktadsorption um eine konkurrierende [93] oder nicht-konkurrierende [91] Adsorption handelt. Zwar weist die Reaktion das typische Verhalten einer konkurrierenden Adsorption nach Langmuir-Hinshelwood auf [89], eine Unterscheidung zwischen einer tatsächlichen konkurrierenden Adsorption und einer konzentrationsabhängigen Einstellung des Dehydrierungsgleichgewichts als Ursache ist dabei allerdings nicht möglich [78].

### Irreversibler Bruch einer C-C-Bindung bei der Hydrogenolyse

Grundsätzlich herrscht Einigkeit darüber, dass die irreversible Spaltung der C-C-Bindung bei der Hydrogenolyse der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist [87, 89, 90, 94]. Entsprechend laufen die vorgelagerte Eduktadsorption und die darauffolgende Hydrierung der Bruchstücke im Vergleich zur Spaltung des Kohlenwasserstoffes viel schneller ab. Dies wurde in den umfangreichen Arbeiten von Sinfelt [91, 92, 95, 96] zunächst postuliert und später von Dumesic et. al. [97 - 100] u.a. mittels DFT-Berechnungen in kinetischen Simulationen bestätigt.

Der Mechanismus der Spaltung wird in der Literatur allerdings kontrovers behandelt. Dabei dominieren drei mögliche Mechanismen zur Beschreibung dieses Schritts, welche in Anlehnung an Kristyan [86] durch nachfolgende Reaktionsgleichung zusammengefasst werden können:



Dargestellt ist hier die Abspaltung einer Methylgruppe von einer allgemeinen adsorbierten Alkanspezies (Gl. (2.16)) für die folgenden möglichen Szenarien:

- H<sup>\*</sup>-assistierte Spaltung:  $B = H^*, p = 1$
- Spontane Spaltung:  $B = 1^*, p = 0$
- H<sub>2</sub>-assistierte Spaltung:  $B = 1^* + H_2, p = 2$

Die Evaluierung der postulierten Mechanismen mittels kinetischer Daten an unterschiedlichen Katalysatoren erbrachte allerdings bisher keine weiterführenden Erkenntnisse [86, 101, 102], da eine qualitative Unterscheidung aufgrund der ähnlichen Kurvenverläufe nicht möglich ist.

Neben dem vergleichsweise einfachen, mechanistischen Ansatz von Kristyan, welcher auf der Hydrogenolyse von Ethan basiert, existieren noch komplexere Ansätze für gasförmige C<sub>2+</sub>-Alkane. Diese postulieren, zum Teil auf der Basis von DFT-Berechnungen, eine mehrfache α,β bzw. α,γ-koordinierte Adsorption des Alkans [103, 104].

### Hydrierung der Bruchstücke und Desorption

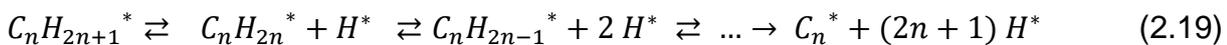
Bei der klassischen Untersuchung der Hydrogenolyse mit der Modellsubstanz Ethan wird der Hydrierung der Bruchstücke und der Desorption wenig Beachtung geschenkt

[78]. Dies ist nicht überraschend, da die Bruchstücke nicht weiter gespalten werden können, die Hydrierung sowie die Desorption der C<sub>1</sub>-Spezies sehr schnell ablaufen und eine Produktinhibierung durch Readsorption von Methan in der Anwesenheit von Wasserstoff vernachlässigt werden kann [87].

Die Spaltung von C<sub>2+</sub>-Alkanen stellt jedoch einen komplexeren Sachverhalt dar. Nach der Spaltung besteht mindestens ein Spaltprodukt aus mehr als einem C-Atom. Folglich ist bei dieser adsorbierten Produktspezies auch die Möglichkeit gegeben, dass sie nicht sofort hydriert und desorbiert wird, sondern durch konsekutives Cracken weiter gespalten wird. Beide Mechanismen unterscheiden sich dabei deutlich in der entstehenden Produktverteilung (siehe Kapitel 2.2.2).

### Nebenreaktionen der Hydrogenolyse

Die wichtigste Nebenreaktion der Hydrogenolyse mit Übergangsmetallen der Gruppen 8 bis 10 ist die vollständige Dehydrierung der adsorbierten Alkanspezies (Gl. (2.19)) [105]. Die sukzessive Dehydrierung der adsorbierten Alkanspezies führt zu einer zunehmenden Stärkung der C-M-Bindung. Spätestens bei der vollständigen Dehydrierung ist die Bindungsstärke derart ausgeprägt, dass eine erneute Hydrierung dieser Spezies nicht mehr möglich ist [87]. Eine Regeneration des Katalysators ist dann nur noch per oxidativer Behandlung möglich.



Aus der Reaktionsgleichung (2.19) ist ersichtlich, dass die Vorstufen dieser Koksbildung gleichzeitig auch die aktiven Spezies zur Hydrogenolyse beinhalten. Eine Minimierung der Koksbildung ohne einen Aktivitätsverlust bezüglich der Hydrogenolyse ist daher eine herausfordernde Aufgabe. Eine Minimierung der vollständigen Dehydrierung ist grundsätzlich durch eine Erhöhung des Wasserstoffpartialdrucks möglich, dies minimiert allerdings auch die Hydrogenolyseaktivität. Eine Kompensation dieses Aktivitätsverlustes kann wiederum durch eine Temperaturerhöhung realisiert werden. Hohe Temperaturen führen zwar prinzipiell ebenfalls zu einer zunehmenden C-H-Spaltung und zur Ausbildung stärkerer C-M-Bindungen, gleichzeitig wird aber auch die Spaltung der C-C-Bindung beschleunigt [78].

Als weitere mögliche Nebenreaktion der Hydrogenolyse wird die Polymerisation diskutiert [87, 105]. Guzzi [87] zeigte für unterschiedliche Katalysatoren und Trägerkombinationen, dass in Abwesenheit von Wasserstoff Methan dissoziativ auf der Oberfläche chemisorbiert und grundsätzlich eine Polymerisation von chemisorbierten CH<sub>x</sub>-Spezies stattfinden kann. Gl. (2.20) zeigt hierfür beispielhaft die Reaktion zweier adsorbierten Methylen-Spezies.



Die Ergebnisse beruhen jedoch auf einem zweistufigen Verfahren, in dem zunächst kurzzeitig in einer H<sub>2</sub>-freien Atmosphäre Methan auf der Oberfläche adsorbiert wurde und anschließend eine Behandlung mit Wasserstoff erfolgte. Guzzi ermittelte bei

einem Pt/Co/AlO<sub>x</sub>-Katalysator zwar nur eine vergleichsweise geringe Methanchemisorption, aber mit hoher Polymerisationsneigung. Es ist jedoch fraglich, ob die Polymerisationsreaktion in Anwesenheit von Wasserstoff in einem signifikanten Ausmaß stattfindet. Kulikova [83] stellte zwar bei der Hydrogenolyse von Hexadecan einen erhöhten Anteil von C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen fest. Sie postulierte allerdings, dass diese Kohlenwasserstoffe direkte Spaltprodukte aus der Hydrogenolyse seien.

Bei der Verwendung eines bifunktionellen Katalysators treten außerdem Isomerisierung und Hydrocracken als Nebenreaktionen auf. Die am metallkatalytisch aktiven Zentrum dehydrierte Spezies migriert hierbei auf der Oberfläche zu einem Brønsted-sauren Zentrum. An diesem findet die Isomerisierung und  $\beta$ -Spaltung statt. Danach erfolgt eine erneute Migration zum metallkatalytisch aktiven Zentrum und eine anschließende Hydrierung dieser Oberflächenspezies [106]. Beim idealen Hydrocracken wird aufgrund des dabei ablaufenden Mechanismus kein Methan gebildet.

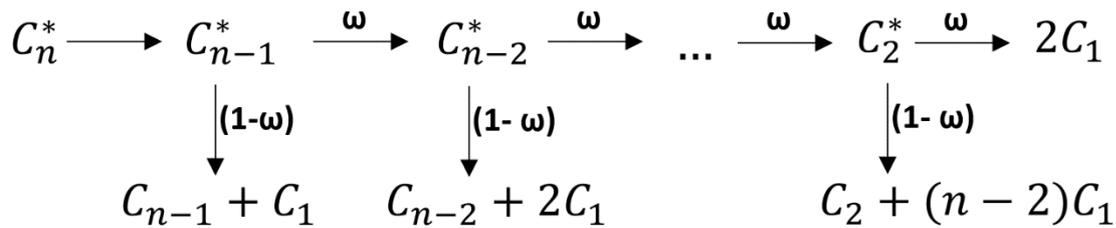
### 2.2.2 Produktverteilung des primären Crackens bei der Hydrogenolyse

Die Produktverteilung der Hydrogenolyse wird maßgeblich durch die örtliche Spaltungswahrscheinlichkeit der C-C-Bindungen und den Umsatz bestimmt. Zur Differenzierung der beiden Einflussgrößen muss zwischen primärem und sekundärem Cracken unterschieden werden. Primäres Cracken beschreibt das erstmalige Cracken eines Kohlenwasserstoffs. Die dabei entstehenden Produkte sind nur von der örtlichen Spaltungswahrscheinlichkeit der C-C-Bindung abhängig. Werden diese Produkte nach der Desorption weiter gecrackt, wird dies als sekundäres Cracken bezeichnet.

Bei der Hydrogenolyse können verschiedene Crackmechanismen vorliegen, welche häufig auch in Kombination auftreten [81]. Die Crackmechanismen können in drei Hauptgruppen unterteilt werden:

- I. Demethylierung (Methanolysis, „deep hydrogenolysis“)
- II. Homogen verteilte Hydrogenolyse (nicht-spezifische Hydrogenolyse)
- III. Spezifische Hydrogenolyse

Methanolysis wird in der Literatur häufig als Synonym für die Demethylierung von Alkanen, also für die Abspaltung einer terminalen Methylgruppe, verwendet. Als Produkt entsteht hierbei lediglich Methan, während das um eine Methylgruppe gekürzte Eduktmolekül zunächst auf der Oberfläche des Katalysators verbleibt. Diese adsorbierte Alkanspezies kann nun entweder (a) hydriert werden und desorbieren oder (b) auf der Katalysatoroberfläche verbleiben und sukzessiv weiter demethyliert werden („deep hydrogenolysis“). Letzteres wird innerhalb dieser Arbeit als konsekutive Demethylierung bezeichnet. Die konsekutive Demethylierung weist einen reversen Mechanismus zur Kettenwachstumswahrscheinlichkeit auf, weshalb sie von Osterloh auch als Rückreaktion der FTS bezeichnet wird [79]. Nach Osterloh kann die adsorbierte Spezies mit einer konsekutiven Crackwahrscheinlichkeit  $\omega$  weiter demethyliert werden oder mit der Wahrscheinlichkeit  $(1 - \omega)$  desorbieren (vgl. Abb. 2.4).



**Abb. 2.4:** Schematische Darstellung der konsekutiven Demethylierungswahrscheinlichkeit  $\omega$  zur Berechnung der Produktverteilung aus der konsekutiven Crackreaktion in Anlehnung an Osterloh [79].

Analog zur ASF-Verteilung ist es somit möglich, mittels eines Parameters, der konsekutiven Demethylierungswahrscheinlichkeit  $\omega$ , die Produktverteilung für das konsekutive Cracken eines Alkans zu bestimmen. Häufig wird die Produktverteilung als Stoffmengenverteilung  $\tilde{x}_{i,n}$  in Bezug auf die gecrackte Ausgangsalkanmenge mit der Kettenlänge  $n$  angegeben und kann im Falle von Methan auch Werte größer 1 annehmen. Die relative Produktverteilung  $\tilde{x}_{i,n}$  der entstehenden Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge  $i \geq 2$  wird nach Gl. (2.21) berechnet und jene von Methan nach Gl. (2.22). Die Herleitung der Berechnungsformeln erfolgte über eine geometrische Reihenentwicklung. Die Berechnung der klassischen Produktverteilung  $x_i$  ist in Gl. (2.23) gegeben.

$$\tilde{x}_{i,n} = \frac{\Delta n_i}{\Delta n_n} = \omega^{(n-i-1)}(1 - \omega) \quad n > i \geq 2 \quad (2.21)$$

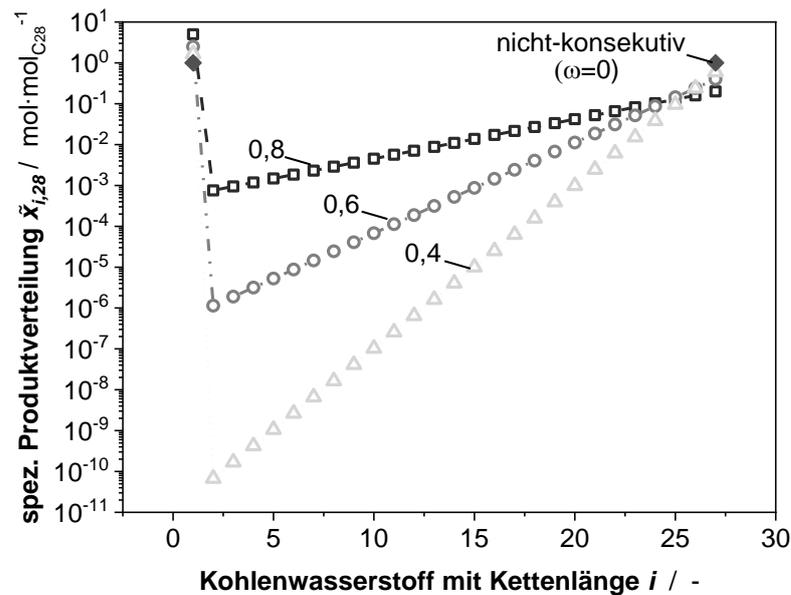
$$\tilde{x}_{1,n} = \frac{\Delta n_{CH_4}}{\Delta n_n} = \frac{1 - (n-1)\omega^{(n-2)} + (n-2)\omega^{(n-1)}}{1 - \omega} + n\omega^{(n-2)} \quad (2.22)$$

$$x_i = \frac{\tilde{x}_{i,n}}{\sum_{i=1}^{n-1} \tilde{x}_{i,n}} \quad (2.23)$$

Die nicht-konsekutive Demethylierung kann in diesem Kontext als Sonderfall des konsekutiven Crackens behandelt werden ( $\omega = 0$ ). Abb. 2.5 zeigt die Produktverteilungen für verschiedene konsekutive Demethylierungswahrscheinlichkeiten nach dem primären Cracken von Octacosan. Die Ermittlung der Produktverteilung des sekundären Crackens bei der konsekutiven Demethylierung ist deutlich komplexer, da hierfür konzentrations- und alkankettenlängenabhängige Crackraten mitberücksichtigt werden müssen.

Bei der homogen verteilten Hydrogenolyse wird innerhalb eines Moleküls keine spezifische C-C-Bindung gespalten, stattdessen ist die Wahrscheinlichkeit des Spaltungsorts für jede C-C-Bindung gleich [80]. Hingegen weisen bei der spezifischen Hydrogenolyse bestimmte C-C-Bindungen eine erhöhte Crackwahrscheinlichkeit auf.

Kulikova untersuchte die Hydrogenolyse mit einem unpromotierten Co-Katalysator und einer Alkanmischung [82 - 84]. Auf der Basis ihrer Ergebnisse postulierte sie eine Zunahme der Crackwahrscheinlichkeit ausgehend von der Mitte des Alkans zu dessen Enden. Diese Beobachtung wurde bisher nur von Kulikova diskutiert und steht im Kontrast zur Produktverteilung des Hydrocrackings mit bifunktionellen Katalysatoren. Bei bifunktionellen Katalysatoren wird eine entgegengesetzte Crackwahrscheinlichkeit beobachtet – diese nimmt vom Zentrum nach außen ab [107, 108].



**Abb. 2.5:** Produktverteilung der Demethylierung am Beispiel von Octacosan für verschiedene konsequente Crackwahrscheinlichkeiten  $\omega$ .

Die Produktverteilungen der homogen verteilten und der spezifischen Hydrogenolyse nach Kulikova sind beispielhaft in Abb. 2.6 dargestellt.

Die Crackmechanismen, welche zu diesen unterschiedlichen Verteilungen führen, können in verschiedenen Ausprägungen und in Kombinationen auftreten [78, 79]. Zielgerichtete Untersuchungen hierzu sind jedoch nicht bekannt. Mögliche Einflussfaktoren auf den Crackmechanismus sind [93] [109]:

- Temperatur
- Wasserstoff-Alkan-Konzentrationsverhältnis
- Kettenlänge
- aktives Zentrum (Metall, Clustergröße, Vorbehandlung etc.)

Die Temperaturabhängigkeit ergibt sich aus unterschiedlichen Aktivierungsenergien bezüglich der Spaltung einer C-C-Bindung in Abhängigkeit von ihrer Position, welche von Flaherty mittels DFT-Berechnungen ermittelt wurden [93, 103].

Eine hohe Oberflächensättigung durch Wasserstoff führt zu einer geringeren Aktivität der konsekutiven Demethylierung, da die Bruchstücke schneller hydriert werden, gleichzeitig wird von einer Zunahme der spezifischen Hydrogenolyse berichtet [110]. Dies wird neben dem Wasserstoff-Alkan-Konzentrationsverhältnis auch durch die Clustergröße des Aktivmetalls beeinflusst [111].

Die homogene Hydrogenolyse tritt v.a. auf unedlen Metalloxiden und -sulfiden sowie zu einem geringeren Anteil auch bei Metallen wie Platin und Iridium auf [80].

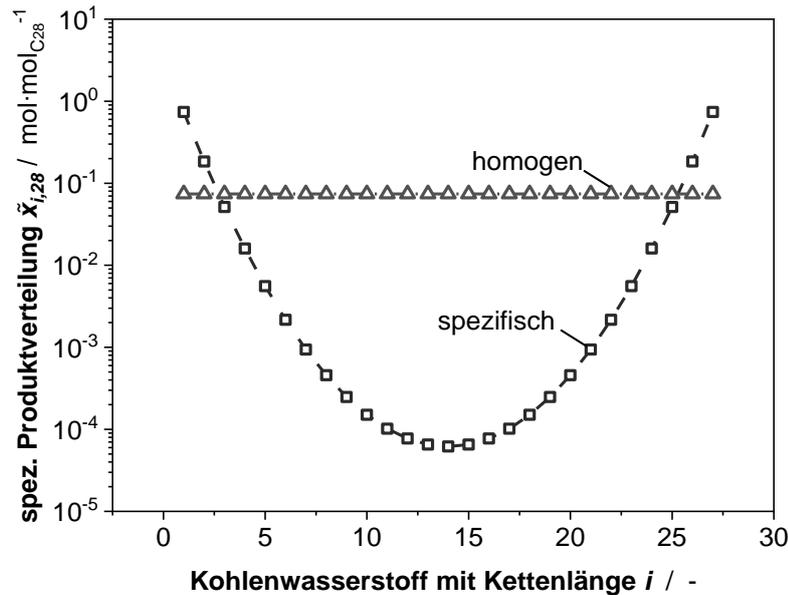


Abb. 2.6: Homogene und spezifische Produktverteilung am Beispiel von Octacosan. Berechnung der spezifischen Verteilung nach Kulikova [82 - 84].

### 2.2.3 Katalysatoren & Deaktivierung bei der Hydrogenolyse

Die Hydrogenolyse wird vorwiegend von den Übergangsmetallen der 8. bis 10. Hauptgruppe katalysiert. In ihrer Funktion als Katalysator weisen sie dabei deutliche Unterschiede in ihrer Aktivität auf. Nachfolgend ist die Aktivitätsreihenfolge bekannter Katalysatoren der Hydrogenolyse von  $C_{4+}$ -Alkane in der Gasphase aufgeführt [78]:



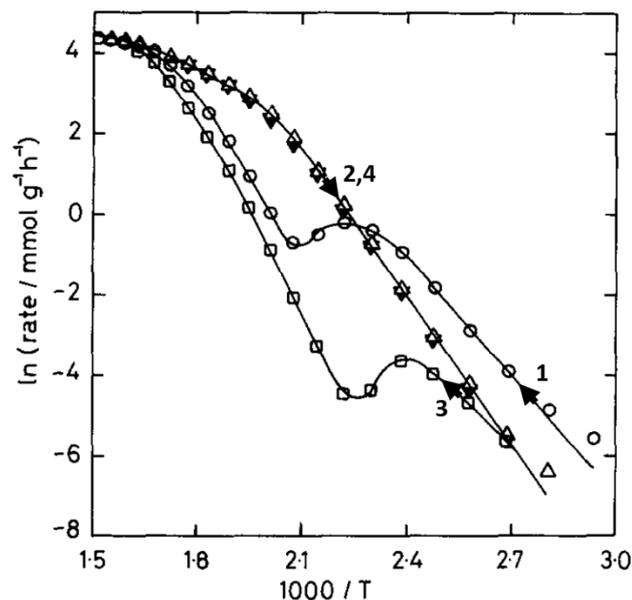
Die Metalle innerhalb einer Gruppierung zeigen eine ähnliche Hydrogenolyseaktivität, hingegen unterscheiden sich die Gruppen untereinander um den Faktor  $10^4$  [78]. Typische Trägermaterialien, die hinsichtlich ihrer Hydrogenolyseaktivität untersucht wurden, sind  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{AlO}_x$  und Zeolithe [78, 91, 95, 112 - 115].

Einen weiteren Einfluss auf die Aktivität und Selektivität stellt die Vorbehandlung des Katalysators dar. Bond und Hooper [116] untersuchten bei einem Ru-Katalysator die Auswirkung einer ROR-Behandlung (Reduktion-Oxidation-Reduktion) auf die Hydrogenolyseaktivität. Nach der ROR-Behandlung stellten sie eine Abschwächung der Wasserstoff-Oberflächen-Bindung fest. Hierdurch konnten bei erhöhtem Wasserstoffpartialdruck deutlich höhere Reaktionsraten erreicht werden. Die Wasserstoffadsorption ist ein entscheidender Faktor bei der Durchführung der Hydrogenolyse. Eine zu hohe Oberflächensättigung durch Wasserstoff führt zu einer Abnahme der Aktivität, eine zu geringe Oberflächensättigung fördert die Deaktivierung des Katalysators.

Abgesehen von der Reoxidation, weist der Katalysator während der Hydrogenolyse die gleichen Deaktivierungsmechanismen wie bei der Fischer-Tropsch-Synthese auf. Die Deaktivierung durch chemi- bzw. physisorbierten Kohlenstoffablagerungen stellt allerdings die größte Herausforderung dar. Der Begriff Kohlenstoffablagerung steht hierbei auch für verschiedenartige nicht reaktive und meist hochmolekulare Kohlen-

wasserstoffe, welche die Oberfläche des Katalysators blockieren. Die Reaktivität der oberflächengebundenen Kohlenwasserstoffe nimmt mit der sukzessiven Abspaltung von Wasserstoffatomen ab. Dies ist besonders bei langkettigen Alkanen problematisch, da hier die Wahrscheinlichkeit der C-H-Spaltung zunimmt [78, 117].

Der Übergang zwischen reversibler und irreversibler Deaktivierung des Katalysators ist dabei fließend. Bond [105] untersuchte das Deaktivierungsverhalten eines  $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators in Abhängigkeit der Temperatur. Hierbei stellte er ein Hystereseverhalten bezüglich der Reaktionsrate während der Temperaturerhöhung fest, nicht aber bei der Temperatursenkung (Abb. 2.7).



**Abb. 2.7:** Arrhenius-Plot der Hydrogenolyse von n-Butan an einem  $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Katalysator (10-facher  $\text{H}_2$ -Überschuss) mit sequenzieller Temperatursteigerung (1,3) und -senkung (2,4) [105].

Bond begründete das Hystereseverhalten durch die Bildung stark dehydrierter Spezies im unteren Temperaturbereich, welche erst bei höherer Temperatur mit Wasserstoff reagieren. Bei der zweiten Temperaturerhöhung ist die Reaktionsrate wegen der verbliebenen stark gebundenen Oberflächenspezies zunächst geringer als bei der ersten. Im oberen Temperaturbereich werden dennoch wieder die ursprünglichen Reaktionsraten erreicht.

Neben der weiter oben genannten ROR-Behandlung zur Stabilisierung des Katalysators gegenüber einer Deaktivierung werden in der Literatur auch die Optimierung der Clustergröße und der Einsatz von bimetallicen Katalysatoren diskutiert.

Eine geringere Clustergröße bei Pt-Katalysatoren führt zu einer Abnahme der Kohlenstoffablagerung, dies wird auf den großen Anteil an Oberflächenatomen mit niedriger Koordinationszahl zurückgeführt [118 - 121].

Der Einsatz von bimetallicen Katalysatoren wie Pt-Re, Pt-Ir oder Pt-Sn in Reformierungsprozessen führt ebenfalls zu einer Abnahme der Kohlenstoffablagerung

[105, 122]. Dies kann zum einen auf eine geringere Neigung der Additivkomponenten zur Koksbildung [122] und zum anderen auf die Unterbrechung der monometallischen Oberfläche [105] zurückgeführt werden.

### 2.2.4 Reaktionskinetische Beschreibung der Hydrogenolyse

In der Literatur finden sich eine Vielzahl reaktionskinetischer Beschreibungen der Hydrogenolyse, welche sich zumeist auf die Hydrogenolyse von Ethan beschränken. Taylor beschrieb die Reaktion zunächst mittels eines einfachen Potenzansatzes, welcher von Sinfelt [91, 92, 123] um einen Inhibierungsterm erweitert wurde (s. Gl. (2.24)). Sinfelt erklärte die Inhibierung allerdings nicht durch eine konkurrierende Adsorption zwischen Wasserstoff und Ethan, sondern durch die vorgelagerte Dehydrierung der adsorbierten Alkanespezies. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wurde die C-C-Spaltung unter Reaktion mit molekularem Wasserstoff angenommen.

$$r_{HG,intr} = \frac{k_m(T) \cdot c_{Ethan,g}}{1 + K_1 \cdot c_{H_2,g}^n} \quad \text{mit } n = \frac{x}{2} \quad (2.24)$$

Die Reaktionsordnung  $n$  bezüglich der Wasserstoffkonzentration steht mechanistisch mit der Anzahl  $x$  der vom Alkan abgespaltenen H-Atome im Zusammenhang. Sinfelts Untersuchungen verschiedener Metall-Katalysatoren auf  $SiO_2$  ergaben für Rhodium, Palladium und Platin einen  $x$ -Wert von sechs, vier für Nickel, Ruthenium, Osmium und Iridium sowie für Kobalt einen Wert von zwei.

Die Ansätze von Taylor und Sinfelt vernachlässigen allerdings die Tatsache, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer unendlich kleinen Wasserstoffkonzentration gegen Null laufen müsste. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die adsorbierten Spaltprodukte nicht mehr vollständig zu Methan hydriert werden können. Kristyan et. al. [86] entwickelten daher verschiedene reaktionskinetische Ansätze, welche dies berücksichtigen. Im Gegensatz zu Sinfelt gehen Kristyan et. al. allerdings von einer konkurrierenden Eduktadsorption aus, lassen dabei aber die Frage nach dem detaillierten Ablauf des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts offen. Die mechanistischen Grundlagen wurden in dieser Arbeit bereits in Kapitel 2.2.1 erläutert.

Grundsätzlich lassen sich die reaktionskinetischen Ansätze von Kristyan in einem formalkinetischen LHHW-Ansatz zusammenfassen:

$$r_{HL,intr} = \frac{k_m(T) \cdot c_{Alkan} \cdot c_{H_2}^m}{(1 + K_1 \cdot c_{H_2}^{0,5} + K_2 \cdot c_{Alkan} \cdot c_{H_2}^n)^p} \quad (2.25)$$

Die Exponenten  $m$ ,  $n$  und  $p$  sind abhängig vom mechanistischen Ablauf der geschwindigkeitsbestimmenden Spaltung der C-C-Bindung im Alkan (siehe auch Reaktionsmechanismus Gl. (2.18)). Kristyan unterscheidet dabei drei verschiedene Möglichkeiten: Spontane Spaltung ( $B = *$ ),  $H^*$ -assistierte Spaltung ( $B = H^*$ ) und  $H_2$ -assistierte Spaltung ( $B = H_2$ ). Die entsprechenden Reaktionsparameter in Abhängigkeit des Reaktionsmechanismus sind in Tab. 2.3 gelistet.

**Tab. 2.3:** Reaktionsparameter  $m$ ,  $n$  und  $p$  in Abhängigkeit des postulierten Reaktionsmechanismus des geschwindigkeitbestimmenden Schrittes (RDS) nach Kristyan [86].

RDS-Mechanismus	$B$	$m$	$n$	$p$
I. Spontane Spaltung	*	-0,5x	-0,5x	2
II. H <sup>*</sup> -assistierte Spaltung	H <sup>*</sup>	0,5(1-x)	-0,5x	2
III. H <sub>2</sub> -assistierte Spaltung	H <sub>2</sub>	0,5(2-x)	-0,5x	1

Der reaktionskinetische Ansatz wurde von Kristyan ursprünglich für Ethan aufgestellt, konnte allerdings von Bond [78, 102] und Flaherty [93, 103, 124] erfolgreich für länger-kettige, gasförmige Alkane verallgemeinert werden. Bond stellte für C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkane fest, dass die negative Reaktionsordnung  $m$  bezüglich des Wasserstoffs mit zunehmender Kettenlänge ‚positiver‘ wird und begründete dies qualitativ mit einer erhöhten Adsorptionsneigung der länger-kettigen Kohlenwasserstoffe und einer folglich verbesserten konkurrierenden Adsorption gegenüber Wasserstoff. Flaherty [93] untersuchte im 2-Phasensystem ebenfalls den Einfluss der Kettenlänge (C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>) auf die Reaktionsrate und stellte, wie auch Bond, eine Erhöhung der Reaktionsrate mit zunehmender Kettenlänge fest. Flaherty begründete dies allerdings im Hinblick auf die Theorie des Übergangszustandes mittels eines dominanten entropischen Effekts. Berechnungen zeigten, dass langkettige n-Alkane einen größeren Teil ihrer Entropie bei der Adsorption in Form von intramolekularer Schwingung und Konfiguration behalten und dies zu einem Anstieg der Umsatzrate führt [93, 124]. Im Gegensatz zu Bond geht Flaherty bei dem untersuchten Iridium-Katalysator von einer konstanten Reaktionsordnung aus ( $m = -3$ ).

Die in der Literatur angegebenen scheinbaren Aktivierungsenergien zur Alkanhydrogenolyse decken einen Wertebereich von 50 bis 250 kJ mol<sup>-1</sup> ab [85, 91, 112]. Aktivierungsenergien der 2-Phasen Hydrogenolyse nehmen in der Regel mit zunehmender Kettenlänge ab [102]. Wobei Ethan mit 200 bis 250 kJ mol<sup>-1</sup> die höchste Aktivierungsenergie aufweist [78, 91]. Die hohen scheinbaren Aktivierungsenergien entstehen aufgrund der endothermen Natur der vorgelagerten Gleichgewichtsreaktion zur Bildung der reaktiven Spezies [78].

## 2.3 Kopplung der Fischer-Tropsch-Synthese und der Hydrogenolyse

Die Tieftemperatur-FTS im Festbettreaktor wird industriell im stationären Zustand durchgeführt. Die Katalysatorporen sind dabei meist vollständig (Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha > 0,8$ ) mit flüssigem Wachs gefüllt [125]. Die Porenfüllung erniedrigt die Reaktionsrate und erhöht die Methanselektivität. Das Konzept der Kopplung der FTS mit der Hydrogenolyse soll diese beiden Nachteile minimieren.

### 2.3.1 Einflüsse der Produktakkumulation in der Fischer-Tropsch-Synthese

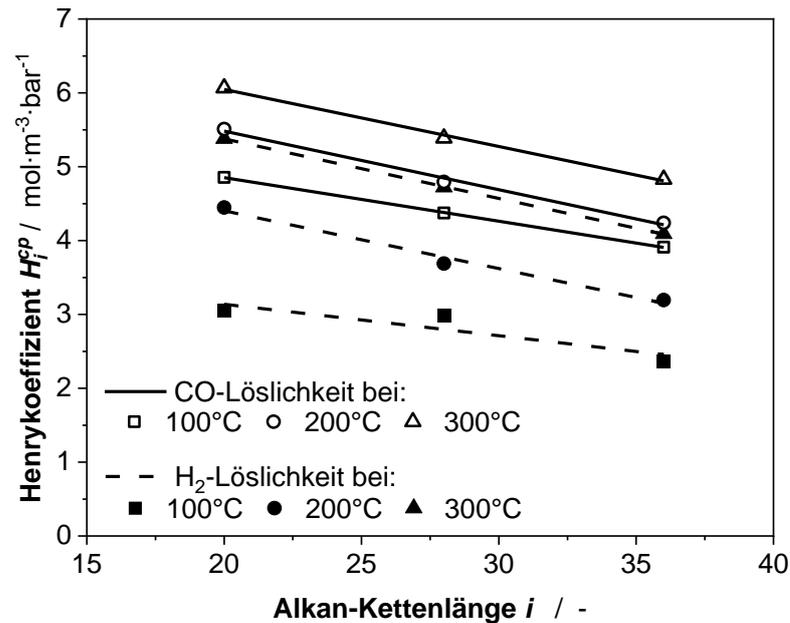
Während der Einlaufphase eines frischen FT-Katalysators akkumulieren langkettige Kohlenwasserstoffe im Porensystem des Katalysators, wobei kurzkettige Kohlenwasserstoffe aufgrund ihres hohen Dampfdruckes ausgetragen werden. Die mittlere Kettenlänge der flüssigen Kohlenwasserstoffe im Porensystem nimmt dabei stetig zu. Eine Akkumulation findet so lange statt, bis das System einen stationären Zustand erreicht. In diesem befinden sich die Bildung aller Kohlenwasserstoffe durch die FTS im „Fließgleichgewicht“ mit deren Austrag [125 - 127]. Abhängig von der vorliegenden Wachstumswahrscheinlichkeit kann dieser Austrag auf die Gasphase limitiert sein oder durch „Überlaufen“ der Poren zusätzlich durch einen Flüssigkeitsstrom erfolgen [125]. Die Akkumulation dieser flüssigen Wachse in den Poren des Katalysators führt zur Ausbildung eines 3-Phasen-Systems, bei dem der Stofftransport der Eduktkomponenten  $H_2$  und  $CO$  zu den katalytisch aktiven Zentren im Inneren des Katalysatorpartikels gehemmt wird.

Grundsätzlich lassen sich Stofftransportvorgänge bei heterogen-katalysierten Reaktionen in zwei Bereiche einteilen: extrapartikulärer und intrapartikulärer Stofftransport. Der extrapartikuläre Stofftransport beschreibt den Stoffübergang zwischen der Gasphase und der äußeren Oberfläche des Katalysatorpartikels. Dieser kann unter typischen Reaktionsbedingungen der LT-FTS im Hinblick auf die effektive Reaktionskinetik vernachlässigt werden [128]. Beim intrapartikulären Stofftransportvorgang in den flüssigkeitsgefüllten Poren des Katalysators müssen allerdings die Löslichkeit der Eduktkomponenten und deren diffusiver Stofftransport berücksichtigt werden.

### Löslichkeit von $H_2$ und $CO$ in flüssigen Alkanen

Die Löslichkeit von  $H_2$  und  $CO$  wird von der mittleren Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe und der Temperatur beeinflusst. Eine einfache mathematische Beschreibung des Lösungsgleichgewichts kann durch den Henry-Koeffizienten  $H_i^{cp}$  ( $c_i = H_i^{cp} \cdot p_i$ ) erfolgen. Abb. 2.8 zeigt die von Chao [129] ermittelten Henry-Koeffizienten für  $CO$  und  $H_2$  bei einem jeweiligen Druck von 10 bar. Bei 200 °C, also einer typischen Temperatur der FTS, ist die Löslichkeit von  $CO$  etwa 30 % höher als die von  $H_2$ . Außerdem steigt die Löslichkeit beider Gase mit abnehmender Kettenlänge und steigender Temperatur.

Das Lösungsgleichgewicht in Abhängigkeit der genannten Parameter kann bei fehlenden Messdaten auch mittels (halb-)empirischen Näherungsformeln [130, 131] oder Zustandsgleichungen (z.B. SRK [132], PR [133], VTPR [134]) abgeschätzt werden.

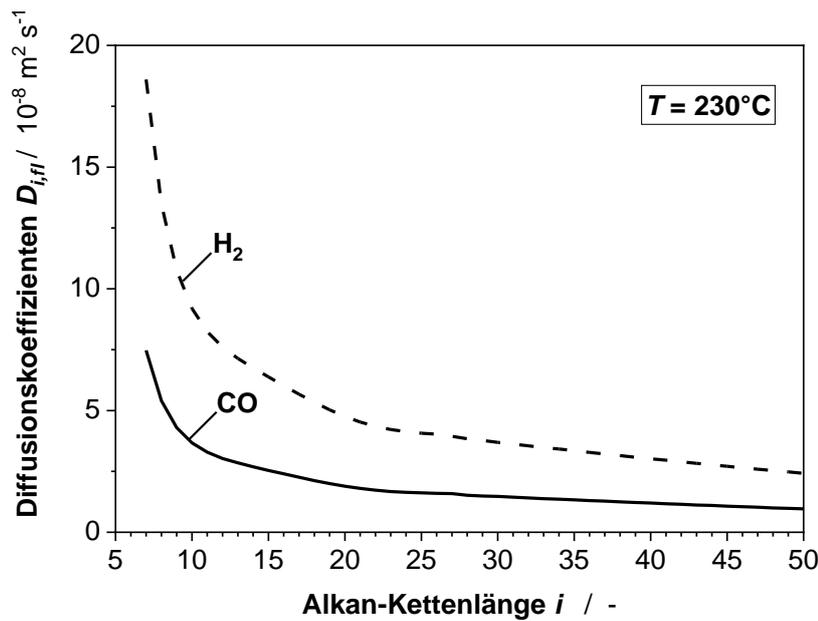


**Abb. 2.8:** Temperaturabhängigkeit der Henrykoeffizienten  $H_f^{cp}$  von CO und H<sub>2</sub> in Alkanen mit unterschiedlicher Kettenlänge [129].

### Diffusiver Stofftransport von H<sub>2</sub> und CO in flüssigkeitsgefüllten Poren

Die Beschreibung des diffusiven Stofftransports in den Poren des Katalysators erfolgt über die Diffusionskoeffizienten der Synthesegaskomponenten H<sub>2</sub> und CO. Für einen vollständig entleerten Katalysator gilt der Diffusionskoeffizient in der Gasphase, während für einen vollständig gefüllten Katalysator jener in der Flüssigphase gilt. Der Diffusionskoeffizient in der Gasphase ist dabei um den Faktor 100 bis 150 höher als in der Flüssigphase [135]. Folglich kann in vollständig entleerten Katalysatorpartikeln bzw. im leeren Porenraum eines teilgefüllten Katalysators eine Stofftransportlimitierung vernachlässigt werden [77]. Die Diffusionskoeffizienten der Synthesegaskomponenten H<sub>2</sub> und CO in der Flüssigphase sind, wie auch die Löslichkeit, von der Temperatur und der Kettenlänge der Alkane abhängig. Die Diffusionskoeffizienten beider Komponenten können nach Erkey [136] korreliert werden und sind in Abb. 2.9 für eine konstante Temperatur von 230 °C dargestellt.

Innerhalb eines Temperaturbereichs von 150 bis 300 °C weisen die Diffusionskoeffizienten eine lineare Temperaturabhängigkeit auf ( $D_{H_2}, D_{CO} \sim T$ ) [136, 137]. Mit Zunahme der Kettenlänge nehmen die Diffusionskoeffizienten beider Synthesegaskomponenten in der Flüssigphase ab. Der Diffusionskoeffizient von H<sub>2</sub> ist gegenüber CO etwa doppelt so hoch und führt bei einer Stofftransportlimitierung in den Poren des Katalysators zu einer Änderung des H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses. Darüber hinaus zeigt sich ein exponentieller Anstieg der Diffusionskoeffizienten hin zu kürzeren Kettenlängen.

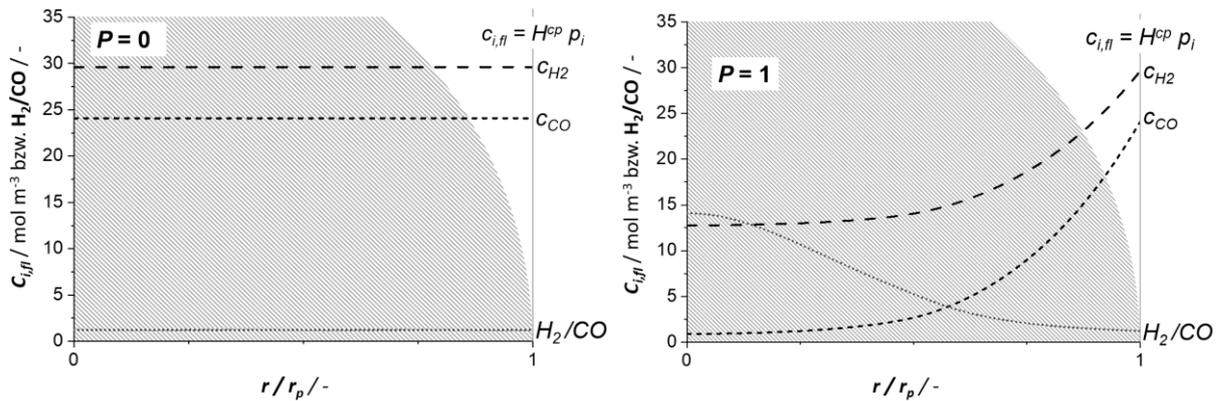


**Abb. 2.9:** Diffusionskoeffizienten von  $H_2$  und  $CO$  bei  $230 \text{ °C}$  in Abhängigkeit der mittleren Alkan-kettenlänge der akkumulierten Kohlenwasserstoffe in der Flüssigphase [136].

### Folgen der Stofftransportlimitierung der Synthesegaskomponenten

Bereits bei der stationären Führung der FTS zeigt sich ein komplexer Zusammenhang zwischen der Löslichkeit und der Porendiffusion von  $H_2$  und  $CO$ , welcher sowohl die Aktivität als auch die Selektivität beeinflusst. Ausgehend von einem vollständig gefüllten Katalysator und einer stöchiometrischen Synthesegaszusammensetzung für die FTS ( $p_{H_2}/p_{CO} = 2$ ) führt die höhere  $CO$ -Löslichkeit zu einer leicht unterstöchiometrischen Konzentrationsverteilung ( $c_{H_2,fl}/c_{CO,fl} \approx 1,5$ ) an der Katalysatoroberfläche.

Eine unterstöchiometrische Konzentrationsverteilung begünstigt das Kettenwachstum und verringert die Methanbildung. Beim anschließenden diffusiven Transport durch die Poren nehmen die Konzentrationen beider Synthesegaskomponenten zur Partikelmittle aufgrund der Stofftransportlimitierung ab. Da  $H_2$  einen höheren Diffusionskoeffizienten aufweist, ist hier die Konzentrationsabnahme weniger ausgeprägt als bei  $CO$ . Folglich steigt das Verhältnis  $c_{H_2,fl}/c_{CO,fl}$  stark an, wodurch die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit abnimmt und die Methanbildung zunimmt [77, 138]. Darüber hinaus führt die Abnahme beider Konzentrationen zu einem negativen Einfluss auf die Reaktionskinetik und der Porennutzungsgrad nimmt ab. Die entsprechenden intrapartikulären Konzentrationsprofile nach dem Modellansatz von Pöhlmann [77] zeigt beispielhaft Abb. 2.10 sowohl für ein leeres Katalysatorpartikel (Porenfüllgrad  $P = 0$ ) als auch für ein vollständig mit Kohlenwasserstoffen gefülltes Partikel ( $P = 1$ ).



**Abb. 2.10:** Schematische Darstellung des Einflusses des Füllgrads  $P$  auf die intrapartikulären Konzentrationsprofile der Synthesegaskomponenten in einem sphärischen Katalysatorpartikel. Modellierung nach Pöhlmann [77] für folgende Reaktionsbedingungen:  $p_{H_2} = 10$  bar,  $p_{CO} = 5$  bar,  $T = 200$  °C,  $d_p = 5$  mm, mittlere Kettenlänge akkumulierter Wachse: 28.

### Einfluss der Kohlenwasserstoffakkumulation auf den Produktabtransport

Neben der Stofftransportlimitierung der Synthesegaskomponenten wird auch der Abtransport der Produkte durch den Füllgrad beeinflusst. Dies wurde erstmals von Huff und Satterfield [125] untersucht. Im Falle vollständig gefüllter Katalysatorporen stellt sich ein „Fließgleichgewicht“ zwischen den produzierten Kohlenwasserstoffen und deren Abtransport ein. Der Abtransport erfolgt sowohl durch Verdunstung über die Gasphase als auch durch „Überlaufen“ der Poren über die Flüssigphase. Eine Messung der Produktzusammensetzung am Rektorausgang folgt dann der ASF-Verteilung.

Liegen allerdings nur teilgefüllte Poren vor, gehen Huff und Satterfield davon aus, dass kein Abtransport über einen Flüssigphasenstrom stattfindet. Für diesen instationären Fall in der Anfangsphase der FTS kann die Massenbilanz für ein finites Element  $m$  der Katalysatorschüttung bezogen auf einen Kohlenwasserstoff der Kettenlänge  $n$  wie folgt aufgestellt werden:

$$\frac{dX_{n,m}}{dt} = r_{n,m} - Y_{n,m} + Y_{n,m-1} \quad (2.26)$$

Die Flüssigphasenakkumulation in den Poren  $dX_{n,m}/dt$  ergibt sich damit aus der Kohlenwasserstoffsynthese  $r_{n,m}$  sowie deren Abtransport  $Y_{n,m}$  und Antransport  $Y_{n,m-1}$  über die Gasphase.

Ihre Modellierungen ergaben, dass die Zeit bis zur vollständigen Füllung des ersten Katalysatorpartikels exponentiell mit abnehmender Kettenwachstumswahrscheinlichkeit zunimmt und zwischen wenigen Minuten ( $\alpha = 0,95$ ) und mehreren Tagen ( $\alpha < 0,83$ ) variieren kann (Abb. 2.11 links). Bevor die Füllzeit erreicht ist, akkumulieren langkettige Kohlenwasserstoffe in den Poren des Katalysators und verlassen den Reaktor nicht. Folglich entsteht eine Abweichung der Stoffmengenanteile langkettiger Kohlenwasserstoffe (am Ausgang des Reaktors) bezüglich der Produktverteilung nach Anderson-Schulz-Flory, wenn noch keine vollständige Füllung ( $P = 1$ ) erreicht ist (Abb. 2.11 rechts).

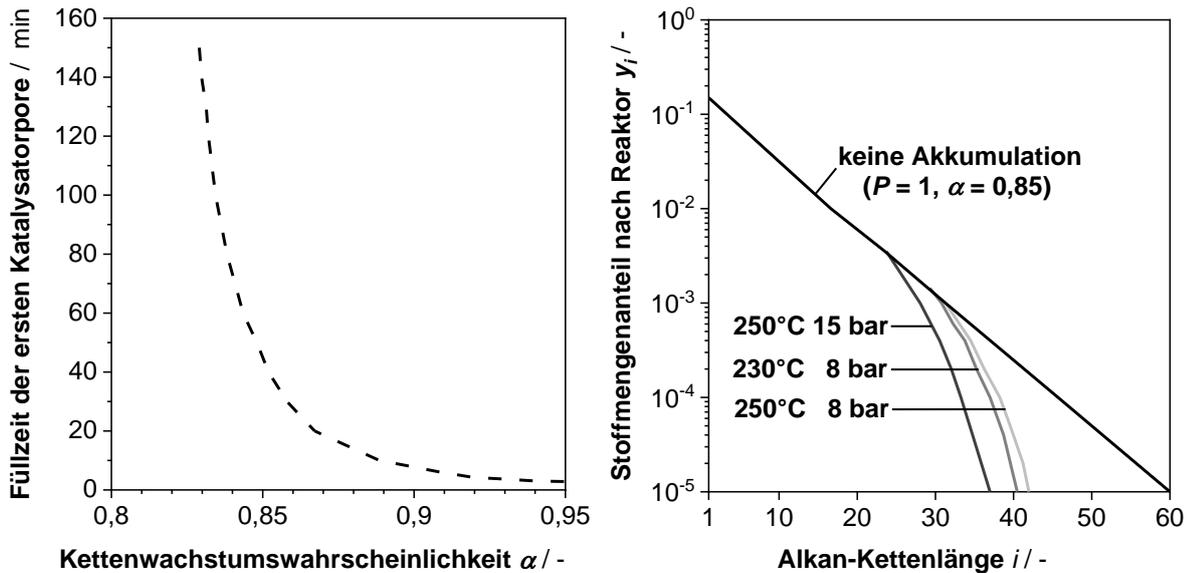


Abb. 2.11: Modellergebnisse nach Huff und Satterfield zur Wachsakkumulation in den Katalysatorporen bei der FT-Synthese. Reaktionsbedingungen und Modellannahmen siehe [125].

Zur Modellierung des Abtransports der Kohlenwasserstoffe postulierten Huff und Satterfield eine Partialdruckeinstellung nach Raoult:

$$p_i = x_i \cdot p_{satt,i} \tag{2.27}$$

Rößler [128] konnte allerdings zeigen, dass der sich einstellende Dampf- bzw. Partialdruck der abtransportierten Komponente hin zu niedrigeren Füllgraden  $P$  im Katalysatorpartikel abnimmt. Zur Beschreibung dieses Sachverhalts führte er für eine Reinstofffüllung den füllgradabhängigen Relativpartialdruck  $\Phi(P)$  ein:

$$\Phi_i(P) = \frac{p_i}{p_{satt,i}} \tag{2.28}$$

Durch Kombination der Gl. (2.27) und Gl. (2.28) kann der füllgradabhängige Partialdruck der Komponente  $i$  einer Kohlenwasserstoffmischung innerhalb einer Katalysatorpore beschrieben werden:

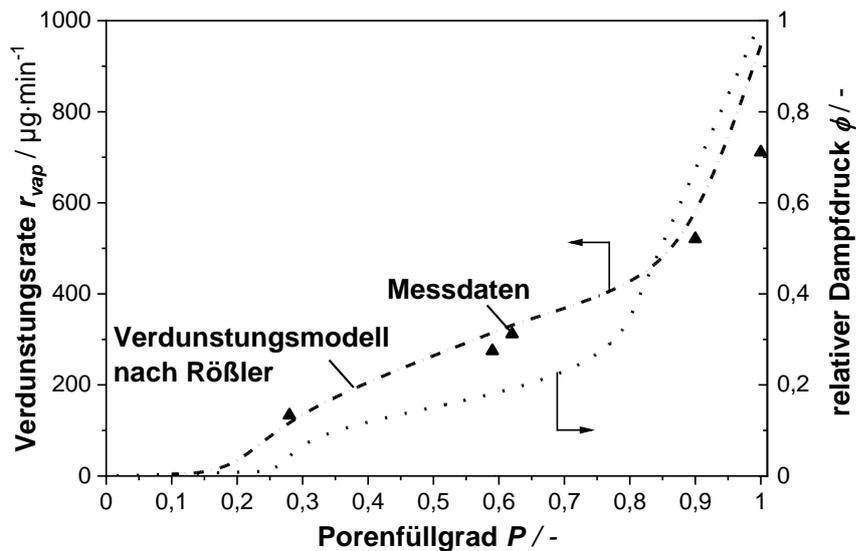
$$p_i = \Phi_i(P) \cdot x_i \cdot p_{satt,i} \tag{2.29}$$

Der Relativpartialdruck  $\Phi$  basiert auf der BET-Theorie zur Beschreibung einer Typ IV bzw. Typ V Desorptionsisotherme. Da deren Lösung eine iterative Nullstellensuche erfordert, ermittelte Rößler einen empirischen Ansatz zur Berechnung des Relativpartialdrucks  $\Phi$  in Abhängigkeit des Füllgrades:

$$\Phi = \left[ \frac{1}{P \cdot K_1 + K_2 \left(\frac{P}{K_3}\right)^{K_9}} + \frac{1}{K_4 + K_5 \left(\frac{P}{K_6}\right)^{K_{10}}} \right]^{-1} + K_7 \left(\frac{P}{K_8}\right)^{K_{11}} \quad \text{für } P \leq 0,8 \tag{2.30}$$

Die hier verwendeten  $K$ -Parameter sind abhängig von der Temperatur, der mittleren Kettenlänge der akkumulierten Kohlenwasserstoffe und von den Eigenschaften des Katalysatorpartikels. Für den in dieser Arbeit verwendeten Katalysator wurden die Parameter bereits hinreichend untersucht. Abb. 2.12 zeigt einen Vergleich der nach Rößler modellierten Verdunstungsrate zu experimentell ermittelten Werten aus einer

TG-Messung [128]. Die modellierte Verdunstungsrate ist dabei abhängig von der relativen Dampfdruckänderung in Abhängigkeit des Porenfüllgrades. Bei einem Porenfüllgrad größer 80 % verliert Gl. (2.30) bei dem auch in dieser Arbeit verwendeten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatorträger allerdings ihre Gültigkeit. Rößler führte dies auf ein abweichendes Makroporenverhalten (20 % Makroporen) zurück. Aufgrund fehlender Untersuchungen zu diesem Verhalten erfolgt in diesem Bereich eine lineare Regression bis zum Relativedampfdruck  $\Phi = 1$  für ein vollständig gefülltes Katalysatorpartikel  $P = 1$ .



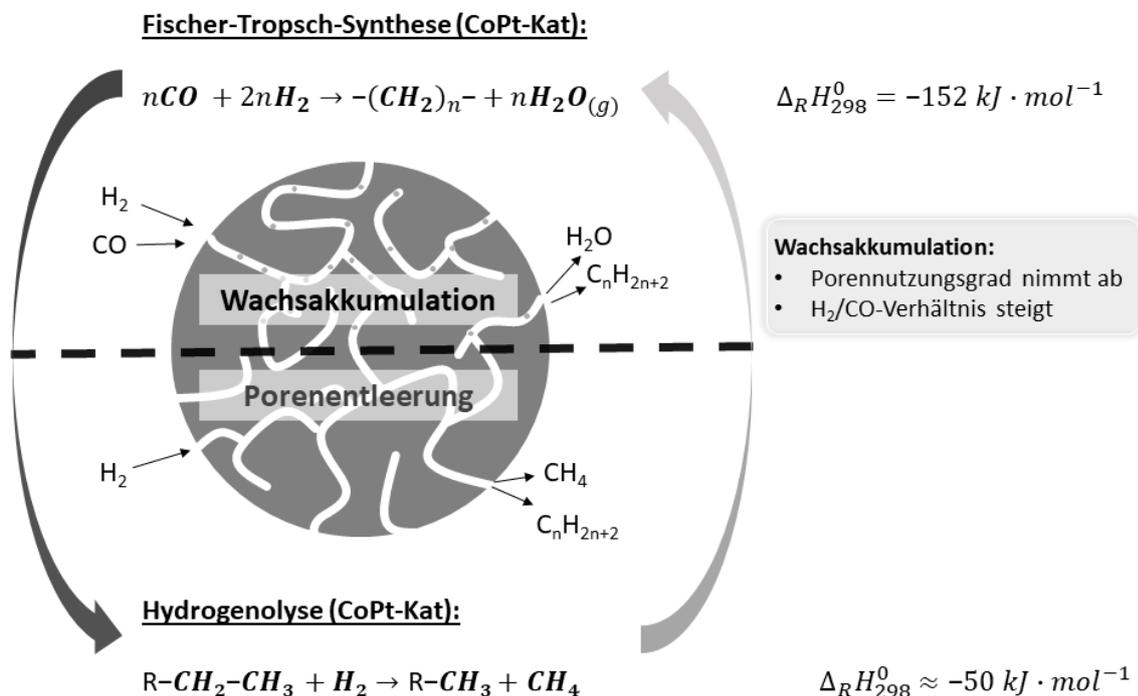
**Abb. 2.12:** Zusammenhang zwischen der Verdunstungsrate und dem relativen Dampfdruck in Abhängigkeit des Porenfüllgrades nach Rößler [126, 128] für den in dieser Arbeit verwendeten Pt-promotierten  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator.

Eine detaillierte Beschreibung der Verdunstungskinetik folgt in Kapitel 5.5.1.4. In Bezug auf die Ergebnisse von Huff und Satterfield ist davon auszugehen, dass zum einen eine Porenfüllung aufgrund des verminderten Relativedampfdruckes schneller erreicht wird als von Huff und Satterfield modelliert wurde (Abb. 2.11 links). Zum anderen sollte eine Abweichung der Produktzusammensetzung von der ASF-Verteilung bereits bei kürzeren Kettenlängen auftreten (Abb. 2.11 rechts).

### 2.3.2 Konzept der alternierenden Prozessführung

Der beschriebene Speichereffekt der Katalysatorpartikel bzw. des Katalysatorbettes soll in einem instationären, alternierenden Prozess dazu genutzt werden, die Produktverteilung hinsichtlich der (bei Raumtemperatur) flüssigen Kraftstofffraktion ( $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ ) zu optimieren, um möglichst auf einen nachgeschalteten Hydrocracking-Prozess verzichten zu können. Hierzu müssen die im Katalysatorbett akkumulierten Kohlenwasserstoffe vor dem Erreichen der vollständigen Füllung gecrackt und die Katalysatorpartikel dadurch entleert werden. Dies soll durch die von Kobalt und Platin katalysierte Hydrogenolyse realisiert werden, indem von einem Synthesegasgemisch auf eine  $\text{H}_2/\text{N}_2$ -Atmosphäre frei von Kohlenstoffmonoxid umgeschaltet wird (Abb. 2.13).

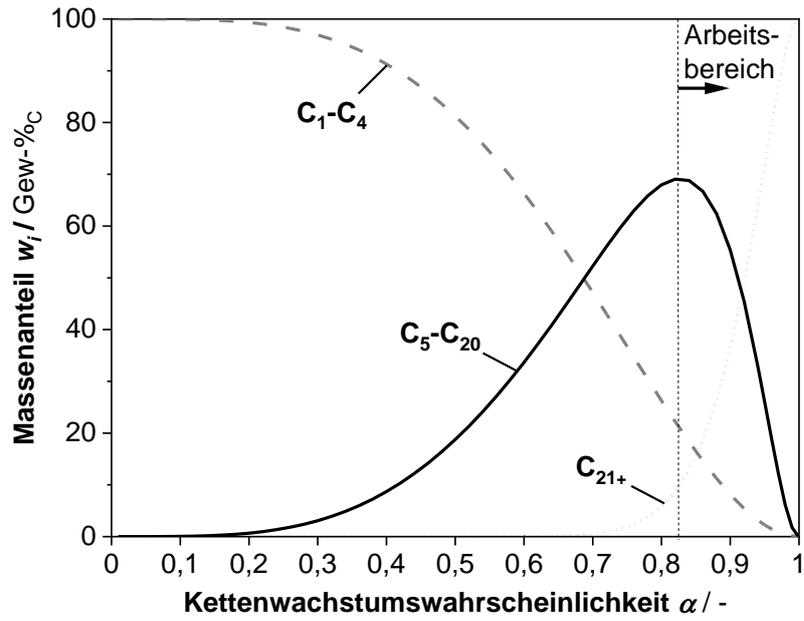
Da während der Hydrogenolyse keine FTS-Produkte gebildet werden, muss dieser Zeitraum als Totzeit im Gesamtprozess betrachtet werden. Durch den verbesserten Stofftransport der Synthesegaskomponenten in den teilgefüllten Poren während der instationären FTS ist allerdings insgesamt von einer Erhöhung der mittleren Reaktionsrate auszugehen, welche die Totzeit durch die Hydrogenolyse kompensiert. Darüber hinaus ist ein niedrigeres mittleres  $H_2/CO$ -Verhältnis im Vergleich zum stationären Prozess zu erwarten, was sich durch eine verringerte Produktion der  $C_1$ - $C_4$ -Kohlenwasserstoffe positiv auf die  $C_5$ - $C_{20}$ -Selektivität auswirkt. Eine Vorhersage über den Einfluss der Hydrogenolyse-Produkte auf die Selektivität des Gesamtprozesses ist an dieser Stelle noch nicht möglich.



**Abb. 2.13:** Konzeptdarstellung des Umschaltvorganges zwischen Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) und Hydrogenolyse (HL) durch Substitution von CO durch  $N_2$ .

Die klassischen Produktanteile der verschiedenen Fraktionen nach der ASF-Verteilung sind in Abb. 2.14 in Abhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit dargestellt. Die höchste  $C_5$ - $C_{20}$ -Selektivität wird bei einer Kettenwachstumswahrscheinlichkeit von 0,83 erreicht. Hier beginnt der ideale Arbeitsbereich des alternierenden FTS/HL-Prozesses hinsichtlich der angestrebten Selektivitätsverbesserung.

Die Abgrenzung des oberen Arbeitsbereiches ist deutlich komplexer, da sie von der Fülldauer, der realisierbaren Entleerungsdauer und der Produktbildung aus der Hydrogenolyse abhängt. Besonders bei kurzen Füllzeiten durch hohe  $\alpha$ -Werte würden die akkumulierten Kohlenwasserstoffe bzw. deren Crackprodukte aus der Hydrogenolyse mehrheitlich am Gesamtproduktspektrum beitragen.



**Abb. 2.14:** Berechnete Massenanteile der relevanten Fraktionen in Abhängigkeit der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  mit Kennzeichnung des idealen Arbeitsbereichs für den alternierenden FT/HL-Prozess ( $\alpha > 0,83$ ).



### 3 Hintergrund und Zielsetzung dieser Arbeit

Die Fischer-Tropsch-Synthese ist ein bereits intensiv untersuchter und etablierter Prozess zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen in einem weiten Kettenlängenspektrum. In der LT-FT-Festbettsynthese wird die effektive Reaktionsrate durch die Akkumulation flüssiger Kohlenwasserstoffe im Porensystem des Katalysators vermindert.

Grundsätzliches Ziel dieser Arbeit ist die Vorstellung einer Konzeptidee, welche sowohl eine Erhöhung der diffusionslimitierten Reaktionsgeschwindigkeit der FTS als auch eine Verbesserung der Selektivität hinsichtlich der Flüssigkraftstofffraktion ermöglichen soll. Dies soll durch eine alternierende Betriebsweise zwischen FTS (Produktionsbetrieb) und Hydrogenolyse (Porenentleerungsbetrieb) erreicht werden. Während des Porenentleerungsbetriebs sollen die akkumulierten langkettigen Kohlenwasserstoffe im Porensystem des Katalysators durch die Hydrogenolysereaktion gecrackt und so auch die Diffusionslimitierung in den Katalysatorporen minimiert werden. Der Porenentleerungsbetrieb soll vor einem „Überlaufen“ der Poren gestartet werden. Damit werden die während des FTS-Betriebs zurückgehaltenen langkettigen Kohlenwasserstoffe gecrackt, bevor sie den Reaktorausgang erreichen.

Im ersten Teil dieser Arbeit sollte anhand einer Machbarkeitsuntersuchung zunächst das Potenzial des alternierenden Betriebs im Festbettreaktor gezeigt werden. Das Porensystem des verwendeten Pt-dotierte Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator soll hierfür in einem Zyklusbetrieb unter FTS-Bedingungen zunächst gefüllt und anschließend unter Hydrogenolysebedingungen entleert werden. Im Rahmen dieser Untersuchung sollen verschiedene Reaktionsparameter der Hydrogenolyse sowie deren Betriebsdauer evaluiert werden. Auf Basis der Untersuchungsergebnisse erfolgt anschließend eine Potenzialabschätzung zu der angewandten alternierenden Verfahrensweise.

Der zweite Teil beschäftigt sich mit der Hydrogenolyse von flüssigen Kohlenwasserstoffen. Hierzu sollten verschiedene Reaktorsysteme eingesetzt werden:

- 1) Im Batch- und Semi-Batchreaktor sollten zunächst die Reaktionskinetik und Selektivität der Hydrogenolyse in Abhängigkeit des H<sub>2</sub>-Partialdrucks, der Temperatur und der Alkankettenlänge durch Verwendung von Modellkohlenwasserstoffen untersucht und mathematisch bzw. formalkinetisch beschrieben werden.
- 2) Im Festbettreaktor sollten mit Modellkohlenwasserstoffen vorbeladene Katalysatorpartikel untersucht werden. Der Schwerpunkt dieser Untersuchung lag in der Betrachtung der Stofftransportprozesse sowohl hinsichtlich des Abtransports der Kohlenwasserstoffe aus dem Porensystem als auch bezüglich einer möglichen Stofftransportlimitierung innerhalb der Katalysatorporen. Der Abtransport der Kohlenwasserstoffe ist dabei ein wichtiger Einflussparameter auf das resultierende Produktspektrum während der Hydrogenolyse.
- 3) Im dritten Teil dieser Arbeit sollte, basierend auf den vorangegangenen Untersuchungsergebnissen, ein Simulationsmodell zur Beschreibung des Entleerungsvorgangs erstellt werden. Ziel dieses Simulationsmodells war die Bestimmung der benötigten Reaktionsparameter sowie eine Vorhersage der Entleerungsdauer und

des resultierenden Produktspektrums. Zudem sollte das Simulationsmodell auch eine Grundlage für Upscaling-Versuche liefern.

In Kombination mit weiteren Untersuchungen bezüglich des in dieser Arbeit eingesetzten Katalysators von Pöhlmann (Reaktionskinetik der FTS) [77] und Rößler (Verdunstung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus dem Porensystem) [128] sollte das hier erarbeitete Simulationsmodell den letzten Baustein für eine gesamtheitliche Beschreibung des alternierenden FTS/Hydrogenolyse-Betriebs liefern.

## 4 Experimentelle Methoden und Versuchsauswertung

Für die Untersuchung des alternierenden FTS/Hydrogenolyse-Prozesses, der Entleerung eines Katalysatorbettes mittels Hydrogenolyse und der Kinetik der Hydrogenolyse wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Versuchsanlagen eingesetzt. Im Folgenden werden diese Versuchsanlagen sowie das Vorgehen bei der Versuchsdurchführung vorgestellt. Des Weiteren wird die Berechnung relevanter Kenngrößen aus den ermittelten Messgrößen näher erläutert.

### 4.1 Katalysatorherstellung, Charakterisierung und Aktivierung

Der in dieser Arbeit verwendete platindotierte Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator wurde am Lehrstuhl für chemische Verfahrenstechnik der Universität Bayreuth hergestellt. Diese Katalysatorcharge (1 kg) kam sowohl bei der Untersuchung der FTS-Kinetik durch Pöhlmann [77] als auch bei der Untersuchung der Akkumulation flüssiger Kohlenwasserstoffe im Porensystem des Katalysators durch Rößler [128] zum Einsatz und ermöglicht so einen Ergebnistransfer auf die vorliegende Arbeit.

#### Herstellung

Zur Herstellung des Katalysators wurden hochporöse  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pellets der *Firma Sasol Germany GmbH* eingesetzt. Die Aufbringung der aktiven Metalle auf die Oberfläche der zylinderförmigen Partikel mit einem Durchmesser und einer Länge von 4,8 mm erfolgte durch Nassimprägnierung. Hierzu wurden die Trägerpartikel in eine Imprägnierlösung bestehend aus 1 kg Kobalt(II)-nitrat-hexahydrat (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O), 2 g Tetraamminplatin(II)-nitrat (Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) und 900 ml H<sub>2</sub>O gegeben. Zur Gewährleistung einer homogenen Verteilung der Metalle, wurden die Partikel in der Lösung rotiert, evakuiert und anschließend an Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Im nächsten Schritt erfolgte die Kalzinierung der Pellets in einem elektrisch beheizten Schachtofen, welcher bei einer kontinuierlichen Luftdurchströmung mit einer Heizrampe von 5 K min<sup>-1</sup> auf 360 °C aufgeheizt und die Endtemperatur für 3 h gehalten wurde [77].

#### Charakterisierung

Die wichtigsten Eigenschaften des Pt-promotierten Co-Katalysators sind in Tab. 4.1 gegeben. Neben den ursprünglichen Grobkornpellets wurden in dieser Arbeit auch weitere Partikelgrößen untersucht. Zur Herstellung der kleineren Partikelfractionen wurde das Grobkorn entweder mit einer Zange mehrfach aufgebrochen (geviertelt, geachtelt etc.) oder mit einem Mörser aufgemahlen und klassiert. Die Klassierung wurde mit der Rüttelplatte *AS 200 digit* der Firma *Retsch GmbH* über einen Zeitraum von 30 min durchgeführt.

**Tab. 4.1:** Wichtige Kenngrößen des eingesetzten Pt-promotierten Co-Katalysators.

Parameter	Wert
Chemische Zusammensetzung [77]	0,035 Gew-% Pt 10 Gew-% Co Rest: $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Zylindergeometrie Grobkorn ( $h_{p, kat} \times d_{p, kat}$ )	4,8 x 4,8 mm
Katalysatorpartikelvolumen $V_{p, kat}$	86,9 mm <sup>3</sup>
BET-Oberfläche [128]	183 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
spez. Porenvolumen <sup>a</sup>	0,383 ml g <sup>-1</sup>
mittlerer Porendurchmesser [128]	7,1 nm
scheinbare Katalysatordichte (reduziert) <sup>a</sup> $\rho_{kat, schein}$	1460 kg m <sup>-3</sup>
Feststoffdichte des Katalysators (reduziert) <sup>a</sup> $\rho_{kat}$	3330 kg m <sup>-3</sup>
Porosität <sup>a</sup> $\epsilon_{kat}$	0,56
Tortuosität <sup>b</sup> $\tau_{kat}$	1,8

<sup>a</sup> Pyknometermessung (Wasserverdrängungsmessung)

<sup>b</sup> Näherung:  $\tau_{kat} \approx \epsilon_{kat}^{-1}$  nach Froment und Bischof [139] und Validierung durch eigene Tortuositätsmessung (Vorgehen s. [140])

## Aktivierung

Die Aktivierung des heterogenen Katalysators erfolgt durch Reduktion der auf der Oberfläche des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägers angelagerten, oxidierten Metallspezies. Die Reduktion des Katalysators wurde bei einer Heiztemperatur von 290 °C in einer reinen H<sub>2</sub>-Atmosphäre durchgeführt. Reduktionsdauer, Reaktordruck und Volumenstrom mussten aufgrund gewisser Anlagenrestriktionen angepasst werden und waren daher nicht einheitlich. In den Festbettreaktoren (FBR) und der Magnetschwebewaage (MSW) erfolgte die Reduktion bei einem Volumenstrom von ca. 50 l<sub>STP</sub> h<sup>-1</sup> (FBR) bzw. 5 l<sub>STP</sub> h<sup>-1</sup> (MSW) über eine Dauer von 12 h bei 10 bar H<sub>2</sub>. Bei den Versuchen im (Semi-)Batchreaktor führte das Entspannen des Reaktordrucks nach der Reduktion zu einem deutlichen Austrag des fein aufgemahlene Katalysators aus dem Reaktor. Daher wurde die Reduktion im (Semi-)Batchreaktor bei 1,5 bar H<sub>2</sub> und 5 l<sub>STP</sub> h<sup>-1</sup> durchgeführt. Für eine gewisse Kompensation des niedrigeren H<sub>2</sub>-Partialdrucks erfolgte die Reduktion in diesem Anlagensystem über eine Dauer von 16 h.

## 4.2 Anlagenaufbau und Versuchsdurchführung

Innerhalb dieser Arbeit kamen insgesamt vier Anlagen zum Einsatz, wobei die Rührkesselreaktoranlage als Batch- sowie als Semi-Batchreaktor betrieben wurde. Im Nachfolgenden werden die verschiedenen Anlagensysteme mit ihren jeweiligen Betriebsarten und die daraus ermittelten Messgrößen näher erläutert. Die in den schematischen Verfahrensfliessbildern verwendeten Komponenten Kürzel sind der Tab. 4.2 zu entnehmen.

**Tab. 4.2:** Nomenklatur zu den Komponentenkurzel in den schematischen Verfahrensfliessbildern.

Abkürzung	Anlagenelement	Abkürzung	Anlagenelement
BPV	Gegendruckregler	P <sup>a</sup>	Druckmesser
DM	Druckminderer	RFK	Rückflusskühler
F <sup>a</sup>	Durchflussmesser	Std.	GC-Standard (1 % c-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> in N <sub>2</sub> )
GW	Gaswäscher (Toluol)	T <sup>a</sup>	Temperaturmessung
KF	Kühlfalle	ÜV	Überdruckventil
MFC	Massendurchflussmesser	V	Manuelles Nadelventil
MSW	Magnetschwebewaage	3W	Dreiwegehahn

<sup>a</sup> Zusatz: I(ndication) – analoge Anzeige, R(ecording) – Speicherung/Aufzeichnung, C(ontrolling) – Regelung/Steuerung

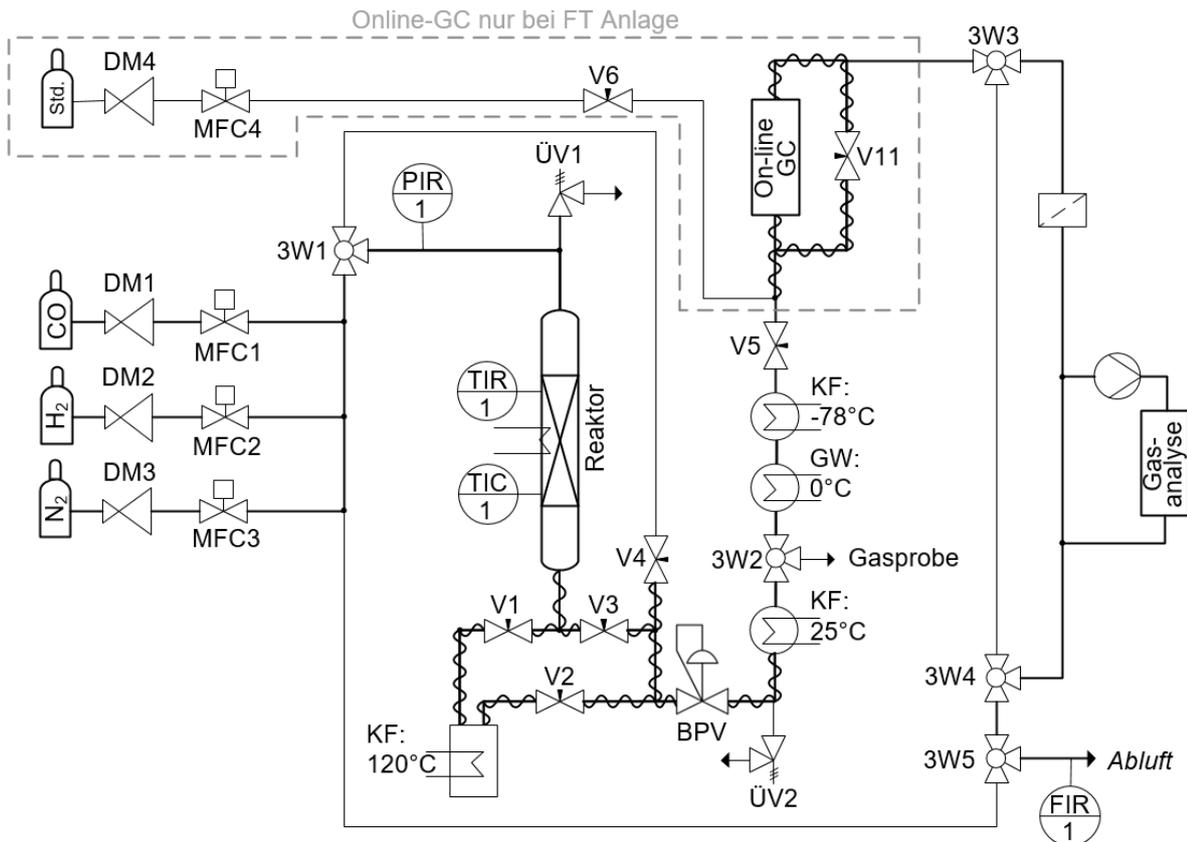
Die nachfolgend erläuterten Anlagen besitzen prinzipiell einen schematisch ähnlichen Aufbau, welcher sich aus einer **Dosiereinheit** (Gasdosierung, Sättiger), einem **Reaktor** (FBR, MSW, BR) und einer **Produktabtrennung mit Analytik** zusammensetzt.

#### 4.2.1 Hydrogenolyse und FTS in den Festbettreaktor-Anlagen

Der alternierende FTS-Hydrogenolyse-Betrieb (FTS/HL) und der reine Hydrogenolyse-Betrieb zur Untersuchung der Entleerung einer mit Modellwachs beladenen Katalysatorschüttung wurden prinzipiell in zwei verschiedenen Anlagen durchgeführt. Tatsächlich unterschieden sich diese Anlagen allerdings nur in der nachgeschalteten Produktquantifizierung, weshalb beide Versuchsanlagen in Abb. 4.1 durch ein generalisiertes Verfahrensfliessbild zusammengefasst wurden (detaillierte PIDs siehe Anlage A.1).

Für die Versuchsdurchführung konnten die Einsatzgase Stickstoff (N<sub>2</sub>, Reinheit: 5.0), Wasserstoff (H<sub>2</sub>, Reinheit: 5.0) und Kohlenstoffmonoxid (CO, Reinheit: 3.0) über kalibrierte Massendurchflussmesser (*Bronkhorst Typ F-201CV*) einzeln zudosiert werden. Der gewünschte Reaktordruck wurde manuell über den Gegendruckregler eingestellt. Die Anlagen verfügten zudem über einen digitalen Druckaufnehmer und einer digitalen Temperaturmessstelle, welche mittels Anlagensoftware (*Visual Basic 15.8*) ausgelesen und gespeichert werden konnten. Als Sicherheitseinrichtung diente neben dem Überdruckventil ( $p_{max} = 50$  bar) eine computergestützte Abschaltung der Reaktivgase beim thermischen Durchgehen des Reaktors.

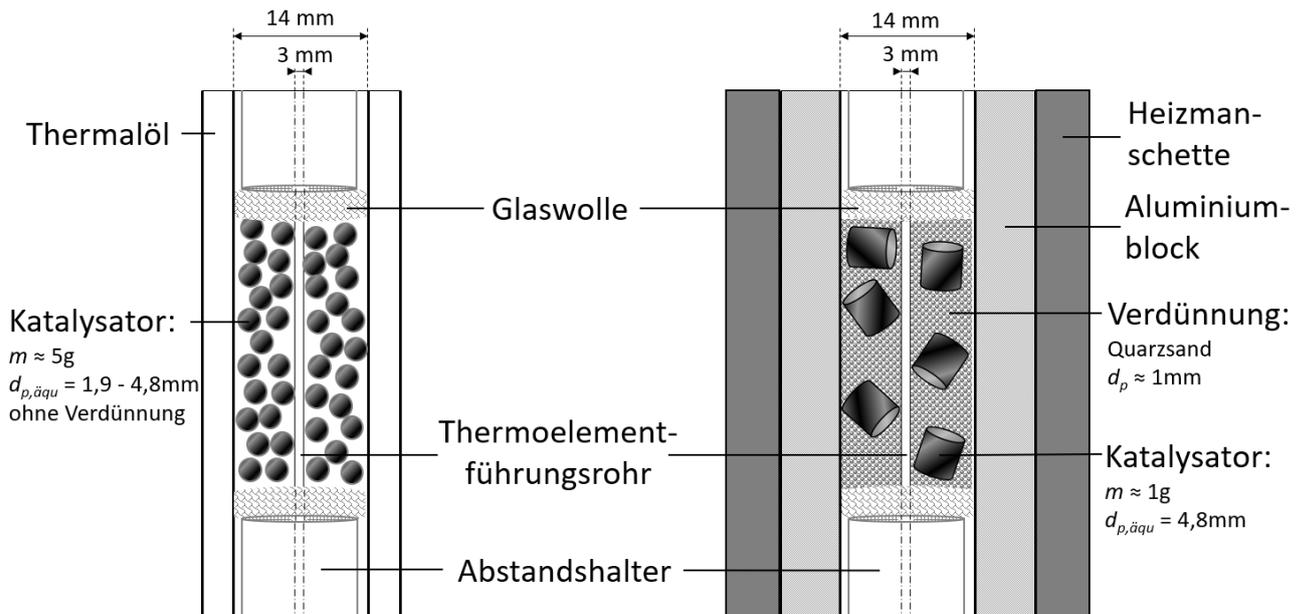
Die Festbettreaktoren der Anlagen bestanden jeweils aus einem beheiztem Edelstahl-Reaktorrohr ( $d_{innen} = 14$  mm), zwei Abstandshaltern zur Positionierung der Katalysatorschüttung und einem innenliegendem Thermoelementführungsrohr ( $d_{außen} = 3$  mm) mit drei Thermoelementen (Typ K). Die Beheizung der FTS/HL-Anlage erfolgte über eine elektrische Heizmanschette und einem manuellen Thermostat. Zur Verbesserung des Wärmeabtransports und zur Minimierung von Temperaturgradienten wurde der Reaktor in einen zylinderförmigen Aluminiumblock eingepresst. Der Reaktor der HL-Anlage wurde mittels Thermalöl (*Marlotherm® SH*) beheizt/gekühlt, welches das Außenrohr des Doppelrohrreaktors durchströmte (Thermostat: *Julabo Forte HT-C.U*).



**Abb. 4.1:** Generalisiertes Verfahrensfliessbild der FTS/HL-Anlage zur Untersuchung des alternierenden Prozesses und der HL-Anlage zur Untersuchung der Entleerung eines mit modellwachs-befüllten Katalysatorbettes. Folgende Unterscheidung: FTS/HL-Anlage mit Online-GC zur Quantifizierung der gasförmigen Produkte über lange Versuchszeiträume. HL-Anlage hingegen nur mit manueller Gasentnahme (3W2) zur Quantifizierung der gasförmigen Produkte über kurze Entleerungszeiträume. Nomenklatur siehe Tab. 4.2.

Eine schematische Darstellung der Reaktoren beider Anlagen zeigt Abb. 4.2. Bei der FTS/HL-Anlage wurde zylindrische Vollpartikel ( $d_{p,äqu} = 4,8 \text{ mm}$ ,  $m_{kat} = 1,0 \text{ g}$ ) eingesetzt. Zur Vermeidung von Hot-Spots innerhalb der Schüttung wurde Quarzsand als Verdünnung verwendet. Bei der Untersuchung der Entleerung in der HL-Anlage wurden hingegen kleinere Katalysatorpartikel (i.d.R.  $d_p = 2,2 \text{ mm}$ ,  $m_{kat} \approx 5 \text{ g}$ ) verwendet, welche durch Zerschneiden der Vollpartikel hergestellt wurden. Die Verwendung einer Verdünnung führte meist zu einem Verblocken der Katalysatorschüttung im Reaktorrohr. Da der Katalysator zur Mehrfachverwendung zerstörungsfrei wieder ausgebaut werden sollte, wurde bei den Entleerungsversuchen auf eine Verdünnung verzichtet. Zur vollständigen Quantifizierung des entstehenden Produktspektrums wurde nach den Reaktoren eine umfangreiche **Produktabscheidung und Analytik** implementiert. Die Abscheidung der nicht gasförmigen Kohlenwasserstoffe erfolgte in vier Stufen:

1. Hochtemperatur-Kühlfalle bei Reaktordruck
2. Raumtemperatur-Kühlfalle bei Atmosphärendruck
3. Durchströmter Gaswäscher mit Toluol bei  $0 \text{ }^\circ\text{C}$
4. Tieftemperaturkühlfalle bei  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$



**Abb. 4.2:** Schematische Darstellung der eingesetzten Festbettreaktoren in der HL-Anlage (links) und der FTS/HL-Anlage (rechts).

Die Entnahme der abgeschiedenen Produkte fand jeweils nach der Versuchsdurchführung statt und stellt somit ein über die Versuchszeit kumuliertes Produktspektrum dar. Die Analyse dieser Produktfraktionen wurde mittels Gaschromatographie durchgeführt. Die hierzu notwendige Probenvorbereitung und die Durchführung werden in Anhang A.2 näher erläutert. Die Analyse der gasförmigen C<sub>2+</sub>-Fraktion erfolgte in der FTS/HL-Anlage durch eine Online-GC. Zur Quantifizierung dieser Bestandteile wurde ein Volumenstrom von 2 l<sub>STP</sub> h<sup>-1</sup> eines internen Standards (1 % Cyclopropan in N<sub>2</sub>) in den Abgasstrang vor der Online-GC geleitet. Die Dauer einer Online-GC-Messung betrug 40 min und wurde diskontinuierlich über den gesamten Versuchszeitraum (~ 24 h) durchgeführt. Bei der HL-Anlage erfolgte die Analyse der gasförmigen C<sub>2+</sub>-Fraktion in einer Offline-GC. Hierzu wurden in verschiedenen Zeitabständen (15 -30 min) über die manuelle Gasentnahmestelle (Abb. 4.1: 3W2) die Gasprobenbehälter zunächst mit dem Produktgas durchspült und anschließend mit einem leichten Überdruck verschlossen (GC-Analyse und Probenvorbereitung s. Anhang A.2). Die Volumenanteile von CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, und CO wurden über die Gasanalyse *Fisher Rosemount NGA 2000* quantifiziert. Die Ermittlung des Ausgangsvolumenstroms  $\dot{V}_{aus}$  erfolgte kontinuierlich mit einer Gasuhr (Firma Ritter Apparatebau Typ TG-5, Sperrflüssigkeit: n-Dodecan) bzw. einem automatisierten Seifenblasenströmungsrohr (*Prototyp, DE202018003896U1*).

### Versuchsdurchführung des alternierenden FTS/HL-Prozesses

Nach dem Einbau und der Aktivierung (Reduktion) des Katalysators fand zunächst ein Einfahrprozess des Katalysators statt. Hierzu erfolgte die Einleitung des Synthesegases ( $\dot{V}_{ges} = 20 \text{ l}_{STP} \text{ h}^{-1}$ , CO:H<sub>2</sub> = 1:2) in den Reaktor bei einer Temperatur von 80 °C und einem Reaktordruck von 15 bar. Anschließend wurde die Temperatur auf 190 °C erhöht und schrittweise um weitere 10 °C angehoben, wenn ein stationärer Betrieb

erreicht wurde. Nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur von 230 °C wurde dieser Betriebszustand für 5 Tage gehalten, um initiale Formierungsprozesse auf der Katalysatoroberfläche abzuschließen und eine stationäre Füllung des Katalysators zu erreichen. Abschließend wurde eine Messung bei stationären Bedingungen über 24 h durchgeführt, welche als Referenz hinsichtlich der Aktivität und Selektivität des reinen FTS-Betriebes diente. Vor den anschließenden FTS-Füllungs- und HL-Entleerungsversuchen erfolgte zunächst eine milde Entleerung des Katalysators bei 230 °C und 10 bar<sub>H<sub>2</sub></sub> (Rest: N<sub>2</sub>).

Die Versuche zur Untersuchung des alternierenden Prozesses wurden grundsätzlich bei einer Heiztemperatur von  $T_R = 230$  °C, einem Reaktordruck von  $p_{ges} = 15$  bar und einem Volumenstrom von  $\dot{V}_{ges} = 20$  l<sub>STP</sub> h<sup>-1</sup> durchgeführt. Das Umschalten zwischen dem HL- und FTS-Betrieb wurde durch die Zu- bzw. Abschaltung des CO-Feeds realisiert, wobei der CO-Feed durch eine entsprechende Zuschaltung des N<sub>2</sub>-Feeds substituiert wurde. Zur Gewährleistung einer für die Quantifizierung ausreichenden Flüssigproduktmenge, insbesondere bei Zyklusversuchen mit kurzer Füllzeit, wurden Füllung und Entleerung des Katalysators mehrfach wiederholt. Die Gesamtdauer einer Zyklusuntersuchung betrug somit mehr als 18 h.

### **Versuchsdurchführung der modellwachs-basierten HL-Entleerung**

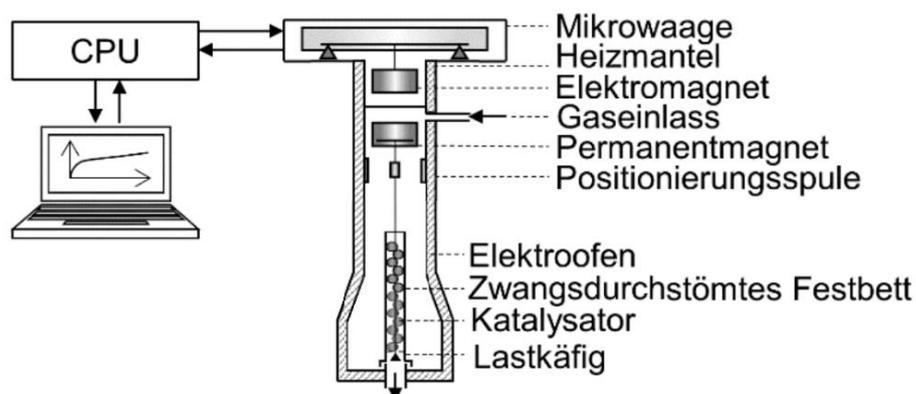
Zur Untersuchung der Entleerung des mit modellwachsbeladenen Katalysatorbettes wurde in der Versuchsvorbereitung eine größere Katalysatormengen reduziert, welche in mehrere Chargen eingeteilt wurde. Die Beladung der Katalysatorschüttungen erfolgte ex-situ, hierzu wurde der reduzierte Katalysator in einer inerten Argon-Atmosphäre ausgebaut. Überschüssige Chargen wurden in einer Glovebox (*Labstar der Firma M. Braun Inertgas-Systeme GmbH*) ebenfalls in einer Argon-Atmosphäre zwischengelagert. Die Beladung der Katalysatorschüttung wurde in einem Rotationsverdampfer durchgeführt. In Abhängigkeit der Katalysatormasse und der vorgesehenen Reaktionstemperatur wurde die Masse des zu beladenden Kohlenwasserstoffs so eingewogen, dass ein theoretischer Füllgrad von 100 % unter Reaktionsbedingungen erreicht werden würde. Die Wachsflocken wurden in einem Erlenmeyerkolben mit 15 ml Toluol gegeben und im Rotationsverdampfer bei 80 °C gelöst. Die vorherige Inertisierung des Rotationsverdampfers erfolgte durch Evakuieren auf 15 mbar und nachfolgender Spülung des Glasapparats mit Argon. Anschließend wurden die Katalysatorpartikel unter einem Inertgasstrom in die Lösung gegeben und das Abziehen des Lösungsmittels gestartet, indem der Druck im Rotationsverdampfer schrittweise bis auf 15 mbar gesenkt wurde. Sichtbare Wachsrückstände im Erlenmeyerkolben wiesen auf eine nicht vollständige Beladung hin. Die Überprüfung der Massenbilanz nach der Entleerung ergab hierbei, dass mit dieser Methode ein Porenfüllgrad von  $P \approx 90$  % erreicht wird.

Nach der Befüllung der Katalysatorschüttung mit dem Modellkohlenwasserstoff erfolgte der Einbau der Katalysatorschüttung in den Reaktor. Zur Inertisierung wurde dieser Vorgang ebenfalls in einem Argonstrom durchgeführt. Vor dem Versuchsstart

wurde die Katalysatorschüttung 30 min konditioniert ( $T_R = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_R = 16 \text{ bar}$ ,  $\dot{V}_{ges} = 16 \text{ l h}^{-1}$ ), um Lösungsmittelreste aus dem Porensystem zu entfernen. Der Versuchsstart erfolgte nach dem Einstellen des gewünschten  $\text{H}_2$ -Partialdrucks durch Aufheizen des Reaktors auf die gewünschte Temperatur. Die Entleerungsversuche fanden grundsätzlich bei einem Reaktionsdruck von  $p_{ges} = 16 \text{ bar}$  und einem Gesamtvolumenstrom von  $\dot{V}_{ges} = 16 \text{ l h}^{-1}$  statt. Der Entleerungsversuch wurde beendet, sobald mittels Gasanalyse im Produktstrom kein Methan mehr detektiert werden konnte.

#### 4.2.2 Hydrogenolyse in der Magnetschwebewaage

Das Reaktorprinzip der verwendeten Magnetschwebewaage (*Fa. Rubotherm*) entspricht dem eines Festbettreaktors. Die Besonderheit bei der Magnetschwebewaage ist allerdings, dass die Katalysatorschüttung während des Entleerungsvorgangs unter Reaktionsbedingungen gewogen werden kann und so Rückschlüsse auf die mittlere Beladung bzw. auf den mittleren Porenfüllgrad ermöglicht. Dies wird durch die räumliche Trennung der Messzelle (Reaktorraum mit Wä geeinheit) und der Mikrowaage realisiert. Die Wä geeinheit und die Mikrowaage sind hierfür über eine magnetische Aufhängung miteinander gekoppelt (vgl. Abb. 4.3).

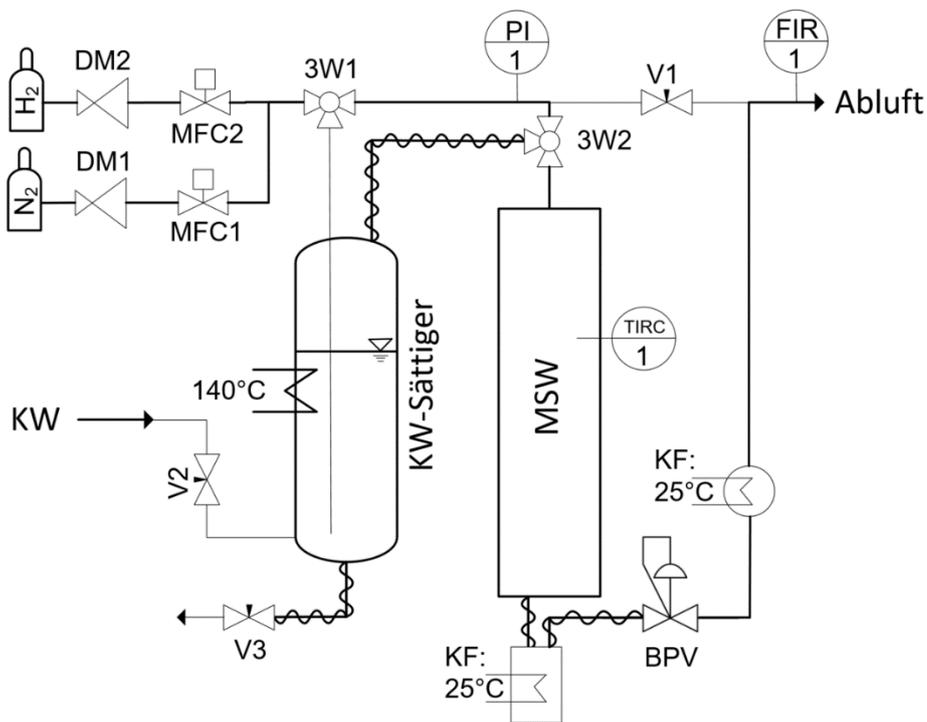


**Abb. 4.3:** Schematische Darstellung der Magnetschwebewaage (*Fa. Rubotherm*) mit zwangsdurchströmtem Katalysatorbett.

An der Wä geeinheit befindet sich ein Hohlzylinder ( $d_R = 11 \text{ mm}$ ) welcher mit einer Katalysatorschüttung ( $d_p = 2,2 \text{ mm}$ ,  $m_{kat} = 0,237 \text{ g}$ ) befüllt wurde. Die Gewichtsmessung erfolgt alle 5 min durch das Anheben des mit dem Lastkäfig verbundenen Permanentmagneten durch den Elektromagnet. Dieser wiederum ist mit der externen Mikrowaage gekoppelt. Der Kopplungsbereich der Messzelle wird über ein Außenrohr mit einem Thermofluid auf eine konstante Temperatur von  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  temperiert. Die Messzelle hingegen wird von außen elektrisch beheizt. Die Temperaturmessung erfolgt durch ein Pt-100 Widerstandsthermometer in unmittelbarer Nähe zur Katalysatorschüttung.

Neben der Magnetschwebewaage enthielt der gesamte Anlagenaufbau noch eine Gasdosiereinheit, einen KW-Sättiger und eine Gasaufreinigung (s. Abb. 4.4). Über die MFCs (*Fa. Brooks Instrument GmbH, MFC 5850 tr series*) konnten in der Gasdosier-

einheit sowohl  $H_2$  als auch  $N_2$  einzeln zudosiert werden. Der KW-Sättiger diente der Beladung der Katalysatorschüttung. Hierzu wurde der beheizte Sättiger ( $T = 140\text{ °C}$ ) mit einem  $H_2$ -Volumenstrom ( $\dot{V}_{H_2} = 15\text{ l}_{STP}\text{ h}^{-1}$ ) bei Atmosphärendruck durchströmt. Alle nachfolgenden Leitungen als auch die MSW waren während der Befüllung auf  $150\text{ °C}$  temperiert, um eine Kondensation bzw. Ablagerung des Kohlenwasserstoffs in der Anlage zu vermeiden.



**Abb. 4.4:** Verfahrensfließbild der Anlage mit Magnetschwebewaage zur Untersuchung der Beladung während der Entleerung des mit  $C_{28}$ -beladenen Katalysatorbetts durch Hydrogenolyse. Nomenklatur siehe Tab. 4.2.

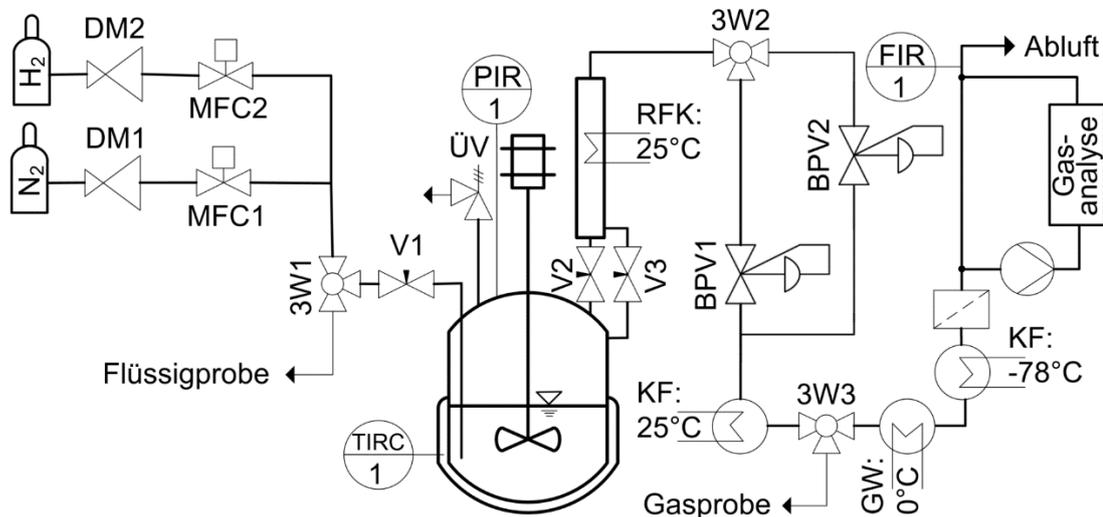
Beim Durchströmen des zwangsdurchströmten Katalysatorbetts kondensiert der Kohlenwasserstoff aufgrund der Dampfdruckerniedrigung (Porenkondensation) im Porensystem der Katalysatorpartikel. Über eine Beladungsdauer von ca. 32 h konnte ein maximaler Porenfüllgrad von 93 % erreicht werden.

Nach der Beendigung der Füllung wurde der Reaktor mit dem Reaktivgas gespült und der Reaktordruck angehoben ( $p_R = 16\text{ bar}$ ). Alle Versuche wurden mit einem Gesamtnormvolumenstrom von  $\dot{V}_{ges} = 2,5\text{ l h}^{-1}$  (STP) durchgeführt. Der Entleerungsvorgang wurde durch das Aufheizen auf die gewünschte Reaktionstemperatur gestartet.

Eine nachgeschaltete Produktquantifizierung war in diesem Aufbau aufgrund der niedrigen Produktmengen und des geringen Volumenstroms (Rückvermischung) nicht möglich.

### 4.2.3 Hydrogenolyse in der Anlage mit (Semi-)Batchreaktor

In der Anlage mit (Semi-)Batchreaktor wurde die Reaktionskinetik und Produktverteilung der Hydrogenolyse untersucht. Der Aufbau der Versuchsanlage ist in Abb. 4.5 dargestellt.



**Abb. 4.5:** Verfahrensfliessbild der Anlage mit (Semi-)Batchreaktor zur Untersuchung der Reaktionskinetik und Produktverteilung der Hydrogenolyse. Nomenklatur siehe Tab. 4.2.

Die Anlage konnte wahlweise im Batchbetrieb oder im Semi-Batchbetrieb gefahren werden und zeichnet sich durch eine Gasdosiereinheit, einen Rührkesselreaktor mit Rückflusskühler und einer nachgeschalteten Produktanalyse aus. Mittels MFCs (Fa. Brooks Instrument, MFC 5850 tr series) konnten sowohl  $H_2$  als auch  $N_2$  zudosiert werden. Der Hastelloy-Stahlreaktor (Fa. Büchi AG, Limbo 350,  $V_R = 200$  ml) war mit einem Magnetrührwerk (Fa. Büchi, Cyclone 075) ausgestattet und konnte über den Reaktormantel elektrisch beheizt, aber auch gekühlt werden (Thermostat: Büchi tc 450). Während der Versuche war der Reaktor mit einer Suspension aus Katalysator und dem Modellkohlenwasserstoff gefüllt. Über einen Dreiwegehahn (3W1) war es möglich, eine Flüssigprobe direkt aus dem Flüssigphasenteil im Reaktor zu entnehmen. Zudem war ein Sicherheitsventil ( $p_{max} = 150$  bar) verbaut. Für den Batchbetrieb wurden die Ventile V1-3 nach dem Aufbringen des Reaktordrucks geschlossen. Im Semi-Batchbetrieb waren diese Ventile hingegen geöffnet und der Reaktor konnte mit einem konstanten Normvolumenstrom ( $V_{ges} = 5$  l  $h^{-1}$  (STP)) durchströmt werden.

Der verbaute Rückflusskühler verhinderte bei dieser Betriebsweise einen Austrag des eingesetzten Modellkohlenwasserstoffs. Der Reaktordruck konnte über zwei Druckhalteventile (BPV1:  $<10$  bar, BPV2: 10 - 50 bar) eingestellt werden. Die Abtrennung langkettiger Kohlenwasserstoffe aus dem Produktgasstrom erfolgte durch zwei Kühlfallen und einen Gaswäscher. Eine Quantifizierung dieser Produkte erfolgte nicht, da der Rückflusskühler ein Totvolumen aufwies und die Analyse verzerrte. Allerdings war es möglich, die gasförmigen Produktbestandteile bei dieser Fahrweise im Gaschroma-

tographen durch eine Gasprobenentnahme (3W3) im stationären Zustand zu quantifizieren. Der Methangehalt und der Wasserstoffanteil im Produktgas wurden direkt über eine Gasanalyse (*Fa. Emerson Process Management, X-Stream XEGP*) ermittelt.

Vor einem Versuchsstart erfolgte zunächst die in-situ-Reduktion des Katalysators ( $m_{kat} \approx 1$  g) und anschließend die Befüllung des Reaktors mit dem Modellkohlenwasserstoff ( $m_{KW} = 35$  g). Die Aufheizung des Reaktors wurde bei beiden Betriebsweisen mit einem  $H_2$ -Partialdruck von 50 bar durchgeführt und gewährleistete einen vernachlässigbar geringen Umsatz während der Aufheizphase. Der Versuch wurde durch Entspannung des Reaktors und Einstellen des gewünschten  $H_2$ -Partialdrucks gestartet. Nach dem Ausschluss einer Stofftransportlimitierung (s. Anhang B.1) erfolgte die Versuchsdurchführung stets bei einer Rührerdrehzahl von  $2500 \text{ min}^{-1}$ .

Die Flüssigprobenentnahme im Batchbetrieb erfolgte über 3W1 in eine angeschlossene und gasdichte 20 ml Glasspritze. Das Entspannen und Abkühlen der Flüssigprobe in der Glasspritze führt dabei zu einer Auftrennung in ein Gas- und Flüssigvolumen. Die Zusammensetzung beider Phasen wurde via Gaschromatographie bestimmt und so die Zusammensetzung der Flüssigphase im Reaktor ermittelt. Durch Kenntnis der Volumenverteilung im Reaktor, Löslichkeitskoeffizienten und der Partialdrücke konnte wiederum die Gasphasenzusammensetzung im Reaktor berechnet werden. Diese Betriebsweise war somit geeignet, die Produktverteilung des primären Crackens zu untersuchen. Die reaktionskinetische Untersuchung im Batchbetrieb war allerdings nicht möglich, da eine zu starke Änderung des  $H_2$ -Partialdrucks stattfand.

Die kinetische Untersuchung erfolgte daher im Semi-Batchbetrieb, bei dem ein konstanter  $H_2$ -Partialdruck gewährleistet werden konnte. Zwar kam es auch hier zu einer Änderung der Flüssigphasenzusammensetzung, diese konnten für geringe Umsätze des Modellkohlenwasserstoffs jedoch vernachlässigt werden (quasi-stationärer Betrieb). Zur Untersuchung der Reaktionskinetik hinsichtlich der Methanbildungsrate wurde der Methan- und Wasserstoffgehalt in der Gasanalyse bestimmt. Zusätzlich war die Ermittlung der gasförmigen  $C_{2+}$ -Produkte über eine manuelle Gasprobenentnahme (3W3) und anschließender Analyse im Gaschromatographen möglich und führte zu genaueren Ergebnissen hinsichtlich dieser Produktfraktion als im Batchreaktor. Die Quantifizierung höherer Kohlenwasserstoffe war in diesem Versuchsaufbau wiederum nicht möglich, da diese durch den Rückflusskühler zurückgehalten wurden.

## 4.3 Analytik

### Gasanalytoren

Zur Bestimmung der Gaskomponenten CH<sub>4</sub>, CO und H<sub>2</sub> wurden die Gasanalytoren *Fisher Rosemount NGA 2000* und *Emerson X-Stream XEGP* eingesetzt. Die Quantifizierung der Gase CH<sub>4</sub> und CO erfolgte in einer Messzelle durch Absorption von Infrarotstrahlung. Beide Gase weisen eine unterschiedliche Adsorptionsbande auf und adsorbieren die IR-Strahlung nur in einem charakteristischen Wellenlängenbereich. Die Intensität der Absorption korreliert dabei mit der Konzentration des Gases im Produktgasstrom. Die Konzentrationsbestimmung von H<sub>2</sub> erfolgte durch einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Da die weiteren Gase ebenfalls einen Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit haben, werden deren Anteile mittels einer internen Querverrechnung kompensiert.

### Gaschromatographie

Zur Quantifizierung der Produktzusammensetzung an Kohlenwasserstoffen kamen drei Gaschromatographen zum Einsatz. Für die Analyse der gasförmigen Produktbestandteile wurde eine *Varian 450-GC* im Onlinebetrieb (FTS/HL-Anlage) bzw. im Offlinebetrieb (HL-Anlage) eingesetzt. Die Produktfraktion der Hochsieder aus der Hochtemperatur- und Raumtemperaturkühlfalle wurde in einer *Varian CP-3800* und die der Leichtsieder aus dem Gaswäscher und der Trockeneiskühlfalle in einer *Bruker 450-GC* quantifiziert. Die Detektion der einzelnen Kohlenwasserstoffe erfolgte bei allen Geräten durch einen Flammenionisationsdetektor (FID). Eine detaillierte Beschreibung der Probenvorbereitung und der Messmethode sind in Anlage A.2 gegeben.

## 4.4 Versuchsauswertung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Aspekte hinsichtlich der Prozessintensivierung der FTS durch einen alternierenden FTS/HL-Betrieb, der Entleerung eines mit modellwachsgefüllten Katalysatorbettes und der Reaktionskinetik der Hydrogenolyse näher untersucht. In Abhängigkeit des jeweiligen Untersuchungsgebiets ergaben sich unterschiedliche Zielgrößen, welche in Tab. 4.3 zusammengefasst sind.

**Tab. 4.3:** Versuchsbeschreibung und Zielgrößen in Abhängigkeit der Versuchsanlagen.

Anlage	Beschreibung	Zielgröße
FTS/HL-Anlage	<ul style="list-style-type: none"> <li>Vergleich des stationären FTS-Betriebs mit dem alternierenden FTS/HL-Betrieb</li> <li>Einfluss der Wachsakkumulation auf die Produktverteilung und Reaktionskinetik</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Kumulierte Produktverteilung <math>x</math> bzw. <math>w</math></li> <li>CO-Verbrauchsrate <math>r_{m,eff,CO}</math></li> <li>CH<sub>4</sub>-Bildungsrate <math>r_{m,eff,CH4}</math></li> </ul>
HL-Anlage & MSW	<ul style="list-style-type: none"> <li><u>Integrale und differentielle Betrachtung</u> des Entleerungsprozesses</li> <li>Überlagerung von sekundärem Cracken und Verdunstung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Kumulierte Produktverteilung <math>x</math> bzw. <math>w</math></li> <li>Umsatzabhängige CH<sub>4</sub>-Bildungsrate <math>r_{m,eff,CH4}</math></li> <li>Beladung <math>B</math></li> </ul>
(Semi-)Batch-Anlage	<ul style="list-style-type: none"> <li><u>Differentielle Betrachtung</u> der Hydrogenolyse</li> <li>Bestimmung von Produktbildungsraten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>intr. CH<sub>4</sub>-Bildungsrate <math>r_{m,CH4}</math></li> <li>Spez. Produktverteilung <math>x</math></li> </ul>

#### 4.4.1 Ermittelte Messgrößen und daraus abgeleitete Größen

Die Berechnung der oben genannten Zielgrößen erfolgte aus den direkt ermittelten Messgrößen während der Versuche. Diese sind in Tab. 4.4 aufgeführt.

**Tab. 4.4:** Zusammenfassung der für die Versuchsauswertung wichtigen Messgrößen.

Messgröße	Symbol
Temperaturen	$T_U, T_R$
Drücke	$p_U, p_R$
Gesamtvolumenstrom	$\dot{V}_{U,ges}$
Messwerte der Gasanalyse	$y_i$
Katalysatormasse	$m_{kat}$
Peakfläche eines KWs $i$	$A_i$
Massenstrom bzw. Masse des GC-Standards	$\dot{m}_{C3H6}, m_{Std}$
Versuchszeit	$t$

#### Volumenströme, Partialdrücke und Konzentrationen

Der während des Versuchs aufgezeichnete Gesamtvolumenstrom  $\dot{V}_{U,ges}$  wird bei Umgebungstemperatur  $T_U$  und dem Umgebungsdruck  $p_U$  gemessen. Zur standardisierten Darstellung wird dieser innerhalb der vorliegenden Arbeit auf STP-Bedingungen  $\dot{V}_{STP}$  (STP: 0 °C, 1 bar) umgerechnet. Für die reaktionskinetische Auswertung ist wiederum der Volumenstrom unter Reaktorbedingungen  $\dot{V}_{R,ges}$  erforderlich. Die Umrechnung des Volumenstroms in Abhängigkeit von Temperatur und Druck erfolgt nach Gl. (4.1).

$$\dot{V}_2 = \dot{V}_1 \cdot \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{p_1}{p_2} \quad (4.1)$$

Der Eingangspartialdruck einer Eduktkomponente  $p_i$  kann durch eine Bypassmessung in den FBR-Anlagen über die Messwerte der Gasanalyse  $y_i$  und den Reaktionsdruck  $p_R$  berechnet werden ( $p_i = y_i \cdot p_R$ ). Die Berechnung der Ausgangspartialdrücke erfolgt analog während der Messung. Die gasförmige  $C_{2+}$ -Produktfraktion kann aufgrund der geringen Selektivität im Vergleich zu Methan hierbei vernachlässigt werden. Im Semi-Batchreaktor muss zur Berechnung des Eduktpartialdrucks  $p_i$  noch der Dampfdruck des Modellkohlenwasserstoffs  $p_{MKW}(T_R)$  berücksichtigt werden ( $p_i = y_i \cdot [p_R - p_{MKW}]$ ). Aus den Partialdrücken kann anschließend die Gasphasenkonzentration ( $c_{i,g} = p_i \cdot [RT]^{-1}$ ) und über den Henrykoeffizient  $H^{cp}$  die Flüssigphasenkonzentration ( $c_{i,fl} = H^{cp} \cdot p_i$ ) berechnet werden.

### Modifizierte Verweilzeit

Die modifizierte Verweilzeit  $\tau^*$  ist eine wichtige Größe bei der kinetischen Auswertung von Versuchen im Strömungsrohr. Zudem dient sie als Maß für eine Vergleichbarkeit von Versuchen mit unterschiedlichen Katalysatormengen. Sie ist wie folgt definiert:

$$\tau^* = \frac{m_{kat}}{\dot{V}_R} \quad (4.2)$$

### Umsatz

Der Umsatz ist definiert über den Quotienten aus der umgesetzten Stoffmenge und der Ausgangsstoffmenge. Für die Eduktstoffströme im Festbettreaktoren bzw. im Semi-Batchreaktor erfolgt die Berechnung nach Gl. (4.3). Für den Umsatz in der Flüssigphase im Batch- bzw. Semi-Batchreaktor gilt Gl. (4.4).

$$U_i = \frac{\dot{n}_{i,ein} - \dot{n}_{i,aus}}{\dot{n}_{i,ein}} \quad (4.3)$$

$$U_i(t) = \frac{n_i(t=0) - n_i(t)}{n_i(t=0)} \quad (4.4)$$

### Reaktionsrate

Die Reaktionsrate beschreibt den zeitlichen Verbrauch an Edukt bzw. die Bildung eines Produkts und wird in der heterogenen Katalyse meist auf die eingesetzte Katalysatormasse bezogen. Verbrauchs- und Bildungsraten werden in dieser Arbeit zur besseren Darstellung positiv definiert. Für den Eduktverbrauch  $r_j$  bzw. die Produktbildung  $r_i$  bezüglich der gasförmigen Komponenten im FBR und Semi-Batchreaktor gilt damit:

$$r_i \text{ bzw. } j = \frac{c_{j,ein} \text{ bzw. } i,aus - c_{j,aus} \text{ bzw. } i,ein}{\tau^*} \quad (4.5)$$

Im FBR stellt die experimentell ermittelte Reaktionsrate streng genommen eine integrale Reaktionsrate dar, da sie durch die Konzentrationsänderung der Edukte über der Reaktorschüttung beeinflusst wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurden im FBR jedoch nur Umsätzen  $< 15\%$  verwertet; daher ist die Reaktionsrate vereinfacht als differentielle Größe betrachtet worden. Im Semi-Batchreaktor kann die Gasphase als idealer Rührkessel angesehen werden. Somit stellen die hier ermittelten Reaktionsraten

ebenfalls eine differentielle Größe dar. Jedoch findet eine Konzentrationsänderung der Kohlenwasserstoffe in der stationären Flüssigphase im FBR (KWe im Porensystem) als auch im Semi-Batchreaktor statt. Für die Messung der intrinsischen Kinetik im Semi-Batchreaktor wurde die Suspension daher bei einem Umsatz > 20 % bezüglich des Modellkohlenwasserstoffs ausgetauscht.

### Selektivität und Produktverteilung

Abgesehen von Methan erfolgt die Ermittlung der Stoffmengen bzw. Stoffmengenströme an Produktkohlenwasserstoffen über die Auswertung der gaschromatographischen Analyse mit internem Standard, welche im Anhang A.2 erläutert wird.

Bei der FTS wird die Selektivität über den Quotienten der Produktstoffstromdifferenz zum umgesetzten CO-Stoffstrom unter Berücksichtigung der Stöchiometrie berechnet und entspricht damit einer kohlenstoffbasierten Verteilung (%C):

$$S_i = \frac{(\dot{n}_{i,aus} - \dot{n}_{i,ein}) \cdot \vartheta_{CO}}{(\dot{n}_{CO,ein} - \dot{n}_{CO,aus}) \cdot |\vartheta_i|} \quad (4.6)$$

Bei der Darstellung der Produktverteilung der Hydrogenolyse ist diese Berechnung wenig sinnvoll, da das umsatzabhängige Produktspektrum nicht auf parallel ablaufenden Reaktionen beruht, sondern durch vernetzte Folgereaktionen (sekundäres Cracken) bestimmt wird. Die Produktverteilung nach der Entleerung wird daher als spezifische Größe auf die eingesetzte Stoffmenge des Modellkohlenwasserstoffs bezogen:

$$\tilde{x}_{i,MKW} = \frac{\int_{t=0}^{t_{Entleerung}} (\dot{n}_{i,aus} - \dot{n}_{i,ein}) dt}{n_{MKW}} \quad (4.7)$$

Die Produktverteilung beim primären Cracken wird zur Ermittlung der C<sub>2+</sub>-Crackwahrscheinlichkeit bzw. zur Ermittlung der konsekutiven Demethylierungswahrscheinlichkeit auf den CH<sub>4</sub>-Produktstrom spezifiziert angegeben.

### Beladung und Porenfüllgrad

In der Magnetschwebewaage wurde die Beladung  $B$  der Katalysatorpartikel während der Entleerung durch Hydrogenolyse wie folgt berechnet:

$$B = \frac{m_{KW}}{m_{kat}} = \frac{m_{ges}(t) - m_{kat}}{m_{kat}} \quad (4.8)$$

Die maximale Beladung des Katalysators ist von der Dichte des Kohlenwasserstoffs abhängig und damit von der Reaktionstemperatur und der (mittleren) Kettenlänge der akkumulierten KWe im Porensystem bzw. der eingesetzten Modellkohlenwasserstoffe. Ist beides bekannt, kann auch der Porenfüllgrad  $P$  berechnet werden:

$$P = \frac{V_{KW}}{V_{Poren}} = \frac{m_{KW}}{\rho_{KW} \cdot V_p \cdot \varepsilon_p} \quad (4.9)$$

## Wahrscheinlichkeitsverteilungen

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei Wahrscheinlichkeitsverteilungen zur Beschreibung von Produktspektren angewendet. Neben der etablierten Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (ASF-Verteilung)  $\alpha$  der FTS ist dies die konsekutive Demethylierungswahrscheinlichkeit  $\omega$ . Mit den Wahrscheinlichkeitskoeffizienten kann der Stoffmengenanteil eines Produktkohlenwasserstoffs allein durch dessen Kettenlänge berechnet werden. Die Ermittlung der Koeffizienten erfolgt durch Auftragung des logarithmischen Stoffmengenanteils über die Kettenlänge und wird im Ergebnisteil näher erläutert.

### 4.4.2 Bestimmung reaktionskinetischer Parameter

Die Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter zur Beschreibung der Methanbildungsrate erfolgte für einen einfachen Potenzansatz als auch für einen komplexeren LHHW-Ansatz (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson). Zur Modellierung der experimentell ermittelten Daten wurden folgende Parameter bestimmt: Reaktions- und Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_{m,0}$  bzw.  $K_{i,0}$ , Aktivierungsenergie  $E_A$ , scheinbare Adsorptionenthalpien  $\Delta H_{K_i}$  sowie die Reaktionsordnungen (m, n) bezüglich  $H_2$ .

#### 4.4.2.1 Potenzansatz

Der Potenzansatz stellt die einfachste Möglichkeit dar, die konzentrations- und temperaturabhängige Reaktionsraten zu berechnen. Aufgrund der Simplizität des formalkinetischen Ansatzes weist dieser jedoch meist einen streng begrenzten Gültigkeitsbereich auf. Die allgemeine Beschreibung des Potenzansatzes für die Reaktion zweier Edukte A und B ist, bezüglich des abreagierenden Stoffes A, wie folgt definiert:

$$r_{m,A} = \frac{d\dot{n}_A}{dm_{kat}} = k_m(T) \cdot c_A^m \cdot c_B^n \quad (4.10)$$

Die massenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_m$  beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsrate und basiert auf der Arrhenius-Gleichung:

$$k_m(T) = k_{m,0} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (4.11)$$

Durch Logarithmieren der Gl. (4.11) und grafischer Auftragung über die reziproke Temperatur  $T^{-1}$  kann die Aktivierungsenergie  $E_A$  aus der Steigung und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{m,0}$  aus dem Achsenabschnitt ermittelt werden:

$$\ln(k_m) = -\frac{E_A}{R} \cdot T^{-1} + \ln(k_{m,0}) \quad (4.12)$$

Die Bestimmung der Reaktionsordnungen erfolgt durch Variation der Konzentration eines Eduktes bei ansonsten konstanten Bedingungen. Durch Logarithmieren von Gl. (4.10) und grafischer Auftragung über die Eduktkonzentration, kann die Reaktionsordnung aus der Steigung ermittelt werden.

Beispielhaft ist die logarithmierte Funktion zur Bestimmung der Reaktionsordnung  $m$  bezüglich des Stoffs A nachfolgend gegeben:

$$\ln(r_{m,A}) = m \cdot \ln(c_A) + \ln(k_m(T) \cdot c_B^n) \quad (4.13)$$

#### 4.4.2.1 LHHW-Ansatz

Neben dem Potenzansatz existieren erweiterte Ansätze, wie z.B. der LHHW-Ansatz. Bei diesen erweiterten Ansätzen werden Oberflächenreaktionen (z.B. Adsorption) durch die Einführung eines Hemmterms formalkinetisch berücksichtigt:

$$r_{m,A} = \frac{k_m(T) \cdot c_A^m \cdot c_B^n}{(1 + \sum_i K_i(T) \cdot c_A^{q_i} \cdot c_B^{p_i})^q} \quad (4.14)$$

Die Gleichgewichtskonstanten  $K_i$  können ebenso wie  $k_m$  über die Arrhenius-Gleichung beschrieben werden. Für die scheinbare Adsorptionenthalpie  $\Delta H_{K_i}$  und dem Häufigkeitsfaktor  $K_{i,0}$  folgt damit:

$$K_i(T) = K_{i,0} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{K_i}}{RT}} \quad (4.15)$$

Im Gegensatz zu Aktivierungsenergie  $E_A$  können die scheinbaren Adsorptionenthalpien  $\Delta H_{K_i}$  auch einen negativen Wert aufweisen. Die Parametrisierung des LHHW-Ansatzes wird in Kapitel 5.2.2 näher erläutert.

---

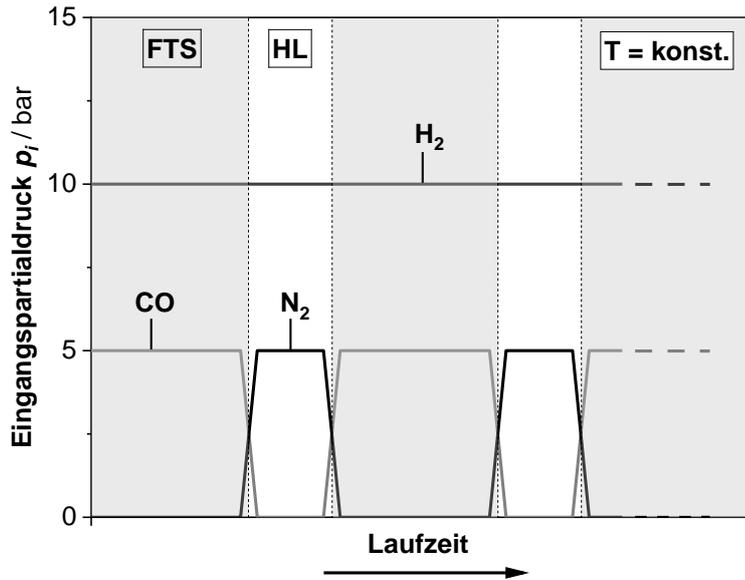
## 5 Versuchsergebnisse und Diskussion

*In einer Machbarkeitsstudie und einer theoretischen Potenzialabschätzung wird zunächst eine Prozessintensivierung des FTS-Betriebs im FBR durch einen alternierenden FTS/Hydrogenolyse-Prozess zur Produktion flüssiger Kraftstoffe diskutiert. Die sich unter anderem daraus ergebenden Fragestellungen hinsichtlich des Entleerungsvorganges führen zum Schwerpunkt dieser Arbeit. Dieser befasst sich mit der isolierten Untersuchung der Hydrogenolyse flüssiger Kohlenwasserstoffe mittels des kobaltbasierten FTS-Katalysators und soll als Baustein für eine zukünftige Simulation des alternierenden FTS/Hydrogenolyse-Prozesses dienen. Zunächst erfolgt die Untersuchung und Beschreibung der Selektivität und der intrinsischen Reaktionskinetik der Hydrogenolyse in Abhängigkeit wesentlicher Einflussfaktoren. Eine anschließende Parameterstudie zur instationären Entleerung eines mit Modellwachs befüllten Katalysators im Festbett führt zunächst zu einer vereinfachten Betrachtung des Entleerungsvorgangs im Vergleich zu dem komplexeren alternierenden Prozess im Multikomponentensystem. Abschließend erfolgt die Modellierung der effektiven Reaktionskinetik am Einzelpartikel und die Validierung des Simulationsmodells durch die Entleerungssimulationen einer Katalysatorschüttung anhand der vorangegangenen Ergebnisse der Parameterstudie.*

### 5.1 Machbarkeitsstudie zum alternierenden Fischer-Tropsch/Hydrogenolyse-Prozess

Zur Untersuchung des alternierenden FTS/HL-Prozesses hinsichtlich einer Verbesserung in der Produktivität und Selektivität wurde zunächst der stationäre FTS-Betrieb bei den Reaktionsbedingungen 230 °C und 15 bar<sub>ges</sub> (H<sub>2</sub>:CO= 2/1) evaluiert. Dieser Betriebspunkt gilt als Vergleichsgröße für den alternierenden Betrieb unter denselben Reaktionsbedingungen. Das Umschalten zwischen der Füllung (FTS-Betrieb) und der Entleerung (HL-Betrieb) erfolgte durch die Substitution des CO-Feeds mit einem N<sub>2</sub>-Feed (siehe Abb. 5.1). Eine Beschleunigung der Entleerung ist grundsätzlich durch die Senkung des H<sub>2</sub>-Partialdrucks oder durch eine Temperaturerhöhung möglich. Da das System anlagenbedingt sehr träge auf Temperaturänderungen reagierte (Aluminiumblock), erfolgte die Untersuchung zur Entleerungszeit entsprechend durch eine Variation des H<sub>2</sub>-Partialdrucks.

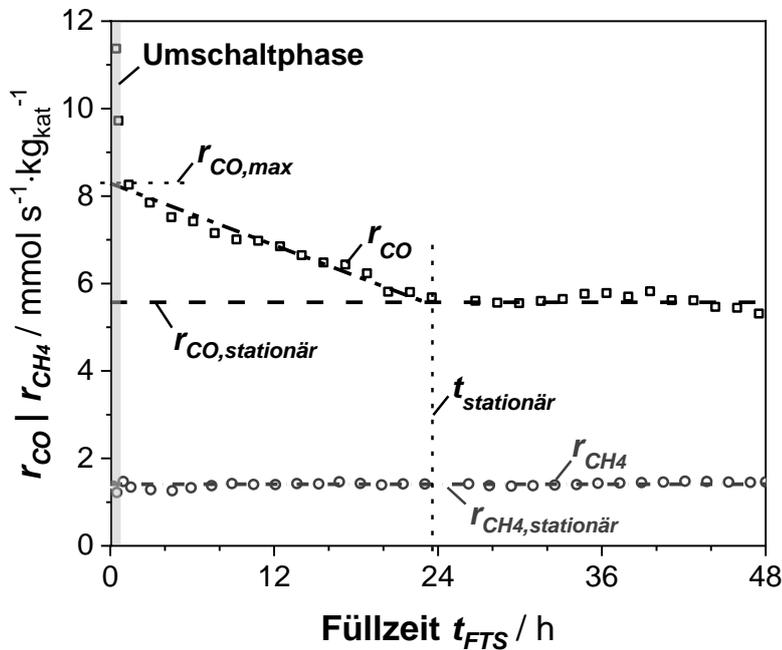
Vor der Untersuchung des instationären Füllvorgangs und des alternierenden Betriebs erfolgte eine mehrtägige Einlaufphase des Katalysators, um initiale Formierungsprozesse auf der Katalysatoroberfläche abzuschließen und eine vollständige Porenfüllung zu gewährleisten. Nach etwa fünf Tagen wurde ein stationärer Betriebspunkt mit einer CO-Verbrauchsrate von  $r_{m,CO,stationär} = 5,6 \text{ mmol s}^{-1} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1}$  und einer Methanselectivität von  $S_{CH_4} = 26 \text{ mol-\%C}$  ( $= r_{m,CH_4,stationär} / r_{m,CO,stationär}$ ) erreicht. Anschließend erfolgte die vollständige Entleerung des Katalysators im HL-Betrieb (230 °C, 10 bar<sub>H<sub>2</sub></sub>, Rest: N<sub>2</sub>).



**Abb. 5.1:** Schematische Darstellung des Umschaltvorganges zwischen Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) und Hydrogenolyse (HL) durch Substitution des CO-Feeds mit einem N<sub>2</sub>-Feed.

### 5.1.1 Instationäre Fischer-Tropsch-Synthese während der Porenfüllung

Ausgehend von dem entleerten Katalysator wurden verschiedene Füllungsexperimente durchgeführt. Die CO-Verbrauchsrate  $r_{m,CO}$  und die CH<sub>4</sub>-Bildungsrate  $r_{m,CH_4}$  eines typischen Füllversuchs sind in Abb. 5.2 dargestellt.



**Abb. 5.2:** Instationäre FTS mit CO-Verbrauchsrate  $r_{m,CO}$  und CH<sub>4</sub>-Bildungsrate  $r_{m,CH_4}$  ausgehend von einem entleerten Katalysatorbett ( $t_{FTS} < t_{stationär}$ ) bis zum stationären Betrieb ( $t_{FTS} > t_{stationär}$ ). Füllungsbeginn durch „Hot-Start“-Umschaltung von HL-Betrieb (230 °C, 15 bar<sub>ges</sub>, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 2) auf FTS-Betrieb (230 °C, 15 bar<sub>ges</sub>, H<sub>2</sub>/CO = 2). Weitere Reaktionsbedingungen:  $m_{kat} = 1,0$  g,  $\tau^* = 1465$  kg<sub>kat</sub> s m<sup>-3</sup>.

Eine genaue Ermittlung der CO-Verbrauchsrate  $r_{m,CO}$  im initialen FTS-Betrieb (Umschaltphase  $< 20$  min) war nicht möglich. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in dieser Phase eine Überlagerung aus Rückvermischung, Adsorptionsprozessen und hohen Umsatzraten aufgrund des leeren Katalysators vorliegen. Der Umschaltvorgang zu den FTS-Bedingungen bei einem vollständig entleerten Katalysatorbett ist durchaus kritisch zu betrachten. Die Oberfläche des Katalysators ist mit Wasserstoff gesättigt und durch die Zugabe von Kohlenmonoxid stellt sich zunächst ein hohes  $H_2/CO$ -Verhältnis im Reaktor und auf der Katalysatoroberfläche ein. Dies führt zu einer höheren Methanbildungsrate  $r_{m,CH_4}$  und durch den geringen Stofftransportwiderstand vermutlich auch zu einer erhöhten FTS-Produktionsrate  $r_{m,C_2+}$  [77]. Folglich ist in dieser Phase mit einer erhöhten Wärmeproduktion zu rechnen. Zur Vermeidung eines Durchgehens des Reaktors wurde der  $H_2$ -Partialdruck vor der Umschaltung daher stets auf maximal 10 bar  $H_2$  (Rest:  $N_2$ ) abgesenkt.

Nach der Umschaltphase weist die CO-Verbrauchsrate  $r_{m,CO}$  in Abb. 5.2 eine nahezu lineare Abnahme mit zunehmender Versuchszeit auf, bis nach ca. 24 h Füllzeit ein konstanter Wert erreicht wird. Dieser Wert entspricht dabei der vorab ermittelten CO-Verbrauchsrate  $r_{m,CO}$  im stationären Betrieb. Es ist somit davon auszugehen, dass ab 24 h Füllzeit die Poren des Katalysators vollständig gefüllt sind. Die abnehmende Aktivität während des Füllvorgangs ist auf die zunehmende Stofftransportlimitierung durch die Porendiffusion zurückzuführen. Folglich entspricht das Verhältnis zwischen der gemessenen Rate  $r_{m,CO}$  und dem initialen Maximalwert  $r_{m,CO,max}$  dem Porennutzungsgrad ( $\eta = r_{intl}/r_{eff}$ ). Unter Vernachlässigung der ungenau bestimmten Umsatzrate während der Umschaltphase kann für die vorliegenden Reaktionsbedingungen die zeitabhängige Reaktionsrate durch eine einfache Regressionsgerade beschrieben werden:

$$r_{m,CO} = r_{m,CO,max} - \frac{r_{m,CO,max} - r_{m,CO,stationär}}{t_{stationär}} \cdot t_{FTS} \quad \text{für } t_{FTS} \leq t_{stationär} \quad (5.1)$$

Es ist anzumerken, dass der lineare Abfall der effektiven Reaktionsrate mit zunehmender Laufzeit ein Resultat zweier gegensätzlicher, nicht-linearer Vorgänge ist [127, 128]:

- Während der initialen Füllphase steigt der Porenfüllgrad zunächst stark an und nähert sich dann asymptotisch an den maximalen Porenfüllgrad (meist 100 %) an.
- Die Abnahme des Porennutzungsgrads bei Füllgraden kleiner 80 % ist hingegen nur schwach ausgeprägt. Dies liegt daran, dass insbesondere große Poren erst spät vollständig gefüllt werden und die deutlich erhöhte Gasphasendiffusion in diesen Poren einer Stofftransportlimitierung entgegenwirkt. Erst bei Porenfüllgraden größer 80 % findet auch eine Füllung dieser Poren statt und der Stofftransport wird mehr und mehr nur noch durch die Flüssigphase geprägt.

Das Versuchsergebnis in Abb. 5.2 zeigt, dass die Produktivität durch den Betrieb im Zeitfenster bis zur vollständigen Füllung durchaus gesteigert werden kann und bestätigt somit das Konzept des alternierenden FTS/HL-Prozesses. Es ist allerdings anzumerken, dass der (zeitabhängige) Porennutzungsgrad und die Fülldauer stark von den Reaktions-

bedingungen abhängen. Insbesondere Bedingungen, welche eine sehr hohe Kettenwachstumswahrscheinlichkeit zur Folge haben, sind kritisch zu betrachten. Diese können nach Huff und Satterfield [125] zu einer vollständigen Porenfüllung im Minutenbereich führen und sind für eine alternierende Betriebsweise daher nicht geeignet.

Abb. 5.2 zeigt darüber hinaus, dass die Methanbildungsrate  $r_{m,CH_4}$  scheinbar unabhängig von dem Füllungsprozess ist und somit über die gesamte Versuchszeit konstant bleibt. Daraus folgt, dass während der instationären Füllung eine geringere Methanselektivität  $S_{CH_4}$  ( $= r_{m,CH_4}/r_{m,CO}$ ) als im stationären Betrieb vorliegt. Die Methanselektivität liegt dabei in einem Bereich von  $17 \%_C \leq S_{CH_4} \leq 27 \%_C$ . Sie wird maßgeblich durch das  $H_2/CO$ -Verhältnis beeinflusst. Durch die zunehmende Porenfüllung steigt das  $H_2/CO$ -Verhältnis im Partikelzentrum an, da Wasserstoff aufgrund des höheren Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu  $CO$  ( $D_{H_2,C28,230\text{ °C}} \approx 2,5 \cdot D_{CO,C28,230\text{ °C}}$ ) dort im Überschuss vorliegt und die Methanbildung begünstigt [77, 141].

Unter Vernachlässigung der Methanfreisetzung bei der Hydrogenolyse würde die höchste Produktivitätssteigerung und die geringste Methanselektivität erreicht werden, wenn ein sehr kurzer Füllbetrieb des initial vollständig entleerten Katalysators realisierbar wäre. Dies würde allerdings voraussetzen, dass die Entleerungszeit unendlich schnell ablaufen könnte. Um möglichst hohe Produktivitätssteigerungen zu erreichen, ist es daher notwendig, den Entleerungsprozess hinsichtlich einer kurzen Entleerungszeit und einer geringen Methanfreisetzung zu optimieren.

### 5.1.2 Entleerung der Poren durch Hydrogenolyse

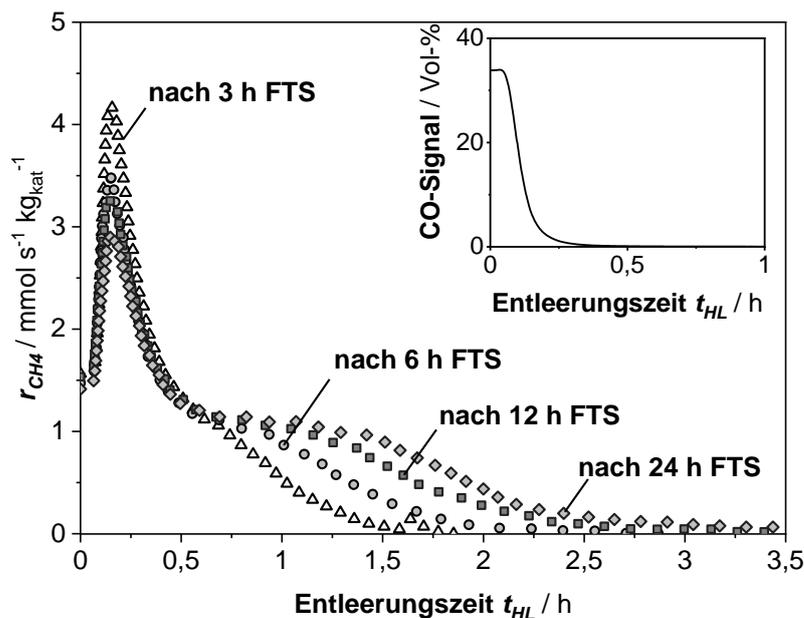
In Abb. 5.3 ist die Methanbildungsrate (als Indikator für die Hydrogenolyseaktivität) in Abhängigkeit der Entleerungszeit für verschiedene FTS-Füllzeiten (3 h bis 24 h) dargestellt. Zusätzlich ist in Abb. 5.3 die Abnahme der  $CO$ -Konzentration im Produktgas nach dem Umschalten von FTS- auf Hydrogenolyse-Betrieb angegeben. Dies dient der Evaluierung einer möglichen Methanfreisetzung durch  $CO$ -Hydrierung, welche aufgrund der Rückvermischung im Reaktor stattfinden kann. Die Methanfreisetzungsrates  $r_{m,CH_4}$  zeigt den Fortschritt der Entleerung. Kann keine Methanfreisetzung mehr festgestellt werden, ist davon auszugehen, dass der Katalysator vollständig durch Hydrogenolyse entleert ist. Dies wurde durch Messungen in der Magnetschwebewaage verifiziert (s. Kapitel 5.3).

Die Entleerung der Poren ist das Ergebnis zweier Prozesse: (1) Bildung von Methan (und zu einem geringen Anteil auch von  $C_{2+}$ -KWe) durch Hydrogenolyse und (2) Verdunstung der korrespondierenden gecrackten KWe mit einer kürzeren Kettenlänge und einem daraus resultierenden höheren Dampfdruck.

Abb. 5.3 zeigt, dass die Entleerungszeit mit kürzerer FTS-Füllzeit nur gering abnimmt. Dies hat zur Folge, dass das Verhältnis zwischen Entleerungszeit ( $t_{HL}$ ) und Füllzeit ( $t_{FTS}$ )  $t_{HL}/t_{FTS}$  drastisch ansteigt und so zu einer Abnahme der mittleren  $CO$ -Verbrauchsrate  $\bar{r}_{m,CO,FTS/HL}$  im alternierenden Betrieb führt (s. Gl. (5.2)).

$$\bar{r}_{m,CO,FTS/HL} = \frac{\int_0^{t_{FTS}} r_{m,CO,FTS} dt}{t_{FTS} + t_{HL}} = \frac{\int_0^{t_{FTS}} r_{m,CO,FTS} dt}{t_{FTS} \cdot \left(1 + \frac{t_{HL}}{t_{FTS}}\right)} \quad (5.2)$$

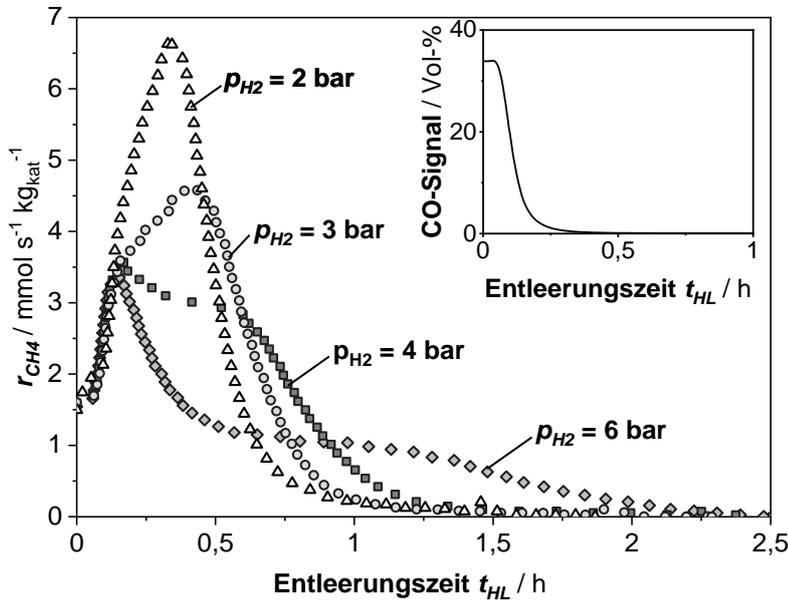
Für einen effizienten alternierenden Betrieb bei kürzeren Füllzeiten ist es daher unerlässlich, die Entleerungszeit weiter zu verkürzen. Dies kann entweder durch Temperaturerhöhung oder Senkung des  $H_2$ -Partialdrucks erfolgen, da die Hydrogenolyse eine negative Ordnung bezüglich Wasserstoff aufweist (s. Kapitel 2.2). Da schnelle Temperatursprünge mit dem Anlagenaufbau nicht realisierbar waren, wurden verschiedene  $H_2$ -Partialdrücke (2 - 6 bar $_{H_2}$ ) untersucht, um die Entleerung zu beschleunigen. Eine weitere Partialdrucksenkung wurde vermieden, um die Katalysatorverkokung zu minimieren [78].



**Abb. 5.3:** Entleerung der Poren durch Hydrogenolyse bei verschiedenen FTS-Füllzeiten  $t_{FTS}$ . FTS Reaktionsbedingungen: 230 °C, 15 bar $_{ges}$ ,  $H_2/CO = 2$  und Hydrogenolyse Reaktionsbedingungen: 230 °C, 15 bar $_{ges}$ ,  $N_2/H_2 = 1,5$  ( $p_{H_2} = 6$  bar). CO-Signal zur Evaluierung der Methanbildung durch überlagerte CO-Hydrierung ( $t_{HL} < 0,4$  h) und reiner Hydrogenolyse ( $t_{HL} > 0,4$  h). Weitere Reaktionsbedingungen:  $m_{kat} = 1,0$  g,  $\tau^* = 1465$  kg $_{kat}$  s  $m^{-3}$ .

Abb. 5.4 ist zu entnehmen, dass durch die Partialdrucksenkung die Entleerungszeit von 2,5 h auf 1,5 h reduziert werden konnte. Interessanterweise ändert sich dabei der Verlauf der Methanfreisetzungsrates. Bei einem  $H_2$ -Partialdruck von 6 bar verläuft die Methanbildungsrate bereits bei 0,2 h durch ein Maximum und weist anschließend eine Plateauphase auf ( $0,2$  h  $< t_{HL} < 1,3$  h). Das ausgebildete Maximum kann teilweise durch die Hydrierung adsorbierte C-Spezies auf der Katalysatoroberfläche [16] und durch die initiale CO-Hydrierung (hohes  $H_2/CO$ -Verhältnis) erklärt werden. Die Abnahme der CO-Konzentration nach dem Umschaltvorgang in Abb. 5.3 und Abb. 5.4 zeigt, dass nach etwa 20 min die Methanbildung durch CO-Hydrierung vernachlässigt werden kann. Demnach hängt das Maximum auch von der FTS-Füllzeit ab (Abb. 5.3). Längere Füllzeiten führen zu einem weniger ausgeprägten initialen Peak der Methanbildungsrate, wenn von FTS- auf Hydrogenolyse-Betrieb umgeschaltet wird. Darüber hinaus führt die Absenkung des  $H_2$ -Partialdrucks zu einer höheren Methanbildungsrate als in der initialen Phase (0,2 - 0,5 h) und die Ausbildung der Plateau-Phase nimmt ab (Abb. 5.4). Der wichtigste

Aspekt ist jedoch, dass die mittlere Methanbildungsrate der Hydrogenolyse mit abnehmenden  $H_2$ -Partialdruck steigt. Folglich wird in der Entleerungsphase mehr Methan gebildet und die Entleerungszeit nimmt entsprechend ab.



**Abb. 5.4:** Entleerung der Poren durch Hydrogenolyse bei verschiedenen  $H_2$ -Partialdrücken  $p_{H_2}$ . FTS Reaktionsbedingungen: 230 °C, 15 bar<sub>ges</sub>,  $H_2/CO = 2$  für 10 h und Hydrogenolyse Reaktionsbedingungen: 230 °C, 15 bar<sub>ges</sub> (Inertgas:  $N_2$ ). CO-Signal zur Evaluierung der Methanbildung durch überlagerte CO-Hydrierung ( $t_{HL} < 0,4$  h) und reiner Hydrogenolyse ( $t_{HL} > 0,4$  h). Weitere Reaktionsbedingungen:  $m_{kat} = 1,0$  g,  $\tau^* = 1465$  kg<sub>kat</sub> s m<sup>-3</sup>.

Für die weitere Untersuchung des alterierenden Prozesses wurde ein  $H_2$ -Partialdruck von 3 bar gewählt, da die Entleerung dann ausreichend schnell ist. Ein geringerer Partialdruck wurde wegen einer möglichen Verkokung vermieden. Es ist anzumerken, dass die Ergebnisse der isolierten Untersuchungen der Hydrogenolyse zeigen, dass diese Bedingungen bereits in einem kritischen Betriebsfenster hinsichtlich der Verkokung liegen. Dies gilt insbesondere bei einer zuvor vollständigen Füllung der Katalysatorporen.

### 5.1.3 Kombination der FTS und der Hydrogenolyse in einem alternierenden Prozess

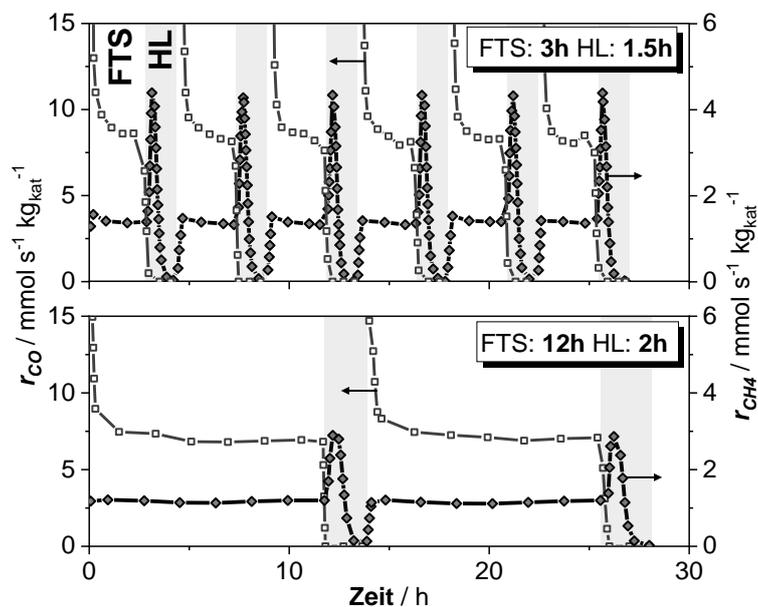
Die Zeiträume der Füllung (FTS) und der Entleerung (HL) sind entscheidende Parameter bei dem alternierenden FTS/HL-Prozess. Auf der Basis der bisher vorgestellten Ergebnisse, welche die Abhängigkeit der Entleerungszeit von der Füllzeit und dem  $H_2$ -Partialdruck aufzeigen, wurden die in Tab. 5.1 aufgeführten Zyklusparameter gewählt.

In Abb. 5.5 ist beispielhaft die CO-Verbrauchsrate  $r_{m,CO}$  und die Methanbildungsrate  $r_{m,CH_4}$  für den alternierenden Betrieb bei 3 h<sub>FTS</sub> und 12 h<sub>FTS</sub> dargestellt. Nach jeder Entleerungsphase konnte nach der Umschaltung auf den FTS-Betrieb die initiale CO-Verbrauchsrate  $r_{m,CO}$  wieder erreicht werden. Dies deutet zum einen darauf hin, dass keine signifikante Deaktivierung stattgefunden hat, und zum anderen darauf, dass eine vollständige Entleerung der Poren erreicht wurde.

Die Wiederholung der Zyklen ermöglichte eine Erhöhung der Gesamtfüllzeit auf minimal 18 h ( $= t_{FTS} \cdot \text{Zyklen}$ ) und gewährleistete die Bildung ausreichender Produktmengen für die analytische Produktquantifizierung.

**Tab. 5.1:** Versuchsplan der Zyklusvariation zur Untersuchung der Selektivität und der Produktivitätssteigerung (*PS*).

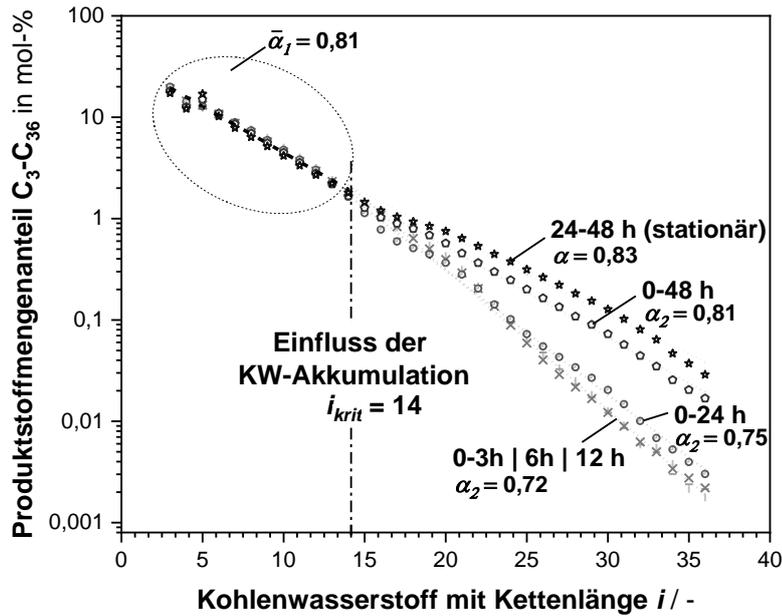
Nr.	FTS Laufzeit $t_{FTS}$	HL Laufzeit $t_{HL}$	Zyklen
	230 °C   15 bar <sub>ges</sub>   H <sub>2</sub> /CO = 2	230 °C   15 bar <sub>ges</sub>   N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> = 4	
1	3 h	1,5 h	6
2	6 h	2 h	3
3	12 h	2 h	2
4	24 h	2 h	1
5	48 h	2,5 h	1



**Abb. 5.5:** CO-Verbrauchsrate  $r_{m,CO}$  und Methanbildungsrate  $r_{m,CH_4}$  während der Zyklusvariation: 3 h bzw. 12 h Porenfüllung durch FTS gefolgt von einer vollständigen Porenentleerung durch Hydrogenolyse in repetitiven Zyklen. FTS: 230 °C, 15 bar<sub>ges</sub>, H<sub>2</sub>/CO = 2 bzw. HL: 230 °C, 15 bar<sub>ges</sub>, N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 4. Weitere Reaktionsbedingungen:  $m_{kat} = 1,0$  g,  $\tau^* = 1465$  kg<sub>kat</sub> s m<sup>-3</sup>.

### 5.1.3.1 Einfluss des alternierenden Betriebs auf die Produktselektivität

Die bei der Zyklusuntersuchung ermittelten Produktverteilungen der C<sub>3</sub>-C<sub>36</sub> Produktfraktion sind in Abb. 5.6 gegeben. Aufgrund ihrer typischen Abweichung von der ASF-Verteilung wurden die C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Produkte nicht dargestellt [6]. Darüber hinaus wurde die Produktfraktion C<sub>36+</sub> aufgrund ihres geringen Anteils (kleiner 0,3 Gew.-%<sub>C</sub> bei  $\alpha = 0,8$ ) vernachlässigt.



**Abb. 5.6:** Produktverteilung der C<sub>3</sub>-C<sub>36</sub>-Produktfraktion der Zyklenvariation im alternierenden Betrieb bei verschiedenen Füllzeiten  $t_{FTS}$  (s. Tab. 5.1) und im stationären Betrieb. FTS: 230 °C, 15 bar<sub>ges</sub>, H<sub>2</sub>/CO = 2 bzw. HL: 230 °C, 15 bar<sub>ges</sub>, N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 4. Weitere Reaktionsbedingungen:  $m_{kat} = 1,0$  g,  $\tau^* = 1465$  kg<sub>kat</sub> s m<sup>-3</sup>.

Beim FTS-Prozess im stationären Betrieb wurde eine konstante Wachstumswahrscheinlichkeit von  $\alpha = 0,83$  festgestellt. Im Vergleich zum stationären Betrieb weisen die Produktverteilungen im Zyklusbetrieb deutliche Unterschiede auf. Diese folgen einer Doppel- $\alpha$ -Verteilung mit einer Änderung bei einer „kritischen“ C-Zahl von ungefähr 14. Die molare Produktverteilung der Produktfraktion C<sub>3</sub>-C<sub>36</sub> für diese Doppel- $\alpha$ -Verteilung kann über die nachfolgenden zwei Gleichungen ( $i_{krit} = 14$ ) berechnet werden:

$$x_{i,3-36} = \alpha_1^{i-3}(1 - \alpha_1) \quad \text{für } 3 \leq i \leq i_{krit} \quad (5.3)$$

$$x_{i,3-36} = \alpha_2^{i-i_{krit}} \cdot \alpha_1^{i_{krit}-3}(1 - \alpha_1) \quad \text{für } i_{krit} \leq i \leq 36 \quad (5.4)$$

Unabhängig von der Füllzeit bei der Zyklenvariation kann für die Kohlenwasserstoffe bis zur kritischen C-Zahl ( $i_{krit} = 14$ ) eine konstante scheinbare Kettenwachstumswahrscheinlichkeit ( $\alpha_{1,schein} = 0,81$ ) angenommen werden. Bei höheren Kohlenwasserstoffen ( $i > i_{krit}$ ) ergibt sich eine andere scheinbare Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha_{2,schein}$ , welche von der Füllzeit abhängt. Bei Füllzeiten  $t_{FTS} < 12$  h konnte ein scheinbares  $\alpha_{2,schein}$  von ungefähr 0,72 festgestellt werden. Mit zunehmender Füllzeit nähert sich dieser Wert dem im stationären Betrieb an. Erwartungsgemäß ist eine Änderung des scheinbaren  $\alpha_{2,schein}$  bei  $t_{FTS} > 24$  h ersichtlich. Unterhalb dieser Laufzeit sind die Poren noch nicht vollständig gefüllt und langkettige Kohlenwasserstoffe akkumulieren vorwiegend in den Poren. Erst bei einer Laufzeit über 24 h verlassen die langkettigen Kohlenwasserstoffe durch ein „Überlaufen“ des Porensystems den Katalysator und werden über die Flüssigphase aus dem Reaktor ausgetragen.

Auch Huff und Satterfield [125] prognostizierten in ihrer modellbasierten Betrachtung des Füllprozesses eine Doppel- $\alpha$ -Verteilung. Allerdings lag die theoretisch ermittelte kritische

C-Zahl unter ähnlichen Bedingungen im Bereich  $i_{krit} > 25$ . Dies kann durch die von Rößler ermittelte Dampfdruckabsenkung in Abhängigkeit des Porenfüllgrades erklärt werden. Diese führt zu einer Verschiebung der kritischen C-Zahl zu kürzeren Kettenlängen und die Porenfüllung findet folglich schneller statt [128].

Hinsichtlich der massenbezogenen Produktfraktion führt der alternierende Betrieb allgemein zu einem höheren Anteil der gewünschten Kraftstofffraktion C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> und die Fraktion der C<sub>21+</sub> Kohlenwasserstoffe nimmt deutlich ab (Tab. 5.2).

**Tab. 5.2:** Produktverteilung der Zyklusvariation mit 3 h<sub>FTS</sub>, 12 h<sub>FTS</sub> und 48 h<sub>FTS</sub> im Vergleich zur Produktverteilung im stationären Betrieb. Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.6.

	3 h <sub>FTS</sub>	12 h <sub>FTS</sub>	48 h <sub>FTS</sub>	stationär
<b>SC<sub>1</sub></b> / Gew-% <sub>C</sub>	24,1	20,3	24,0	24,6
<b>SC<sub>2-C4</sub></b> / Gew-% <sub>C</sub>	13,2	15,2	12,9	11,9
<b>SC<sub>5-C20</sub></b> / Gew-% <sub>C</sub>	60,3	62,1	57,3	54,8
<b>SC<sub>21+</sub></b> / Gew-% <sub>C</sub>	2,4	2,4	5,8	8,7
<b>t<sub>HL,eff</sub><sup>a</sup></b> / h	1,1	1,6	2,0	-
<b>t<sub>Zyklus</sub></b> / h	4,1	13,6	50	-
<b><math>\bar{r}_{CO,FTS/HL}</math><sup>b</sup></b> / mmol s <sup>-1</sup> kg <sub>kat</sub> <sup>-1</sup>	5,9	6,7	6,0	5,6
<b>PS</b> (Kapitel 5.1.3.2)	1,06	1,20	1,07	1,00

<sup>a</sup> Beobachtete Entleerungszeit gemäß der Versuchsergebnisse

<sup>b</sup> mittlere CO-Verbrauchsrate berechnet nach Gl. (5.2)

Der Anteil der Gasfraktion C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> wird ebenfalls von der Füllzeit beeinflusst. Während des instationären Füllprozesses (FTS) ist die Methanselektivität zwar geringer als im stationären Betrieb, jedoch wird durch den Entleerungsprozess (HL) Methan gebildet. Zur Kompensation der Methanproduktion während der Hydrogenolyse werden längere Füllzeiten benötigt, um von der geringeren Methanselektivität während der instationären FTS zu profitieren. Das beste Ergebnis konnte für den 12 h<sub>FTS</sub> Zyklus ermittelt werden. Im Vergleich zum stationären Betrieb steigt der Anteil der Kraftstofffraktion (C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>) um 7 Gew-% (absolut), während die Anteile der Produktfraktionen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> und C<sub>21+</sub> sinken. Darüber hinaus ist die mittlere CO-Verbrauchsrate  $\bar{r}_{m,CO,FTS/HL}$  dann am höchsten.

### 5.1.3.2 Einfluss des alternierenden Betriebs auf die FTS-Aktivität

Der instationäre FTS-Betrieb während der Füllung des Katalysators führt zu höheren Reaktionsraten als der konventionelle stationäre FTS-Betrieb. Allerdings werden während der Hydrogenolyse keine neuen Produkte gebildet. Der Entleerungsvorgang (HL) muss daher als Totzeit bei der Ermittlung der Produktivität betrachtet werden. Für die mathematische Beschreibung der Produktivitätssteigerung wurde der Parameter *PS* eingeführt, welcher das Verhältnis zwischen der mittleren CO-Verbrauchsrate (Gl. (5.5)) im Wechselbetrieb und jener beim stationären Betrieb angibt.

$$PS = \frac{\bar{r}_{m,CO,FTS/HG}}{r_{m,CO,FTS,stationär}} = \frac{\int_0^{t_{FTS}} r_{m,CO,FTS} dt}{(t_{FTS} + t_{HL}) \cdot r_{m,CO,FTS,stationär}} \quad (5.5)$$

Die Produktivitätssteigerung gegenüber dem stationären Betrieb weist dabei eine Abhängigkeit von der Füllzeit  $t_{FTS}$ , der Entleerungszeit  $t_{HL}$  und der zeitabhängigen instationären CO-Verbrauchsrate  $r_{m,CO,FTS}$  auf. Innerhalb der Versuchsreihen konnte der höchste Wert bezüglich der Produktivitätssteigerung  $PS$  mit 1,2 bei einer Füllzeit von 12 h (s. Tab. 5.2 und Abb. 5.7: Symbol ▲) erzielt werden. Gegenüber dem stationären Betrieb wurde somit eine Steigerung um 20 % hinsichtlich der Aktivität erreicht.

Zum Vergleich kann für diese Bedingungen die theoretische maximale Produktivitätssteigerung  $PS_{max}$  berechnet werden (Gl. (5.6)). Diese liegt vor, wenn sowohl die Füllzeit als auch die Entleerungszeit unendlich klein ist ( $t_{FTS}, t_{HL} \rightarrow 0$ ). Dabei handelt es sich um eine rein fiktive Betrachtung, bei der die effektive CO-Verbrauchsrate durchgehend der maximal möglichen Rate unter den vorliegenden Bedingungen entspricht ( $\eta = 1$ ).

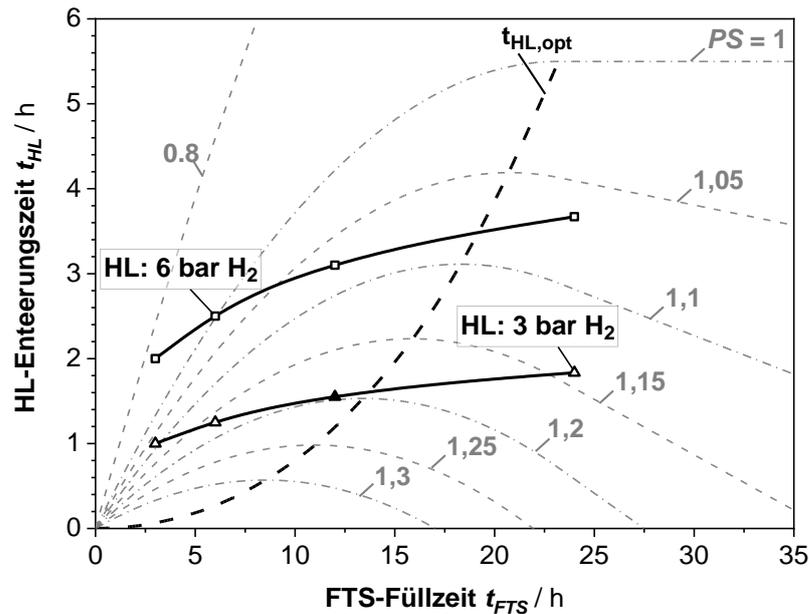
$$PS_{max} = \frac{\bar{r}_{m,CO,FTS/HG} (P=0, \eta=1)}{r_{m,CO,FTS,stationär}} = \frac{1}{\eta_{stationär}} \quad \text{wenn } t_{FTS}, t_{HL} \rightarrow 0 \quad (5.6)$$

Für die untersuchten Reaktionsbedingungen und dem verwendeten Katalysator stellt die effektive CO-Verbrauchsrate und ihre Abnahme mit zunehmender Füllzeit eine feste Größe bzw. Verlauf dar. Dadurch reduziert sich eine Optimierung der Produktivitätssteigerung auf die Entleerungszeit  $t_{HL}$  als einzig limitierende Größe. Abb. 5.7 zeigt die Entleerungszeit als Funktion von der Füllzeit bei verschiedenen Werten bezüglich der Produktivitätssteigerung  $PS$  (berechnet nach Gl. (5.5)). Darüber hinaus sind die experimentell ermittelten Entleerungszeiten  $t_{HL,eff}$  bei verschiedenen  $H_2$ -Partialdrücken dargestellt.

Der Abbildung ist zu entnehmen, dass bei der Entleerung (HL) mit 6 bar  $H_2$  eine maximale Produktivitätssteigerung von 1,08 bzw. mit 3 bar  $H_2$  eine maximale Produktivitätssteigerung von 1,2 erreicht werden kann. Zum Vergleich: Die maximal mögliche Produktivitätssteigerung (für  $\eta_{stationär} = 0,66$ ) bei diesen Reaktionsbedingungen liegt nach Gl. (5.6) bei  $PS_{max} = 1,5$ .

Aus Abb. 5.7 können zwei Fallbetrachtungen in Bezug auf die Produktivitätssteigerung vorgenommen werden:

- 1) Bei einer konstanten Füllzeit  $t_{FTS}$  führt eine Erhöhung der Entleerungszeit  $t_{HL}$  immer zu einer Abnahme der Produktivität  $PS$ . Die integrale Reaktionsrate in Gl. (5.5) ist dabei konstant, aber durch die Erhöhung der Zykluszeit ( $t_{Zyklus} = t_{FTS} + t_{HL}$ ) nimmt die Produktivität ab.
- 2) Bei einer konstanten Entleerungszeit  $t_{HL}$  steigt die Produktivität mit zunehmender Füllzeit  $t_{FTS}$  zunächst an und erreicht einen Maximalwert bei  $t_{FTS,max} = f(t_{HL,opt})$ . Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Zunahme der integralen Reaktionsrate im Zähler zunächst stärker ausgeprägt ist, als die Zunahme der Zykluszeit im Nenner. Anschließend nimmt die Produktivität wieder ab. Die integrale Reaktionsrate steigt zwar immer noch an, allerdings in einem geringeren Ausmaß im Vergleich zur ansteigenden Zykluszeit.



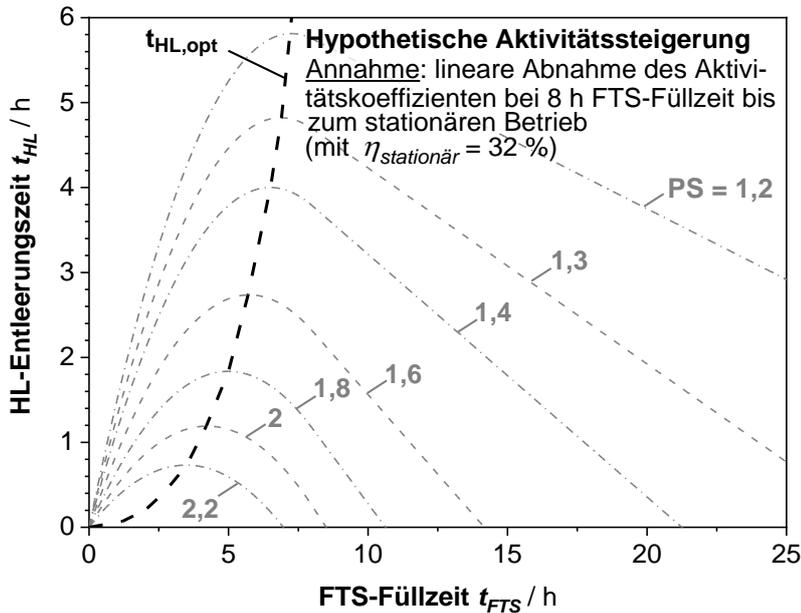
**Abb. 5.7:** Berechneter Koeffizient zur Prozesssteigerung  $PS$  basierend auf den bisherigen Ergebnissen zur beobachteten Entleerungszeit  $t_{HL,eff}$  und der Füllzeit  $t_{FTS}$  und der daraus ermittelten optimalen Entleerungszeitpunkt  $t_{HL,opt}$  in Abhängigkeit der Füllzeit. Datenpunkte zeigen experimentelle Ergebnisse zur Entleerung bei 3 bar<sub>H<sub>2</sub></sub> und 6 bar<sub>H<sub>2</sub></sub> für verschiedene Füllzeiten. FTS: 230 °C, 15 bar<sub>ges</sub>, H<sub>2</sub>/CO = 2 bzw. HL: 230 °C, 15 bar<sub>ges</sub>, N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 4 bzw. 1,5. Weitere Reaktionsbedingungen:  $m_{kat} = 1,0$  g,  $\tau^* = 1465$  kg<sub>kat</sub> s m<sup>-3</sup>.

#### 5.1.4 Theoretische Betrachtung und Optimierungsmöglichkeiten des alternierenden Prozesses

Neben der diskutierten Entleerungszeit hängt die potenzielle Produktivitätssteigerung von weiteren Parametern, wie der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$ , der Partikelgröße, der Aktivmetallbeladung und der Reaktionstemperatur ab. Zur Potenzialabschätzung des alternierenden Prozesses wurde der nachfolgende Fall theoretisch betrachtet und simuliert:

- Die intrinsische CO-Verbrauchsrate während der FTS ist um den Faktor drei höher als die Rate des in den Versuchen eingesetzten Katalysators. Dies kann z.B. durch eine Erhöhung der Co-Beladung erreicht werden.
- Die Temperatur wird um 10 K erhöht (Versuchsdurchführung nur bei 230 °C zur Vermeidung eines Durchgehens des Reaktors aufgrund fehlender Kühlung). Bei dem vorliegenden Co-Katalysator führt dies zu einem Anstieg der Reaktionsrate um den Faktor zwei [77, 135].
- Zusammengefasst (höhere Co-Beladung, höhere Temperatur) würde die intrinsische Reaktionsrate um den Faktor sechs ansteigen. Dies führt zu einer Abnahme des Porennutzungsgrades  $\eta$  bei stationären Bedingungen von 66 % auf 32 % (Thiele-Modul  $\varphi \sim r_{intr}^{0,5}$  und  $\eta = \tanh(\varphi)/\varphi$  [13]). Dies hätte eine Reduktion der Füllzeit von 24 h auf ungefähr 8 h zur Folge [126, 128].

Das Simulationsergebnis dieses hypothetischen Falls ist in Abb. 5.8 dargestellt.

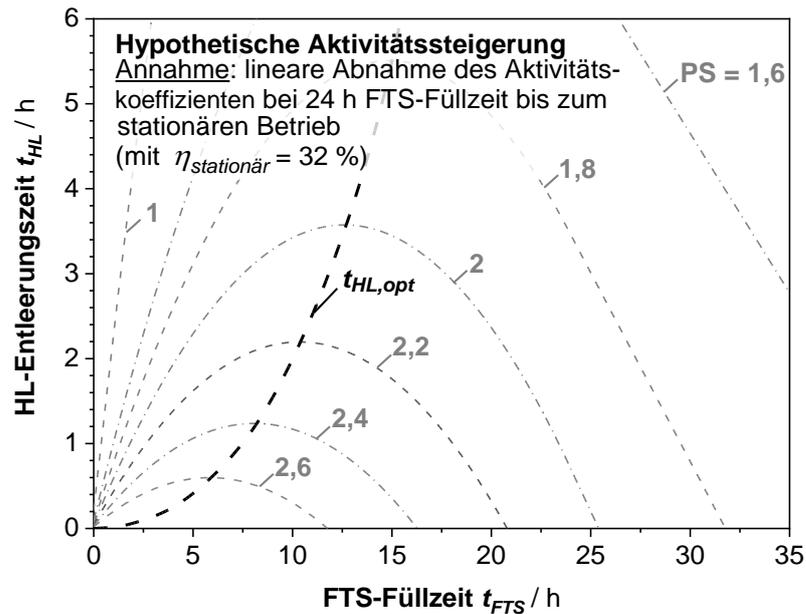


**Abb. 5.8:** Hypothetische Produktivitätssteigerung  $PS$  in Abhängigkeit der Entleerungszeit  $t_{HL}$  und der Füllzeit  $t_{FTS}$  und die daraus resultierende optimale Entleerungszeit  $t_{HL,opt}$ . Annahmen: (1) Katalysator mit sechsfacher CO-Verbrauchsrate im Vergleich zu dem in den Versuchen verwendeten Katalysator. (2) Lineare Abnahme des Porennutzungsgrades während der Füllzeit bis zum stationären Betriebspunkt nach 8 h ( $\eta_{stationär} = 32\%$ ).

Bei einer Entleerungszeit  $t_{HL}$  von 2 h könnte nach einer Füllzeit  $t_{FTS}$  von 5 h eine Produktivitätssteigerung  $PS$  von 1,7 erreicht werden. Unter der Annahme, dass eine technisch realisierbare Entleerung mehr Zeit benötigt, würde z.B. eine Entleerungszeit von 4 h immer noch eine Produktivitätssteigerung von 1,4 ergeben.

Die Produktivitätssteigerung  $PS$  könnte darüber hinaus noch verbessert werden, wenn für den hypothetischen Fall mit erhöhter Reaktionsrate auch die Füllzeit bis zur vollständigen Katalysatorfüllung z.B. auf 24 h erhöht würde. Dies könnte erreicht werden, indem die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit verringert wird. Nach einer Publikation von Rößler [126], würde eine Senkung der Wachstumswahrscheinlichkeit von 0,81 auf etwa 0,78 die beschleunigte Füllzeit durch die höhere intrinsische Reaktionsrate (Faktor 6) kompensieren.

Das Simulationsergebnis dieser zweiten hypothetischen Fallbetrachtung ist in Abb. 5.9 dargestellt. Bei einer Entleerungszeit  $t_{HL}$  von 2 h könnte in diesem Fall eine maximale Produktivitätssteigerung von 2,2 respektive bei einer Entleerungszeit  $t_{HL}$  von 4 h eine maximale Produktivitätssteigerung von 1,95 erreicht werden.

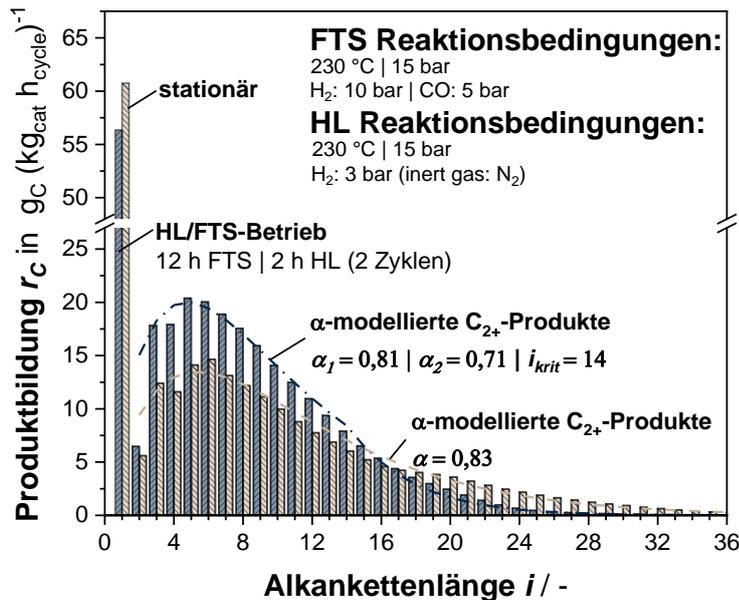


**Abb. 5.9:** Hypothetische Produktivitätssteigerung  $PS$  in Abhängigkeit der Entleerungszeit  $t_{HL}$  und der Füllzeit  $t_{FTS}$  und die daraus resultierende optimale Entleerungszeit  $t_{HL,opt}$ . Annahme: (a) Katalysator mit sechsfacher CO-Verbrauchsrate im Vergleich zu dem in den Versuchen verwendeten Katalysator. (b) Lineare Abnahme des Porennutzungsgrades während der Füllzeit bis zum stationären Betriebspunkt nach 24 h ( $\eta_{stationär} = 32\%$ ).

### 5.1.5 Schlussfolgerung zum alternierenden FTS-Betrieb

Neben der bereits diskutierten Optimierung der Selektivität hinsichtlich der Produktion flüssiger Kraftstoffe zeigen Abb. 5.7 bis Abb. 5.9 darüber hinaus, dass die alternierende Betriebsweise auch im Hinblick auf eine Prozessintensivierung eine interessante Möglichkeit darstellt. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 5.10 die Produktbildungsraten der stationären FTS im Vergleich zu den Produktbildungsraten des alternierenden Prozesses dargestellt. Die deutliche Verbesserung hinsichtlich der Kraftstofffraktion konnte hierbei bereits mit einem nicht optimierten Standard-FTS-Katalysator und einer nicht optimierten Betriebsweise erreicht werden.

Neben der Katalysatoroptimierung stellt die technisch realisierbare Entleerungszeit mittels Hydrogenolyse einen entscheidenden Parameter für den alternierenden Betrieb dar. Bei den Untersuchungen im Laborreaktor wurde die Entleerung durch Senkung des  $H_2$ -Partialdrucks erreicht. Im Hinblick auf einen Einsatz im industriellen Maßstab mit einer Schüttungslänge von mehr als 10 m [13] würde dies zu einer Verarmung der  $H_2$ -Konzentration führen und es besteht die Gefahr der Verkokung. Zudem stellt sich die Frage, inwiefern Schüttungseffekte die Entleerungsgeschwindigkeit beeinflussen. Der Abtransport von Hochsiedern entlang der Katalysatorschüttung kann durch eine Sättigung des Gasvolumenstrom vermindert werden oder sogar zu einer Readsorption bereits verdunsteter KWe führen und so die Entleerungsdauer erhöhen.



**Abb. 5.10:** Vergleich der Produktbildungsraten des stationären mit dem alternierenden Betrieb bei einer Füllzeit von  $t_{FTS} = 12$  h. FTS: 230 °C, 15 bar<sub>ges</sub>, H<sub>2</sub>/CO = 2 bzw. HL: 230 °C, 15 bar<sub>ges</sub>, N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 4. Weitere Reaktionsbedingungen:  $m_{kat} = 1,0$  g,  $\tau^* = 1465$  kg<sub>kat</sub> s m<sup>-3</sup>.

Im Hinblick auf den industriellen Einsatz ergeben sich folgende Fragestellungen:

- Welche Einflussfaktoren beschleunigen die Entleerung?
- Bei welchen Bedingungen ist mit einer Katalysatorverkokung zu rechnen?
- Welche Produkte werden bei der Entleerung mittels Hydrogenolyse gebildet?
- Kann die Entleerung hinsichtlich der C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> Produkte optimiert werden?
- Welchen Einfluss hat eine technische Katalysatorschüttung auf die Entleerung?

Im Folgenden soll daher die Hydrogenolyse hinsichtlich ihrer Reaktionskinetik, Selektivität und möglicher Schüttungseffekte näher untersucht und ein Grundlagenmodell zur Simulation der Entleerung eines Katalysatorbettes erarbeitet werden.

---

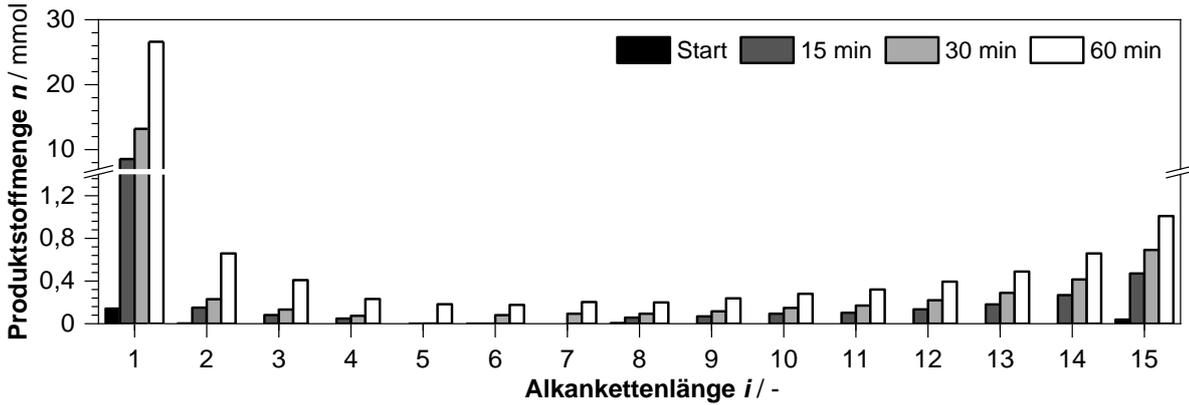
## 5.2 Untersuchungen zur Reaktionskinetik der Hydrogenolyse am Pt-promotierten Co-Katalysator

Der alternierende FTS/Hydrogenolyse-Prozess soll grundsätzlich in einem Festbettreaktor durchgeführt werden. Dieser Reaktortyp ist insbesondere zur Untersuchung der Reaktionskinetik der Hydrogenolyse aber nicht geeignet, da in diesem ein instationärer Prozess abläuft, bestehend aus primärem und sekundärem Cracken der Kohlenwasserstoffe durch Hydrogenolyse und einer überlagerten Verdunstungskinetik. Sowohl die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe in den Poren als auch der Porenfüllgrad der Katalysatorpartikel erfahren dabei eine zeitliche Änderung. Beide Größen stellen einen potenziellen Einfluss auf die Reaktionskinetik der Hydrogenolyse als auch auf den Abtransport der Kohlenwasserstoffe mittels Verdunstung [128] dar. Abgesehen von dem  $C_{2+}$ -Reaktionsmechanismus wurden die Untersuchungen zur Reaktionskinetik der Hydrogenolyse ausschließlich im Batch- bzw. Semibatch-Reaktor durchgeführt (Kapitel 4.2.3). In diesen Reaktorsystemen liegen die Katalysatorpartikel suspendiert in einem flüssigen Modellkohlenwasserstoff ( $C_{16}$ ,  $C_{28}$ , oder  $C_{36}$ ) vor, wodurch die Katalysatorporen gefüllt bleiben ( $P = 1$ ). Zudem ändert sich die Zusammensetzung der Bulk-Flüssigphase bei kurzen Versuchszeiten, respektive geringen Umsätzen, kaum. Zum Ausschluss einer Stofftransportlimitierung bezüglich  $H_2$  wurde in Vorversuchen eine Partikelgrößenvariation und eine Rührerdrehzahlvariation durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse sind dem Anhang B.1 zu entnehmen.

### 5.2.1 Produktverteilung der Hydrogenolyse

Die Untersuchung des primären Produktspektrums der Hydrogenolyse mit dem Co-Katalysator erfolgte im Batchreaktor. Abb. 5.11 zeigt beispielhaft das Produktspektrum bei der Hydrogenolyse von Hexadecan bei 260 °C und einem Reaktordruck (praktisch nur  $H_2$ ) von 10 bar. Das stoffmengenbezogene Hauptprodukt im primären Produktspektrum der Hydrogenolyse ist Methan ( $x_{C1} = 84$  mol-%), womit die Demethylierung die Hauptreaktion bei diesem Katalysator darstellt. Neben Methan werden noch Produkte im gesamten  $C_2$ - $C_{15}$ -Spektrum gebildet. Nach 15 min Laufzeit können bereits Produkte im Bereich  $C_8$  bis  $C_{15}$  detektiert werden, obwohl Hexadecan im Überschuss vorliegt. Dies deutet auf einen konsekutiven Demethylierungsmechanismus hin, d.h. das Edukt ( $C_{16}$ ) adsorbiert auf der Oberfläche des Katalysators und es wird eine Methylgruppe abgespalten. Anschließend kann diese einfach demethylierte Oberflächenspezies desorbieren oder mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit einen erneuten Demethylierungsschritt erfahren.

Zudem können zu diesem Zeitpunkt bereits Produkte im Bereich  $C_2$  bis  $C_4$  ermittelt werden. Die Bildung dieser Produkte kann durch nicht-selektives Cracken stattfinden: Durch Abspaltung z.B. einer Ethylgruppe oder durch Polymerisation der auf der Oberfläche adsorbierten Methylspezies kann Ethan gebildet werden [83, 87]. Die verschiedenen Crackmechanismen wurden bereits in Kapitel 2.2.2 detailliert diskutiert.



**Abb. 5.11:** Zeitlicher Verlauf der Produktstoffmengen aus der Hydrogenolyse von Hexadekan im Batchreaktor bei 260 °C und einem Gesamtdruck von 10 bar ( $p_{H_2} + p_{C_{16}}$ ). Weitere Reaktionsbedingungen:  $m_{Kat} = 0,25$  g,  $d_p = 25$   $\mu$ m,  $m_{0,C_{16}} = 46$  g,  $U_{C_{16}} < 4$  %,  $U_{H_2} < 84$  %.

Mit zunehmender Versuchsdauer findet keine qualitative Änderung in der Produktverteilung statt. Nach 60 min können zwar auch Produkte im Bereich C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> quantifiziert werden, diese lagen zuvor wahrscheinlich nur unterhalb der Detektionsgrenze des GCs. Die Produktstoffmengen von C<sub>2</sub> und C<sub>14</sub> sind zu diesem Zeitpunkt nahezu identisch. Da C<sub>14</sub> primär durch konsekutive Demethylierung von C<sub>16</sub> gebildet worden sein muss, wäre dies grundsätzlich ein Hinweis darauf, dass die Bildung von C<sub>2</sub> nicht durch Abspaltung einer Ethylgruppe, sondern durch Polymerisation zweier Methylspezies gebildet wurde. Bei einer Abspaltung von z.B. C<sub>2</sub> zusätzlich zur konsekutiven Demethylierung müsste der korrespondierende Kohlenwasserstoff C<sub>14</sub> deutlich höher ausfallen [82 - 84]. Allerdings könnte eine C<sub>2</sub>-Abspaltung mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch zwischen einem konsekutiven Demethylierungsschritt stattfinden und wäre so von einem Polymerisationsmechanismus nicht zu unterscheiden. Außerdem stellt das abgebildete Produktspektrum in Abb. 5.11 nur eine qualitative Verteilung dar. Die Gasphasenzusammensetzung wurde bei den Batchversuchen auf Basis der Flüssigphasenzusammensetzung über die Löslichkeitsverteilung der Gas-Flüssigphase berechnet und ist damit relativ ungenau. Die weiteren Untersuchungen zur C<sub>2+</sub>-Verteilung wurde daher im Semi-Batchreaktor und im Festbettreaktor durchgeführt.

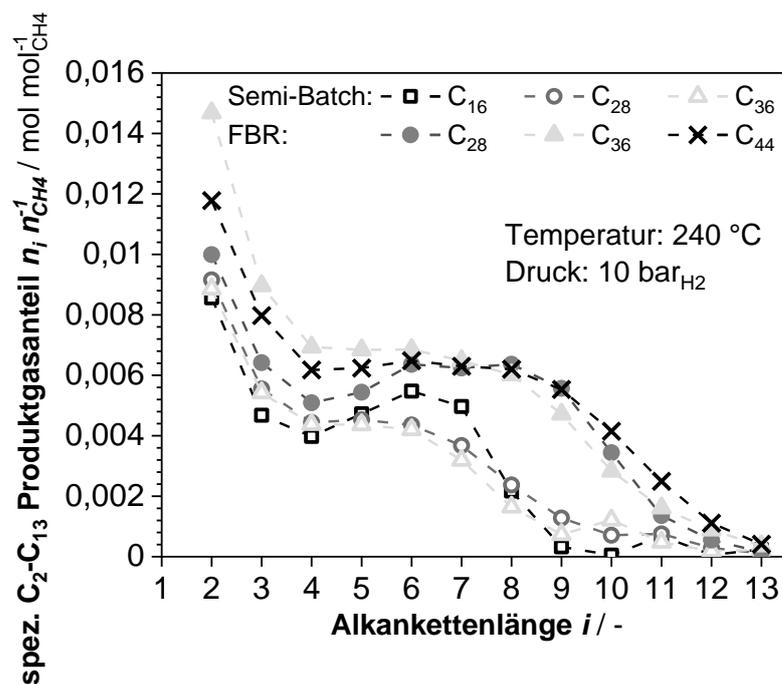
Im Hinblick auf den alternierenden FTS/HL-Betrieb wäre die Bildung der C<sub>2+</sub>-Kohlenwasserstoffe ein präferierter Reaktionspfad, da dieser zu einer Senkung der Methanfreisetzung und zu einer schnelleren Entleerung führen würde.

### 5.2.1.1 C<sub>2+</sub>-Selektivität und Einflussfaktoren bei der Hydrogenolyse

Die C<sub>2+</sub>-Selektivität bei der Hydrogenolyse wurde im gasdurchströmten Semi-Batchreaktor und im Festbettreaktor untersucht. Bei der Auswertung der Zusammensetzung des Gasphasenproduktstroms wurden die Produkte im Bereich C<sub>1</sub> bis C<sub>13</sub> berücksichtigt. Die Verwendung des benötigten Rückflusskühlers im Semi-Batchreaktor ist bei dieser Versuchsauswertung möglicherweise als problematisch zu betrachten, da in diesem länger-kettige Kohlenwasserstoffe akkumulieren können. Daher wurde der C<sub>2+</sub>-Crackmechanismus zusätzlich im Festbettreaktor mit kohlenwasserstoffbeladenen Katalysatorpartikel

untersucht. Durch die Untersuchung der Zusammensetzung in den vorgelagerten Kühlfallen der FBR-Anlage konnte dort eine Akkumulation flüssiger Kohlenwasserstoffe bis einschließlich C<sub>13</sub> ausgeschlossen werden, wodurch eine direkte Quantifizierung durch eine Gasprobenentnahme möglich war. Allerdings werden durch die geringen Einsatzmengen des Modellkohlenwasserstoffs relativ rasch hohe Umsätze erreicht und es findet sekundäres Cracken statt. Daher wurden nur die Produktgaszusammensetzungen zu Beginn des Entleerungsvorgangs (nach ca. 20 % der Gesamtentleerungsdauer) betrachtet. Bei der Produktgasuntersuchung im Verlauf des Entleerungsvorganges konnte diesbezüglich festgestellt werden, dass das Produktspektrum C<sub>2</sub> bis C<sub>13</sub> frühestens nach 50 % der Gesamtentleerungsdauer durch sekundäre Crackprodukte überlagert wird. Die Untersuchungen ergaben außerdem, dass die C<sub>2+</sub>-Bildungsraten mit der Methanbildungsrate korrelieren und wurden daher auf diese normiert.

In Abb. 5.12 sind die normierten C<sub>2+</sub>-Produktgasanteile für unterschiedliche Eduktkohlenwasserstoffe im Semi-Batchreaktor (C<sub>16</sub>-C<sub>36</sub>) und auch im FBR (C<sub>28</sub>-C<sub>44</sub>) dargestellt. Dem Diagramm kann entnommen werden, dass die ermittelten jeweiligen spezifischen Produktgasanteile im Bereich C<sub>2</sub> bis C<sub>13</sub> weniger als 1,5 mol-%<sub>CH<sub>4</sub></sub> entsprechen und mit zunehmender C-Zahl abnehmen.

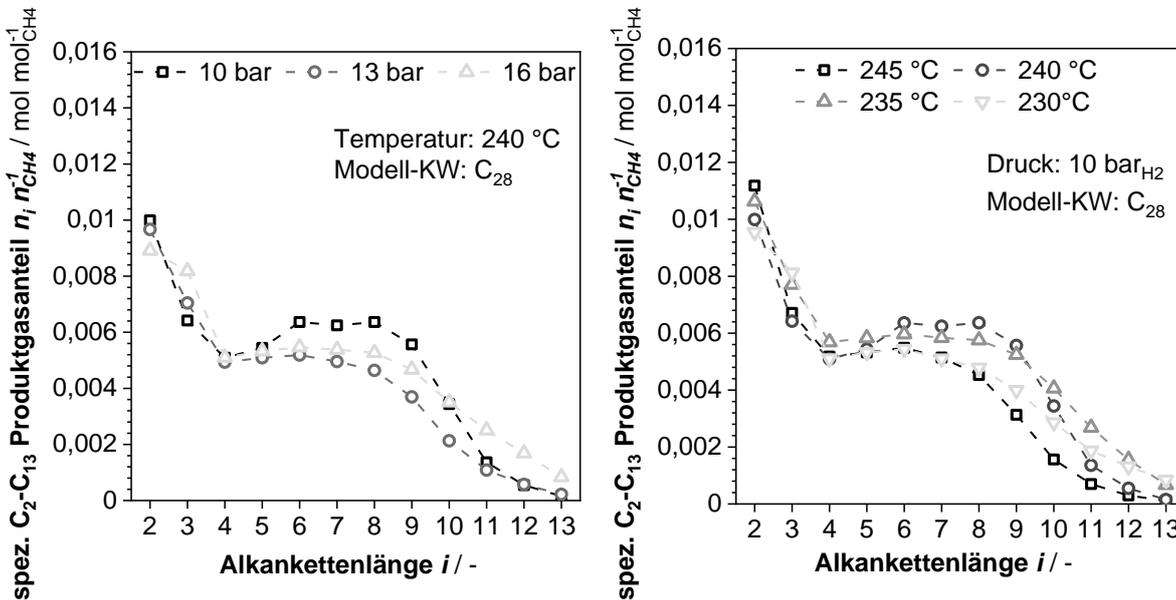


**Abb. 5.12:** Spezifische C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub> Produktverteilung bei der Hydrogenolyse im Semi-Batchreaktor und Festbettreaktor für verschiedene Modellkohlenwasserstoffe bei 240 °C und 10 bar<sub>H<sub>2</sub></sub>. Weitere Reaktionsbedingungen Semi-Batchreaktor:  $m_{kat} = 0,25$  g,  $d_p = 25$  μm,  $m_{0,Cx} = 25$  g,  $U_{Cx} < 10$  %,  $p_{ges} = 10$  bar,  $\dot{V}_{H_2} = 5$  l<sub>STP</sub> h<sup>-1</sup>. Weitere Reaktionsbedingungen Festbettreaktor:  $m_{kat} = 5$  g,  $d_p = 2,2$  mm,  $\dot{V}_{H_2} = 16$  l<sub>STP</sub> h<sup>-1</sup>,  $p_{ges} = 16$  bar,  $P_0 = 90$  %.

Aufgrund der geringen Produktgasanteile im Verhältnis zu Methan muss von einer hohen Fehlerabweichung ausgegangen werden. Innerhalb eines betrachteten Reaktorsystems

kann im Rahmen der Messgenauigkeit keine systematische Abhängigkeit vom eingesetzten Modellkohlenwasserstoffs festgestellt werden. Allerdings weisen die unterschiedlichen Reaktorsysteme insbesondere im Produktspektrum größer C<sub>7</sub> deutliche Unterschiede auf. Im Semi-Batchreaktor tritt eine Abnahme der Produktkohlenwasserstoffe in der Gasphase deutlich früher auf als im FBR. Dies ist vermutlich auf eine Akkumulation und Rückführung der länger-kettigen Produktkohlenwasserstoffe im Rückflusskühler zurückzuführen. Daher wird bei der weiteren Ergebnisdarstellung zum C<sub>2+</sub>-Crackmechanismus nur noch jene aus der FBR-Anlage berücksichtigt.

In Abb. 5.13 sind die spezifischen C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>-Produktgasanteile in Abhängigkeit des H<sub>2</sub>-Partialdrucks (links) und der Reaktionstemperatur (rechts) dargestellt. Auch hier zeigt sich im Rahmen der Messgenauigkeit kein systematischer Einfluss auf das Produktspektrum bei der Änderung des jeweiligen Reaktionsparameters.

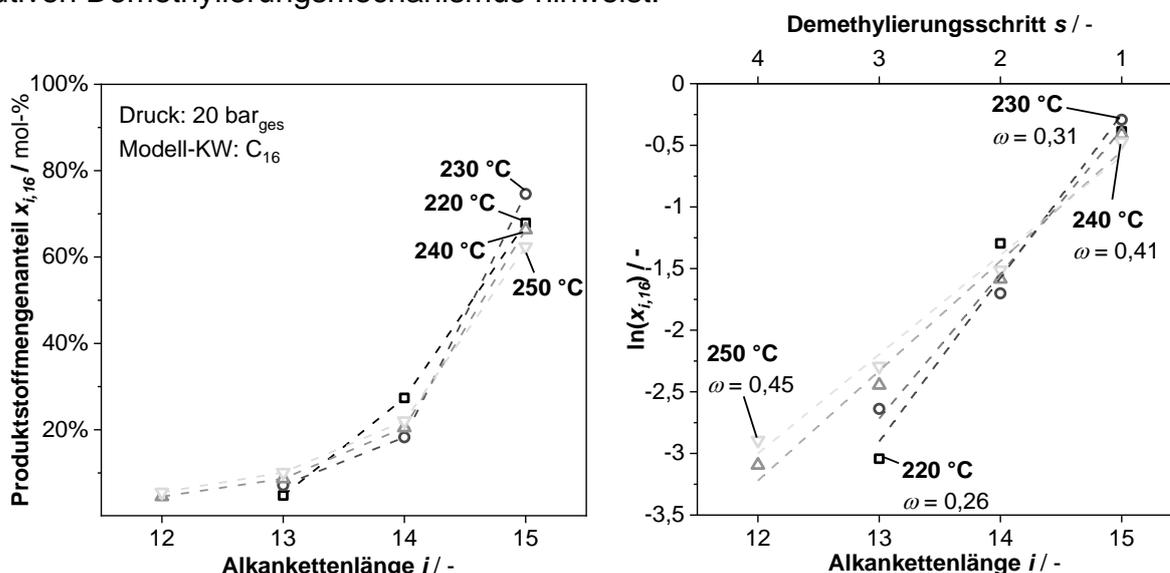


**Abb. 5.13:** Spezifische C<sub>2</sub>-C<sub>13</sub>-Produktverteilung bei der Hydrogenolyse von Octacosan (C<sub>28</sub>) im Festbettreaktor für verschiedene H<sub>2</sub>-Partialdrücke (links) und verschiedene Temperaturen (rechts). Weitere Reaktionsbedingungen Festbettreaktor:  $m_{kat} = 5 \text{ g}$ ,  $d_p = 2,2 \text{ mm}$ ,  $\dot{V}_{H_2} = 16 \text{ l}_{STP} \text{ h}^{-1}$ ,  $\rho_{ges} = 16 \text{ bar}$ ,  $P_0 = 90 \text{ \%}$ .

Die Versuchsergebnisse hinsichtlich der Temperatur-, Druck- und Kettenlängenvariation zeigen, dass die C<sub>2+</sub>-Selektivität zur Optimierung des alternierenden Betriebes kein Verbesserungspotenzial hinsichtlich einer Erhöhung des Flüssigkraftstoffanteils aufweist. Unabhängig von den Reaktionsbedingungen korrelieren die C<sub>2+</sub>-Bildungsraten mit der Methanbildungsrate. Abschließend ist anzumerken, dass obwohl die Anteile des C<sub>2+</sub>-Crackmechanismus im Vergleich zur Methanbildungsrate verhältnismäßig gering erscheinen, diese bei der Modellierung der Entleerung nicht vernachlässigt werden dürfen. Bei der Sensitivitätsanalyse (s. Anhang C.2.1) kann gezeigt werden, dass insbesondere bei zunehmender Kettenlänge im Porensystem (ab C<sub>36</sub>) der C<sub>2+</sub>-Crackmechanismus einen signifikanten Einfluss auf die Entleerungszeit während der Hydrogenolyse hat.

### 5.2.1.2 Wahrscheinlichkeit der Demethylierung bei der Hydrogenolyse

Die in Kapitel 5.2.1 diskutierte Produktverteilung im Batchreaktor lässt darauf schließen, dass es sich bei der hier vorliegenden Demethylierung um einen konsekutiven Crackmechanismus handelt. Unter der Annahme, dass der Modellkohlenwasserstoff (MKW), beispielsweise  $C_{16}$ , im Überschuss vorliegt, findet bei der nicht-konsekutiven Demethylierung nur eine einfache Methylabspaltung mit anschließender Desorption der Spaltprodukte  $C_1 + C_{15}$  statt. Methan und Pentadecan würden im gleichen Mengenverhältnis vorliegen und es würden keine niedermolekularen Spaltprodukte auftreten. Jedoch können bereits bei geringen Umsätzen im Batchreaktor ( $U_{C_{16}} < 1\%$ ) signifikante Mengen mehrfach demethylierter Produkte gefunden werden (Abb. 5.14 links), was auf einen konsekutiven Demethylierungsmechanismus hinweist.



**Abb. 5.14:** Links: Produktstoffmengenverteilung  $C_{12}$ - $C_{15}$  bei der Hydrogenolyse von n-Hexadecan ( $C_{16}$ ) im Batchreaktor nach 4 h (250 °C), 4 h (240 °C), 8 h (230 °C) und 28 h (220 °C) bei einem Gesamtdruck von 20 bar ( $p_{H_2} \approx p_{ges}$ ). Weitere Reaktionsbedingungen:  $m_{Kat} = 0,25$  g,  $d_p = 64$   $\mu$ m,  $m_{0,C_{16}} \approx 45$  g,  $U_{C_{16}} < 1\%$ ,  $U_{H_2} < 4\%$ . Rechts: Logarithmierung der Produktstoffmengenanteile zur Ermittlung der beobachteten Wahrscheinlichkeit der konsekutiven Demethylierung  $\omega$  bei verschiedenen Temperaturen.

Sekundäres Cracken in den Poren, welches auch zu einer solchen Verteilung führen würde, konnte durch Abschätzung des Thiele-Moduls  $\phi$  und der Konzentrationsberechnung im Partikelzentrum ausgeschlossen werden ( $\phi < 0,01$ ,  $C_{MKW,Zentrum} > 99\%$   $C_{MKW,Bulk}$ ).

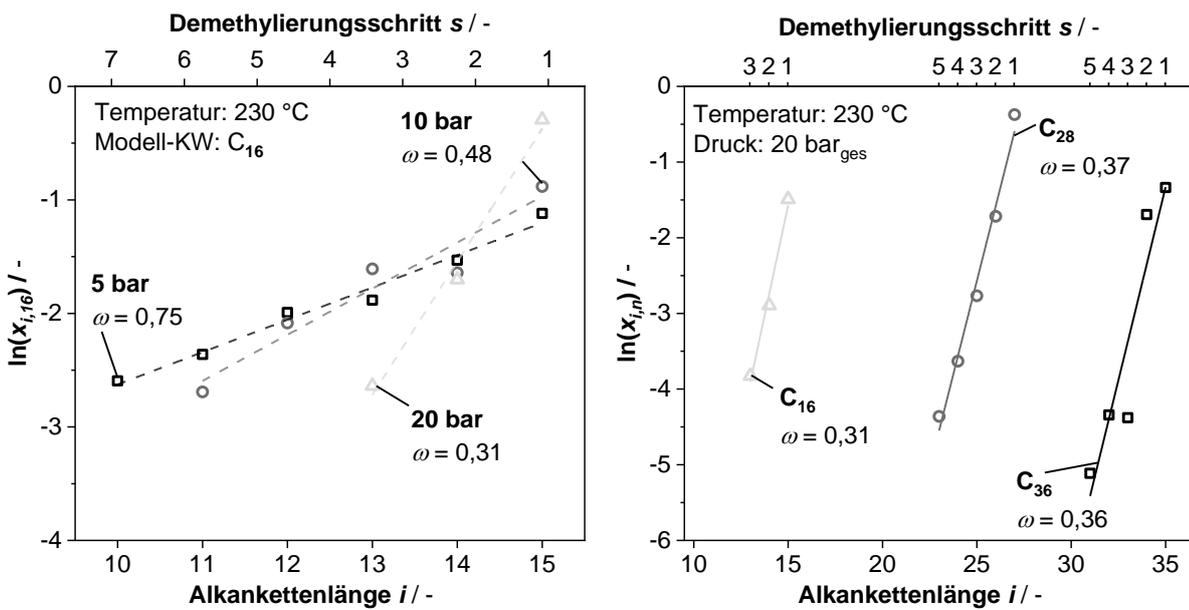
Die bei der konsekutiven Demethylierung entstehende Produktverteilung erinnert an die der ASF-Verteilung. Osterloh [79] beschrieb die konsekutive Demethylierung daher auch als die „Rückreaktion“ der FTS. Eben wie bei dieser kann die Produktverteilung der konsekutiven Demethylierung über einen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten  $\omega$  beschrieben werden (s. Kapitel 2.2.2). Neben dem Wahrscheinlichkeitskoeffizienten wird zur Berechnung des Stoffmengenanteils  $x_{i,n}$  nur noch die Kettenlänge des Produktalkans  $i$  sowie des Eduktalkans  $n$  benötigt. Durch Logarithmieren der Gleichung 2.21 kann die konsekutive Demethylierungswahrscheinlichkeit durch Auftragung von  $\ln(x_{i,n})$  über der Produktketten-

länge  $i$  bzw. über den Demethylierungsschritt  $s$  ( $= n - i$ ) aus der Steigung und den Achsenabschnitt bestimmt werden.

$$\ln(x_{i,n}) = (n - i - 1) \cdot \ln(\omega) + \ln(1 - \omega) = (k - 1) \cdot \ln(\omega) + \ln(1 - \omega) \quad (5.7)$$

Abb. 5.14 (rechts) zeigt die ermittelte konsekutive Demethylierungswahrscheinlichkeit  $\omega$  von  $C_{16}$  in Abhängigkeit der Temperatur. Mit zunehmender Temperatur steigt die konsekutive Crackwahrscheinlichkeit von 0,26 (220 °C) auf 0,45 (250 °C) an, d.h. bei höheren Temperaturen nimmt die Geschwindigkeit des C-C-Bruchs gegenüber der Desorption zu. Infolgedessen werden beim primären Cracken des Modellkohlenwasserstoffs verstärkt niedermolekulare Produkte gebildet.

Neben der Temperatur wird die konsekutive Demethylierungswahrscheinlichkeit auch durch den  $H_2$ -Druck beeinflusst. Gemäß Abb. 5.15 (links) nimmt diese mit steigendem Druck ab. Dieser Einfluss kann wie folgt erklärt werden: Nach einem erfolgten C-C-Bruch findet mit einer Wahrscheinlichkeit von  $(1 - \omega)$  die Hydrierung und Desorption der Intermediate statt. Die Hydrierung wird bei einem hohen  $H_2$ -Partialdruck begünstigt und folglich sinkt die Demethylierungswahrscheinlichkeit.



**Abb. 5.15:** Ermittlung der konsekutiven Demethylierungswahrscheinlichkeit  $\omega$ . Links: Hydrogenolyse von  $C_{16}$  im Batchreaktor (230 °C; verschiedene Drücke,  $p_{H_2} \approx p_{ges}$ ). Laufzeiten: 1,5 h (5 bar), 4 h (10 bar) und 8 h (20 bar). Rechts: Hydrogenolyse von  $C_{16}$ ,  $C_{28}$  und  $C_{36}$  (Batchreaktor) bei 20 bar<sub>ges</sub> ( $p_{H_2} \approx p_{ges}$ ) und 230 °C. Zeiten: 8 h ( $C_{16}$ ), 16 h ( $C_{28}$ ) und 16 h ( $C_{36}$ ). Weitere Bedingungen für beide Graphen:  $m_{Kat} = 0,25$  g,  $d_p = 65$   $\mu$ m,  $m_{0,C16} \approx 45$  g,  $U_{C16} < 2$  %,  $U_{H_2} < 10$  %.

Abb. 5.15 (rechts) zeigt die Abhängigkeit der konsekutiven Demethylierungswahrscheinlichkeit von der Kettenlänge der eingesetzten Modellsubstanzen ( $C_{16}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{36}$ ). Eine signifikante Änderung der Demethylierungswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Kettenlänge kann im Rahmen der Messgenauigkeit nicht festgestellt werden. Die Demethylierungswahrscheinlichkeit wird im Folgenden daher nur als Funktion der Temperatur und des  $H_2$ -Partialdrucks betrachtet. Eine empirische Näherung zur Abschätzung der Demethylierungswahrscheinlichkeit kann dem Anhang B.2 entnommen werden.

## 5.2.2 Untersuchungen zur intrinsischen Methanbildungsrate im Semi-Batchreaktor

Durch die Einführung der konsekutiven Crackwahrscheinlichkeit wird lediglich die Methanbildungsrate benötigt, um das gesamte entstehende Produktspektrum der konsekutiven Demethylierung beschreiben zu können, denn durch Umstellung von Gl. (2.22) kann aus der Methanbildungsrate die Abbaurrate des Eduktkohlenwasserstoffs mit der Kettenlänge  $n$  ermittelt werden:

$$\Delta n_n = \left( \frac{1-(n-1)\omega^{(n-2)} + (n-2)\omega^{(n-1)}}{1-\omega} + n\omega^{(n-2)} \right)^{-1} \cdot \Delta n_{CH_4} \quad (5.8)$$

Die Methanbildungsrate eignet sich als Versuchsgröße insofern, als sie direkt im gasförmigen Produktstrom gemessen werden kann und somit keine fehleranfällige Flüssigphasenuntersuchung erforderlich ist. Die intrinsischen Methanbildungsraten wurden im Semi-Batchreaktor bestimmt (Versuchsdurchführung siehe Kapitel 4.2.3).

### 5.2.2.1 Variation der Temperatur und des H<sub>2</sub>-Partialdrucks bei der Hydrogenolyse

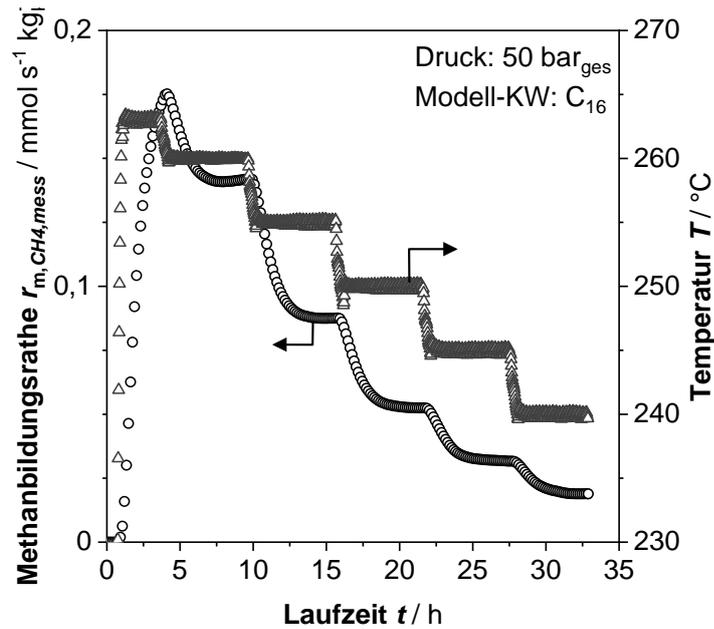
Der Einfluss der Temperatur und des H<sub>2</sub>-Partialdrucks (bzw. der Konzentration in der Flüssigphase  $c_{H_2,fl}$ ) auf die intrinsische Kinetik der Demethylierung wurde zunächst für den Druckbereich von 4 bis 50 barg<sub>ges</sub> und gleichzeitiger Temperaturvariation bei einem jeweils konstanten Reaktordruck untersucht (siehe Abb. 5.16). Die Ermittlung des reaktionskinetischen Ansatzes erfolgte hierbei für den Modell-KW C<sub>16</sub>.

In Anlehnung an die Herleitung von Kristyan (Kapitel 2.2.1) erfolgte die kinetische Beschreibung der Methanfreisetzung bei der Hydrogenolyse durch einen LHHW-Ansatz:

$$r_{m,CH_4} = \frac{k_m(T) \cdot c_{C_{16},fl} \cdot c_{H_2,fl}^m}{\left(1 + K_1(T) \cdot c_{C_{16},fl} \cdot c_{H_2,fl}^n + K_2(T) \cdot c_{H_2,fl}^{0,5}\right)^p} \quad (5.9)$$

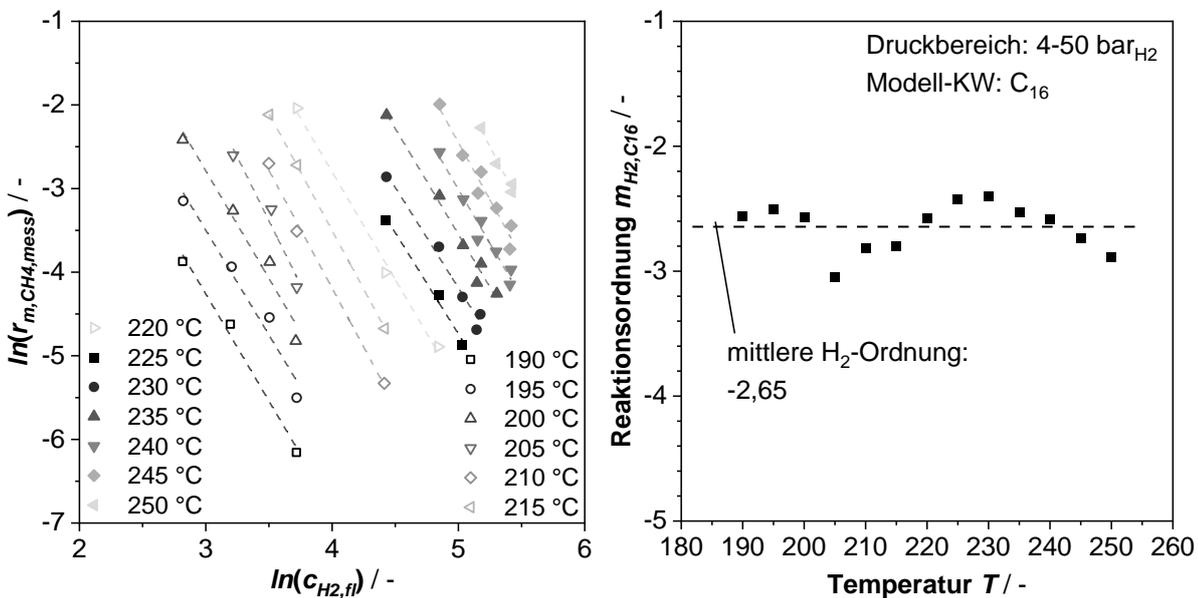
Nach Kristyan weist die H<sub>2</sub>-Ordnung  $n$  einen negativen Wert auf, weshalb zur Parametrisierung zunächst hohe H<sub>2</sub>-Partialdrücke untersucht wurden: Für hohe H<sub>2</sub>-Partialdrücke ( $1 + K_2$ -Term  $\gg$   $K_1$ -Term) vereinfacht sich der LHHW-Ansatz zu Gl (5.10):

$$r_{m,CH_4} = \frac{k_m(T) \cdot c_{C_{16},fl} \cdot c_{H_2,fl}^m}{\left(1 + K_2(T) \cdot c_{H_2,fl}^{0,5}\right)^p} \quad \text{Annahme: } 1 + K_2 \cdot c_{H_2,fl}^{0,5} \gg K_1 \cdot c_{C_{16},fl} \cdot c_{H_2}^n \quad (5.10)$$



**Abb. 5.16:** Beispielhafte Versuchsdaten zur Bestimmung der intrinsischen Methanbildungsrate durch Demethylierung von C<sub>16</sub> im Semi-Batchreaktor: Temperaturvariation von 260 °C bis 240 °C bei einem konstanten Reaktordruck ( $p_{ges} = 50 \text{ bar}$ ). Weitere Reaktionsbedingungen:  $m_{Kat} = 0,25 \text{ g}$ ,  $d_p = 45 \mu\text{m}$ ,  $m_{0,C16} = 25 \text{ g}$ ,  $U_{C16} < 10 \%$ ,  $\dot{V}_{H_2} = 5 \text{ lSTP h}^{-1}$ .

Durch Logarithmieren der Methanfreisetzungsrates und Auftragung über der logarithmierten H<sub>2</sub>-Konzentration (Abb. 5.17 links) wurden die scheinbaren H<sub>2</sub>-Ordnungen  $m_{H_2}$  (Abb. 5.17 rechts) bei verschiedenen Temperaturen bestimmt ( $r_{m,CH_4} \sim C_{H_2,fl}^{m_{H_2}}$ ).



**Abb. 5.17:** Links: Logarithmierte Methanfreisetzungsrates über die logarithmierte H<sub>2</sub>-Konzentration zur Bestimmung der H<sub>2</sub>-Reaktionsordnung  $m_{H_2}$  im Potenzansatz. Rechts: Ermittelte Reaktionsordnung  $m_{H_2}$  in Abhängigkeit der Temperatur.

Im untersuchten Druckbereich von 4 bis 50 bar<sub>ges</sub> konnte keine temperaturabhängige Änderung der Reaktionsordnung  $m_{H_2,C16}$  festgestellt werden, welche bei einem vorliegende K<sub>2</sub>-Inhibierungsterm zu erwarten wäre. Der untersuchte Druck- und Temperaturbereich

(4 - 50 bar<sub>ges</sub>, 190 °C - 250 °C) konnte daher über einen einfachen Potenzansatz beschrieben werden und der  $K_2$ -Inhibierungsterm wird vernachlässigt:

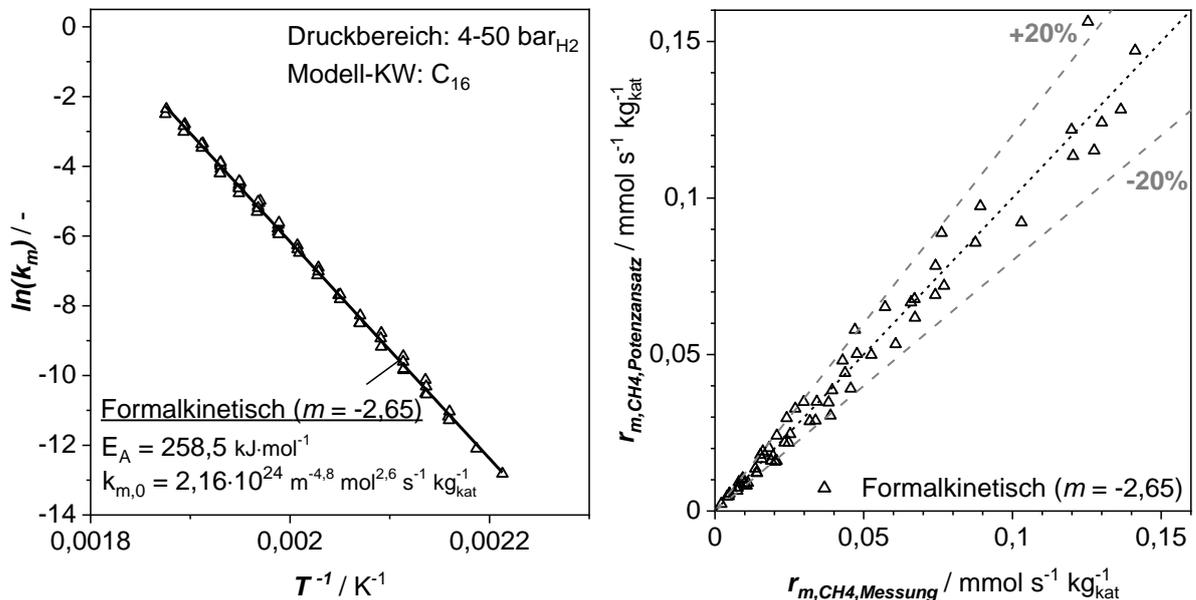
$$r_{m,CH_4,Potenz} = k_m(T) \cdot c_{C_x,fl} \cdot c_{H_2,fl}^m \quad (5.11)$$

Die ermittelte mittlere Reaktionsordnung  $m_{H_2,C_{16}}$  bezüglich der H<sub>2</sub>-Konzentration beträgt -2,65. Nach der mechanistischen Betrachtung von Kristyan dürfte die Reaktionsordnungen allerdings nur ein Vielfaches von -0,5 betragen. Tatsächlich kann die Demethylierung von C<sub>16</sub> auch mit dem Ansatz nach Kristyan ( $m_{H_2,C_{16}} = -2,5$ ) ausreichend genau beschrieben werden, allerdings ist die Betrachtung nach Kristyan bei einer noch folgenden Implementierung der Kettenlänge zur Berechnung der Reaktionskinetik nicht mehr zielführend. Das weitere Vorgehen zur Parametrisierung erfolgt daher auf Basis der formalkinetischen Reaktionsordnung  $m_{H_2,C_{16}} = -2,65$ .

Die Aktivierungsenergie  $E_A$  und der Häufigkeitsfaktors  $k_{m,0}$  kann im Arrheniusplot durch Auftragung von  $\ln(k_m)$  über der reziproken Temperatur  $T^{-1}$  ermittelt werden (Abb. 5.18 links). Die vorherige Berechnung von  $k_m$  erfolgte nach Gl. (5.12).

$$k_m(T) = \frac{r_{m,CH_4,Potenz}}{c_{C_{16},fl} \cdot c_{H_2,fl}^m} \quad (5.12)$$

Innerhalb des untersuchten Druck- und Temperaturbereichs (4 - 50 bar<sub>ges</sub>, 190 °C - 250 °C) weisen die berechneten Methanfreisetzungsraten (Demethylierung von C<sub>16</sub>) mittels Potenzansatz eine Genauigkeit von  $\pm 20\%$  auf (Abb. 5.18 rechts).



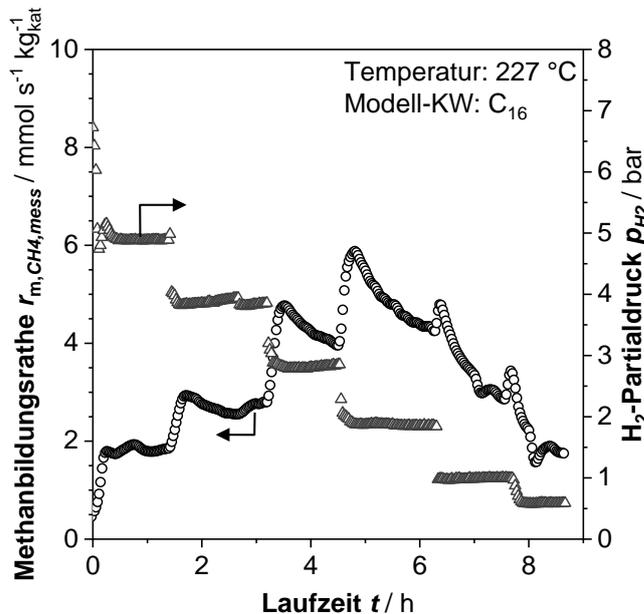
**Abb. 5.18:** Links: Arrheniusplot zur Ermittlung der Aktivierungsenergie  $E_A$  und des Häufigkeitsfaktors  $k_{m,0}$  für den formalkinetischen Ansatz ( $m = -2,65$ ). Rechts: Paritätsplot zum Vergleich der rechnerisch ermittelten Methanfreisetzungsraten zu den gemessenen Methanfreisetzungsraten.

Bei einer weiteren Senkung des H<sub>2</sub>-Partialdrucks ( $p_{H_2} < 4 \text{ bar}$ ) werden messtechnisch zunehmend niedrigere Methanfreisetzungsraten erfasst als durch den Potenzansatz prognostiziert. Der für hohe H<sub>2</sub>-Partialdrücke aus Gl. (5.9) exkludierte  $K_1$ -Inhibierungsterm

muss somit in diesem Druckbereich wieder berücksichtigt werden. Bei dieser Betrachtung entspricht dann der Reaktionsterm (Zähler im LHHW-Ansatz) dem ermittelten Potenzansatz:

$$r_{m,CH_4} = \frac{k_m(T) \cdot c_{C_{16},fl} \cdot c_{H_2,fl}^m}{(1 + K_1(T) \cdot c_{C_{16},fl} \cdot c_{H_2,fl}^n)^p} = \frac{r_{m,CH_4,Potenz}}{(1 + K_1(T) \cdot c_{C_{16},fl} \cdot c_{H_2,fl}^n)^p} \quad (5.13)$$

Da besonders bei niedrigen H<sub>2</sub>-Partialdrücken mit einer Deaktivierung zu rechnen ist [78], wurde die Ermittlung der Methanfreisetzungsrates in diesem niedrigen Druckbereich durch eine stetige Druckabsenkung bei konstanter Temperatur ermittelt (Abb. 5.19). Dadurch konnte ein langer Betrieb bei niedrigen H<sub>2</sub>-Partialdrücken vermieden werden. Dennoch sind die Messergebnisse in diesem Bereich kritisch zu betrachten. Mit zunehmender Partialdrucksenkung und insbesondere bei hohen Temperaturen konnte eine konstante Aktivitätsabnahme über einen längeren Zeitraum beobachtet werden. Wie bereits in Kapitel 2.2.3 diskutiert, ist dieses Verhalten typisch für die Hydrogenolyse. Der niedrige H<sub>2</sub>-Partialdruck führt zunächst zu einer Bildung stark dehydrierter Spezies auf der Oberfläche und im weiteren Verlauf zur Koksbildung [78]. Abhängig von den Reaktionsbedingungen und der Laufzeit kann es sich hierbei jedoch auch nur um eine reversible Aktivitätsabnahme handeln. Der Übergang zu einer tatsächlichen Deaktivierung ist allerdings fließend [105]. Die Ermittlung der Methanbildungsrate in diesen instabilen Messbereichen erfolgte nach einer Wartezeit von 1 h bis zum theoretischen Erreichen des stationären Betriebs nach einem Wechsel des Betriebspunktes. Die Wartezeit basiert auf der Beobachtung bei der Änderung der Reaktionsbedingungen im deaktivierungsfreien Betriebsfenster ( $p_{H_2} > 4$  bar).



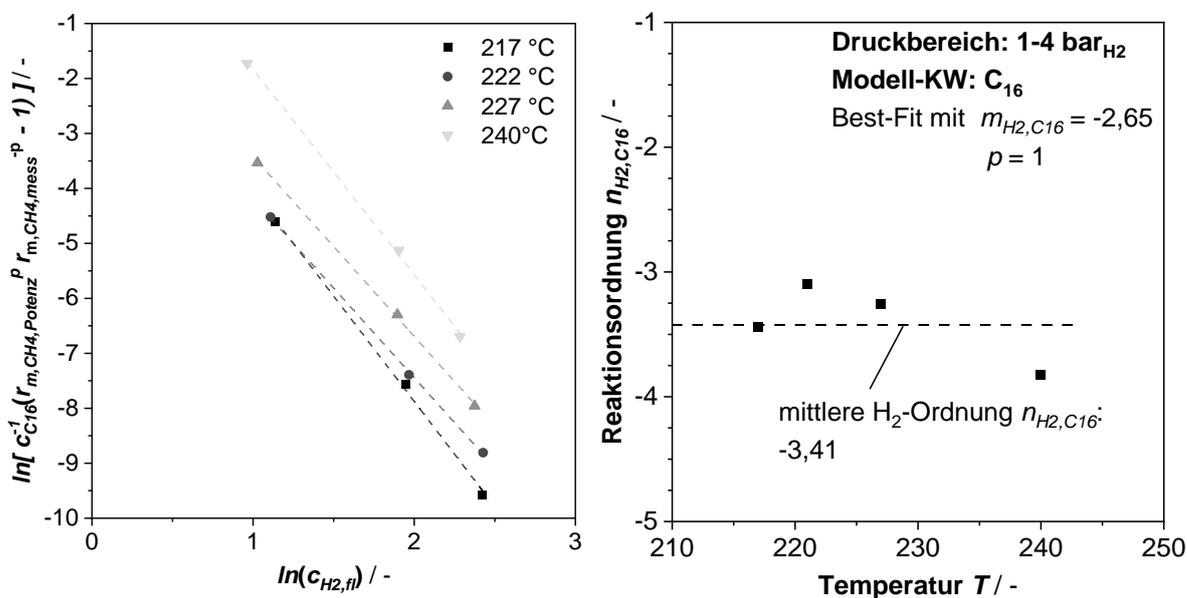
**Abb. 5.19:** Beispielhafte Versuchsdaten zur Bestimmung der intrinsischen Methanbildungsrate durch Demethylierung von C<sub>16</sub>: Druckvariation von 5 bar<sub>H<sub>2</sub></sub> bis 0,6 bar<sub>H<sub>2</sub></sub> bei einer konstanten Reaktortemperatur ( $T = 227$  °C). Weitere Reaktionsbedingungen:  $m_{Kat} = 0,25$  g,  $d_p = 45$   $\mu\text{m}$ ,  $m_{0,C_{16}} = 45$  g,  $U_{C_{16}} < 15$  %,  $\dot{V}_{H_2} = 5$  l<sub>STP</sub> h<sup>-1</sup>.

Zur weiteren Parametrisierung des vorliegenden LHHW-Ansatzes muss Gl. (5.13) linearisiert und logarithmiert werden:

$$\left( \frac{k_m(T) \cdot c_{C_{16},fl} \cdot c_{H_2,fl}^m}{r_{m,CH_4,mess}} \right)^{1/p} - 1 = \left( \frac{r_{m,CH_4,Potenz}}{r_{m,CH_4,mess}} \right)^{1/p} - 1 = K_1(T) \cdot c_{C_{16},fl} \cdot c_{H_2,fl}^n \quad (5.14)$$

$$\ln \left[ c_{C_{16},fl}^{-1} \left( \frac{r_{m,CH_4,Potenz}}{r_{m,CH_4,mess}} \right)^{1/p} - 1 \right] = n \cdot \ln[c_{H_2}] + \ln[K_1(T)] \quad (5.15)$$

Durch Auftragung von Gl. (5.15) über der logarithmierten H<sub>2</sub>-Konzentration  $\ln(c_{H_2,fl})$  kann die H<sub>2</sub>-Reaktionsordnung im Hemmterm  $n_{H_2,C_{16}}$  über die Steigung grafisch ermittelt werden (Abb. 5.20 links). Die beste Übereinstimmung konnte mit einer Ordnung bezüglich des Hemmterms  $p = 1$  erreicht werden. Im untersuchten Temperatur- und H<sub>2</sub>-Partialdruckbereich (217 °C – 240 °C, 0,6 bar<sub>H<sub>2</sub></sub> – 4 bar<sub>H<sub>2</sub></sub>) ergibt sich eine mittlere Reaktionsordnung  $n_{H_2}$  von ungefähr -3,41 (Abb. 5.20 rechts).



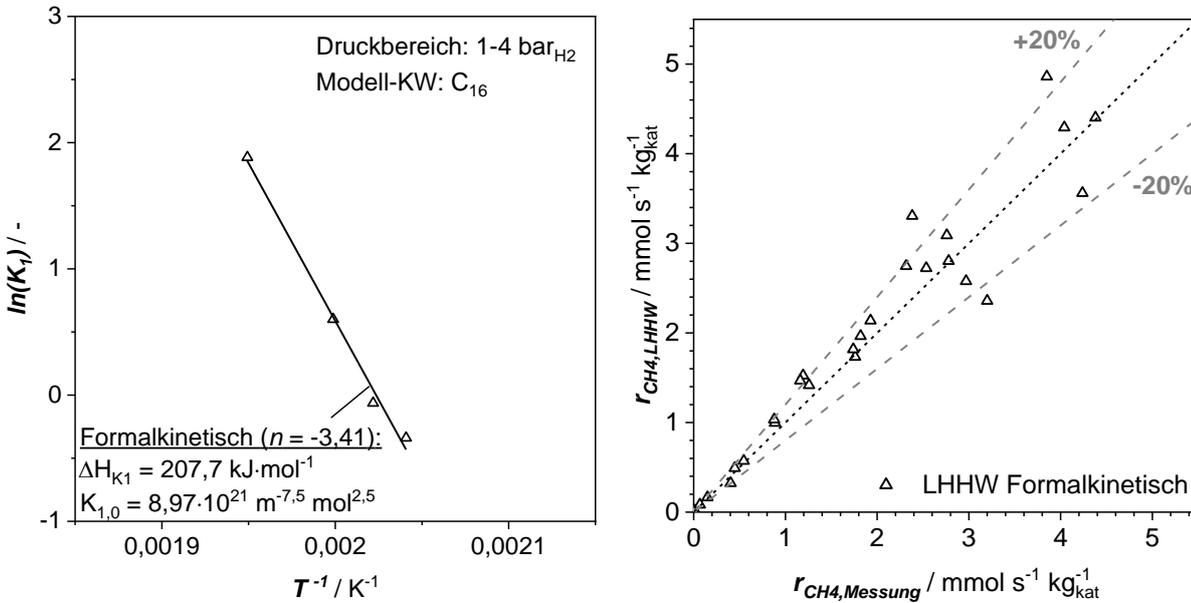
**Abb. 5.20:** Links: Auftragung von Gl. (5.15) zur Bestimmung der H<sub>2</sub>-Reaktionsordnung  $n_{H_2,C_{16}}$  im K<sub>1</sub>-Hemmterm für verschiedenen Temperaturen. Rechts: Ermittelte Reaktionsordnungen  $n_{H_2,C_{16}}$  in Abhängigkeit der Temperatur.

Aus Abb. 5.20 (links) kann zudem über den Achsenabschnitt die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante  $K_1(T)$  ermittelt werden.

Die Parameterbestimmung bezüglich der scheinbaren Adsorptionenthalpie  $\Delta H_{K_1}$  und des Häufigkeitsfaktors  $K_{1,0}$  erfolgt, analog zur Parametrisierung von  $k_m$ , durch Auftragung von  $\ln(K_1)$  über der reziproken Temperatur  $T^{-1}$  (Arrhenius-Plot s. Abb. 5.21 links). Für die scheinbare Adsorptionenthalpie wurde ein Wert von  $\Delta H_{K_1} = 225,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt. Die Genauigkeit des reaktionskinetischen Ansatzes zur Berechnung der Methanfreisetzungsrates kann bis auf wenige Ausnahmen mit  $\pm 20 \%$  angegeben werden (Abb. 5.21 rechts).

Die temperatur- und druckabhängige Berechnung der intrinsischen Methanfreisetzungsrates bei der Demethylierung von Hexadecan (C<sub>16</sub>) kann zusammenfassend nach Gl. (5.16) berechnet werden.

$$r_{m,CH_4,LHHW} = \frac{k_m(T) \cdot c_{C_{16},fl} \cdot c_{H_2,fl}^{m_{H_2,C_{16}}}}{1 + K_1(T) \cdot c_{C_{16},fl} \cdot c_{H_2,fl}^{n_{H_2,C_{16}}}} \quad (5.16)$$



**Abb. 5.21:** Links: Arrheniusplot zur Ermittlung der scheinbaren Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{K1}$  und des Häufigkeitsfaktors  $K_{1,0}$  für den formalkinetischen Ansatz ( $m_{H_2,C_{16}} = -2,65$  und  $n_{H_2,C_{16}} = -3,41$ ). Rechts: Paritätsplot zum Vergleich der rechnerisch ermittelten Methanfreisetzungsrates mit den gemessenen Methanfreisetzungsrates.

Die Parametersätze für den formalkinetischen Ansatz und für den mechanistischen Ansatz nach Kristyan sind nachfolgend aufgelistet:

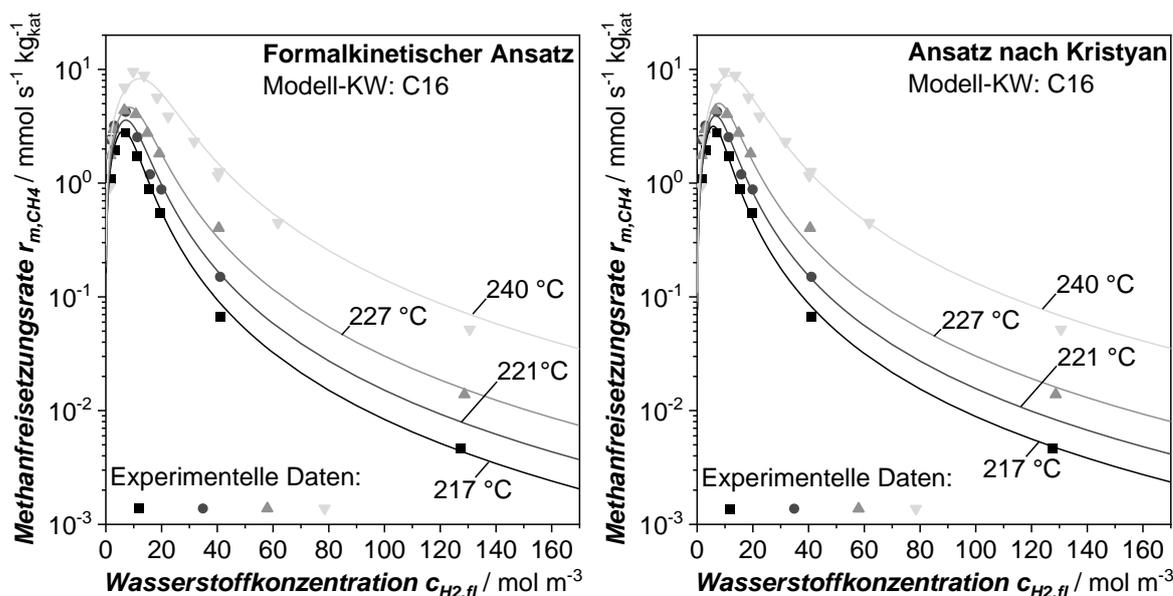
**Tab. 5.3:** Reaktionskinetische Parameter zur Ermittlung der Methanfreisetzung bei der Hydrogenolyse von Hexadecan (C<sub>16</sub>) mittels LHHW-Ansatz auf formalkinetischer Basis und nach der mechanistischen Herleitung von Kristyan.

	<b>Formalkinetisch</b> (LHHW-Parameter)	<b>Ansatz nach Kristyan</b> (LHHW-Parameter)
$k_{m,0}$	$2,16 \cdot 10^{24} \text{ }^a$	$6,65 \cdot 10^{22} \text{ }^a$
$K_{1,0}$	$8,97 \cdot 10^{21} \text{ }^b$	$3,51 \cdot 10^{22} \text{ }^b$
$E_A$	$258,5 \text{ kJ mol}^{-1}$	$246,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
$\Delta H_{K1}$	$207,7 \text{ kJ mol}^{-1}$	$215,1 \text{ kJ mol}^{-1}$
$m_{H_2,C_{16}}$	-2,65	-2,5
$n_{H_2,C_{16}}$	-3,41	-3,5

<sup>a</sup>  $\text{mol}^{-m} \text{ m}^{3(1+m)} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1}$       <sup>b</sup>  $\text{mol}^{-(1+n)} \text{ m}^{3(1+n)}$

Die Modellierung der Methanbildungsrate  $r_{m,CH_4}$  sowohl mit dem formalkinetischen Ansatz als auch nach dem mechanistischen Ansatz von Kristyan bilden die Versuchsergebnisse

gut ab (Abb. 5.22). Der hier ermittelte mechanistische Ansatz entspricht dem dritten postulierten RDS-Ansatz von Kristyan mit einer H<sub>2</sub>-assistierten Spaltung der C-C-Bindung (Kapitel 2.2.4), allerdings ohne eine konkurrierende Adsorption von H<sub>2</sub> auf den aktiven Zentren. Die ermittelten Reaktionsordnungen weisen darauf hin, dass vor dem geschwindigkeitsbestimmenden C-C-Bruch sieben H-Atome vom adsorbierten Kohlenwasserstoff abgespalten werden müssen.



**Abb. 5.22:** Vergleich der modellierten intrinsischen Methanfreisetzungskurven (Linien) nach Gl. (5.16) zu den experimentell ermittelten Methanfreisetzungsraten (Symbole) bei der Demethylierung von Hexadecan C<sub>16</sub> bei verschiedenen Temperaturen und H<sub>2</sub>-Konzentrationen  $c_{H_2,fl}$ .

In Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration kann für den formalkinetischen Ansatz (Gl. (5.16)) eine Grenzfallbetrachtung durchgeführt werden (vgl. Abb. 5.23):

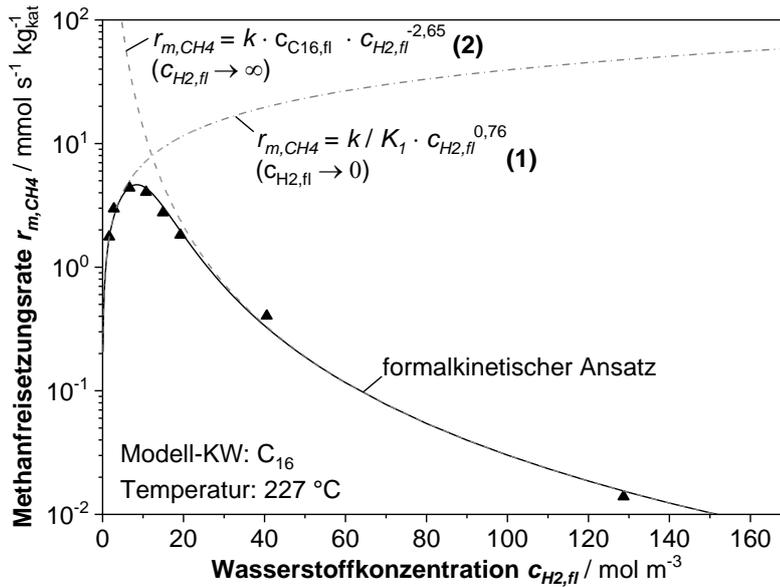
Für die Fallbetrachtung (1) wird angenommen, dass die Wasserstoffkonzentration gegen null läuft. Aufgrund der negativen Ordnung der Wasserstoffkonzentration im Nenner gilt  $K_1$ -Term  $\gg 1$  und der formalkinetische Ansatz vereinfacht sich wie folgt:

$$r_{m,CH_4,LHHW} = \frac{k_m(T)}{K_1(T)} \cdot c_{H_2,fl}^{0,76} \quad \text{für Fall (1): } c_{H_2,fl} \rightarrow 0 \quad (5.17)$$

Läuft die Wasserstoffkonzentration hingegen gegen unendlich ( $K_1$ -Term  $\ll 1$ ), kann entsprechend der Fallbetrachtung (2) der  $K_1$ -Term im Nenner vernachlässigt werden und für die Methanfreisetzungsraten gilt Gl. (5.18).

$$r_{m,CH_4,LHHW} = k_m(T) \cdot c_{C_{16},fl} \cdot c_{H_2,fl}^{-2,65} \quad \text{für Fall (2): } c_{H_2,fl} \rightarrow \infty \quad (5.18)$$

In Abb. 5.23 sind die Verläufe der aus den Grenzfallbetrachtungen resultierenden formalkinetischen Ansätze für eine beispielhafte Reaktionstemperatur von 227 °C dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass außerhalb eines Wasserstoffkonzentrationsbereichs von ca. 6 bis 25 mol m<sup>-3</sup> mit einer ausreichend hohen Genauigkeit auch jeweils die vereinfachten formalkinetischen Ansätze aus der Grenzfallbetrachtung verwendet werden können.



**Abb. 5.23:** Grenzfallbetrachtung des formalkinetischen Ansatzes in Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration: (1) die Wasserstoffkonzentration läuft gegen null ( $c_{H_2,fl} \rightarrow 0$ ) und (2) die Wasserstoffkonzentration läuft gegen unendlich ( $c_{H_2,fl} \rightarrow \infty$ ).

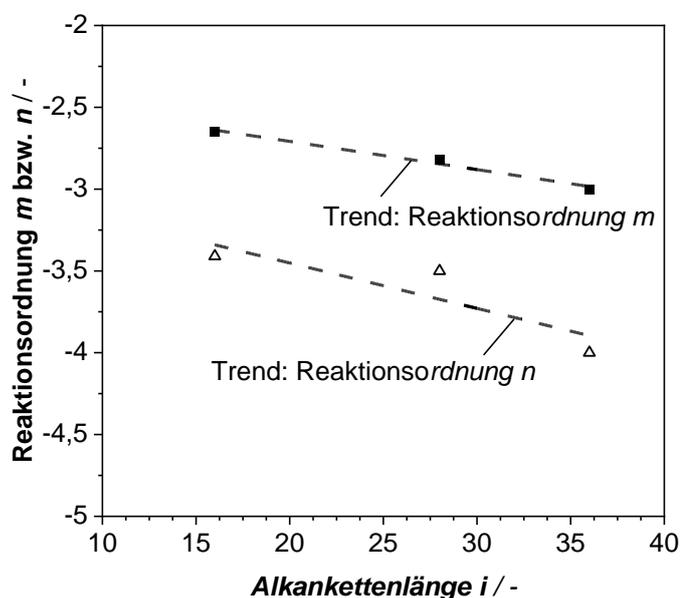
Negative Ordnungen in einem LHHW-Ansatz, insbesondere mit derart hohen Beträgen, wie sie hier ermittelt wurden, stellen durchaus eine Seltenheit bei der reaktionskinetischen Beschreibung dar. Aufgrund der negativen Ordnungen bezüglich  $H_2$  entspricht die charakteristische Beschreibung des Reaktions- und Hemmterms auch nicht der klassischen Betrachtungsweise, welche auf Adsorptionseffekte (z.B. Oberflächensättigung, konkurrierende Adsorption) beruhen. In der vorliegenden Formalkinetik beschreibt der Reaktionsterm (Zähler) die Ausbildung der reaktiven Spezies im vorgelagerten Reaktionsgleichgewicht durch die Abspaltung von Wasserstoff. Entsprechend der mechanistischen Betrachtung von Kristyan müssen im dazu vorliegenden Fall ( $C_{16}$ ) sieben H-Atome abgespalten werden. Eine Erhöhung des  $H_2$ -Partialdrucks führt daher zu einer sensitiven Verschiebung des dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vorgelagerten Gleichgewichts der adsorbierten Oberflächenintermediate in Richtung Edukte, wodurch die Reaktion deutlich langsamer abläuft.

Der Inhibierungsterm (Nenner) ist dagegen ein Maß für die Bindungsstärke der C-M-Bindung auf der Katalysatoroberfläche. Bei einem ausreichenden  $H_2$ -Partialdruck (hier:  $> 4$  bar) ist die Bindungsstärke nicht maßgeblich, sondern die Gleichgewichtseinstellung im Reaktionsterm. Nimmt der  $H_2$ -Partialdruck allerdings weiter ab, führt dies zu einer Ausbildung stärker dehydrierter Oberflächenintermediate, welche nur langsam wieder hydriert werden können und so die Oberfläche blockieren. Darüber hinaus wird auch die Spaltung der C-C-Bindung bei niedrigen  $H_2$ -Konzentrationen beeinträchtigt. Dies ist zum einen darauf zurückzuführen, dass für die geschwindigkeitsbestimmende C-C-Spaltung gelöster Wasserstoff benötigt wird und zum anderen können sich stärkere C-M-Bindungen nach einer C-C-Bindungsspaltung ausbilden, da weniger schwächere C-H-Bindungen am abgespaltenen Kohlenstoff vorhanden sind. Folglich läuft die Reaktion bei niedrigen  $H_2$ -Partialdrücken langsamer ab.

### 5.2.2.2 Einfluss der Alkankettenlänge auf die Hydrogenolyse

Zur Untersuchung des Einflusses der Alkankettenlänge auf die Reaktionskinetik wurden neben n-Hexadecan ( $C_{16}$ ) noch für n-Octacosan ( $C_{28}$ ) und n-Hexatriacontan ( $C_{36}$ ) reaktionskinetische Messungen durchgeführt. Diese beinhalteten eine Temperaturvariation von 220 °C bis 240 °C bei einem konstanten  $H_2$ -Partialdruck von 10 bar $_{H_2}$  und eine  $H_2$ -Partialdruckvariation von 0,9 bar $_{H_2}$  bis 15 bar $_{H_2}$  bei 240 °C. Hinsichtlich der ermittelten Aktivierungsenergien  $E_A$  bei der Temperaturvariation konnten nur marginale Abweichungen in Abhängigkeit der Alkankettenlänge festgestellt werden: 259 kJ mol $^{-1}$  ( $C_{16}$ ), 256 kJ mol $^{-1}$  ( $C_{28}$ ) und 255 kJ mol $^{-1}$  ( $C_{36}$ ). Aufgrund der geringen Abweichung wurde die Aktivierungsenergie als unabhängig von der Kettenlänge betrachtet (rel. Fehler < 10 %).

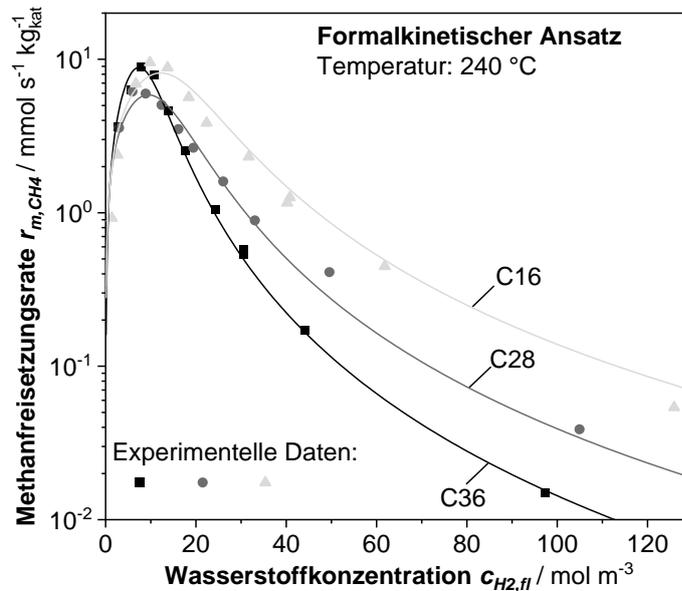
Als vereinfachter Ansatz wurde die Änderung der kettenlängenabhängigen Reaktionsrate durch eine Änderung der Reaktionsordnungen berücksichtigt. Die Bestimmung der Reaktionsordnung bezüglich  $m_{H_2}$  und  $n_{H_2}$  für  $C_{28}$  sowie  $C_{36}$  erfolgte analog zum Vorgehen in Kapitel 5.3.3 durch eine Partialdruckvariation im Bereich von 1 bis 30 bar $_{H_2}$ . Die ermittelten Reaktionsordnungen  $m_{H_2}$  und  $n_{H_2}$  sind in Abb. 5.24 dargestellt. Es zeigt sich, dass die negativen Beträge der Reaktionsordnungen mit ansteigender Kettenlänge zunehmen. Die modellierten Methanfreisetzungsraten im Vergleich zu den messtechnisch ermittelten Werten sind in Abb. 5.25 dargestellt. Durch die Anpassung dieses einzigen Parameters können die Messwerte immerhin mit einer Genauigkeit von  $\pm 35\%$  berechnet werden.



**Abb. 5.24:** Bestimmung der Reaktionsordnungen  $m_{H_2}$  und  $n_{H_2}$  durch eine  $H_2$ -Partialdruckvariation von 0,9 - 15 bar bei 240 °C im Semi-Batchreaktor. Weitere Reaktionsbedingungen:  $m_{Kat} = 0,25$  g,  $d_p = 45$   $\mu$ m,  $m_{0,Ci} = 45$  g,  $U_{Ci} < 15\%$ ,  $\dot{V}_{H_2} = 5$  l $_{STP}$  h $^{-1}$ .

Abb. 5.25 zeigt, dass insbesondere bei hohen  $H_2$ -Partialdrücken  $p_{H_2}$  die Demethylierungsreaktion mit zunehmender Kettenlänge langsamer abläuft. Dies ist eine durchaus interessante Feststellung, da bei der Hydrogenolyse in der Gasphase ein invertiertes Ver-

halten vorliegt. Flaherty [93, 124] und Bond [78] konnten zeigen, dass die Methanfreisetzungsrate mit zunehmender Alkankettenlänge bei einer Gasphasenreaktion im Bereich C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> zunimmt. Darüber hinaus wurden in diesen Arbeiten konstante Reaktionsordnungen festgestellt und die Erhöhung der Reaktionsrate mit zunehmender Kettenlänge durch ein Senkung der Aktivierungsenergie [93, 124] erklärt. Dieses Verhalten konnte für die Hydrogenolyse in der Flüssigphase somit nicht bestätigt werden.



**Abb. 5.25:** Vergleich der modellierten formalkinetischen Methanfreisetzungskurven (Linien) zu den experimentell ermittelten Methanfreisetzungsraten (Symbole) bei der Demethylierung von C<sub>16</sub>, C<sub>28</sub> und C<sub>36</sub>. Berechnung der intrinsischen Methanfreisetzungsrates nach Gl. (5.16) mit den in Abb. 5.24 ermittelten Reaktionsordnungen. Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.24.

Die hier ermittelten Reaktionsordnungen sind darüber hinaus nicht mehr durch den mechanistischen Ansatz nach Kristyan [86] erklärbar. Im Sinne der mechanistischen Betrachtung stellt sich dabei die Frage, ob der C-C-Bruch tatsächlich nur bei einem speziellen dehydrierten Oberflächenintermediat abläuft. Würde der C-C-Bruch bei einem Mix aus unterschiedlich stark dehydrierten Oberflächenintermediaten erfolgen, wäre dies eine Erklärung für die abweichenden Reaktionsordnungen. Des Weiteren bleibt offen, ob möglicherweise ab einer bestimmten Kettenlänge bei der vorgelagerten Dehydrierung statt 5 H-Atome sprunghaft nun 6 H-Atome abgespalten werden (z.B. bei Kohlenwasserstoffen  $\geq$  C<sub>28</sub>). In diesem Fall müsste die Kettenlängenabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit allerdings zusätzlich in der Häufigkeitskonstante  $k_{m,0}$  und der Gleichgewichtskonstante  $K_{1,0}$  berücksichtigt werden.

### 5.2.3 Deaktivierungsverhalten bei der Hydrogenolyse

In dieser Arbeit erfolgte keine systematische Untersuchung des Deaktivierungsverhaltens. Allerdings konnten dennoch kritische Reaktionsbedingungen hinsichtlich einer Deaktivierung identifiziert werden.

Bei der Untersuchung der Reaktionskinetik im Semi-Batchreaktor konnte insbesondere bei einer Kombination aus hohen Reaktionstemperaturen und niedrigen  $H_2$ -Partialdrücken eine deutliche Aktivitätsabnahme beobachtet werden. Ein beispielhafter Verlauf dieser Aktivitätsabnahme ist in Abb. 5.26 für eine Temperatur von 240 °C und einem  $H_2$ -Partialdruck von 0,6 bar gegeben.

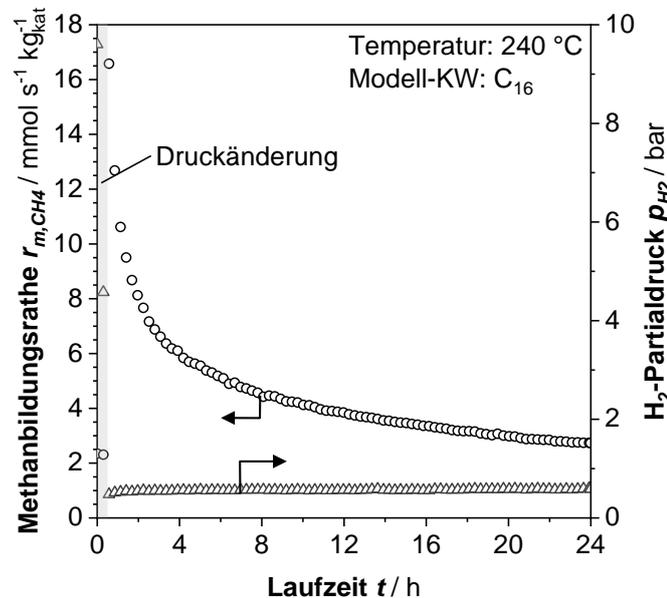


Abb. 5.26: Deaktivierungsverhalten bei der Demethylierung von  $C_{16}$  im Semi-Batchreaktor bei 0,6  $bar_{H_2}$  und 240 °C. Start des Deaktivierungsversuchs durch Drucksprung von 15  $bar_{H_2}$  auf 0,6  $bar_{H_2}$ . Weitere Reaktionsbedingungen:  $m_{Kat} = 0,25$  g,  $d_p = 45$   $\mu m$ ,  $m_{0,C_{16}} = 45$  g,  $U_{C_{16}} \approx 54$  %,  $\dot{V}_{H_2} = 5$  l<sub>STP</sub> h<sup>-1</sup>.

Nach einer Drucksenkung von 15  $bar_{H_2}$  auf 0,6  $bar_{H_2}$  steigt die Methanfreisetzung zunächst stark an. Dieses Verhalten wird auch bei Reaktionsbedingungen beobachtet, welche nicht zu einer Deaktivierung führen. Zum einen wird bei dem Druckwechsel Methan, welches in der Suspension gelöst vorliegt, freigesetzt und zum anderen könnte eine Gleichgewichtsverschiebung der Oberflächenintermediate zu einem kurzzeitigen Methananstieg führen. Der Einlaufprozess nach einem Druckwechsel war beim Anfahren stabiler Reaktionsbedingungen nach ca. 1 h abgeschlossen. Bei einem Druckwechsel auf unter 4  $bar_{H_2}$  konnte im Semi-Batchreaktor jedoch eine verlängerte Einlaufphase beobachtet werden. Der Beispielverlauf der Aktivitätsabnahme in Abb. 5.26 bei 0,6  $bar_{H_2}$  und 240 °C erreicht selbst nach 24 h noch keinen stationären Zustand. Dabei ist zu beobachten, dass die Aktivitätsabnahme innerhalb der ersten 4 h am stärksten ausgeprägt ist und anschließend abflacht. Beim Wiederanfahren des Referenzbetriebspunktes bei 10  $bar_{H_2}$  war eine stark verminderte Aktivität zu beobachten, welche mit zunehmender Laufzeit in diesem Betriebspunkt wieder anstieg. Allerdings konnte selbst nach 14 h Regeneration bei hohem Druck nur noch eine Restaktivität von 30 % festgestellt werden.

Wird statt 240 °C eine deutlich niedrigere Temperatur von 180 °C gewählt, kann bei 0,6  $bar_{H_2}$  ein ähnlicher Aktivitätsverlust beobachtet werden. Dieser stellte allerdings keine

dauerhafte (irreversible) Deaktivierung dar, so dass nach dem Umschalten auf den Referenzpunkt 240 °C und 10 bar<sub>H<sub>2</sub></sub> die ursprüngliche Methanfreisetzungsrates erreicht wurde. Folglich werden bei diesen Bedingungen zwar stark dehydrierte Oberflächenintermediate gebildet, welche entweder eine geringere Reaktivität aufweisen oder die Katalysatoroberfläche blockieren; diese können aber wieder hydriert werden. Daher ist bei moderaten Temperaturen von einem reversiblen Aktivitätsverlust auszugehen.

Qualitativ konnte somit eine zeitlich fortschreitende Deaktivierung festgestellt werden, welche durch eine Kombination aus niedrigen H<sub>2</sub>-Partialdrücken und hohen Temperaturen begünstigt wird. Bei der Untersuchung des alternierenden Betriebs erfolgte die Entleerung im Zyklusbetrieb bei 3 bar<sub>H<sub>2</sub></sub> und 230 °C. Bereits bei diesen Bedingungen besteht eine potenzielle Verkokungsgefahr, auch wenn eine Deaktivierung während der Zyklusvariation nicht festgestellt werden konnte.

Zur Beschleunigung der Entleerung im alternierenden Betrieb und gleichzeitiger Vermeidung einer Katalysatorverkokung ist daher eine Temperaturerhöhung in Kombination mit einem FTS-typischen H<sub>2</sub>-Partialdruck (10 bar<sub>H<sub>2</sub></sub>) sinnvoller. So kann auch gewährleistet werden, dass der H<sub>2</sub>-Partialdruck über der Katalysatorschüttung nicht in einen H<sub>2</sub>-Bereich mit potenzieller Deaktivierung absinkt.

### **5.3 Entleerung eines mit Modellwachs befüllten Katalysators im Festbett durch Hydrogenolyse**

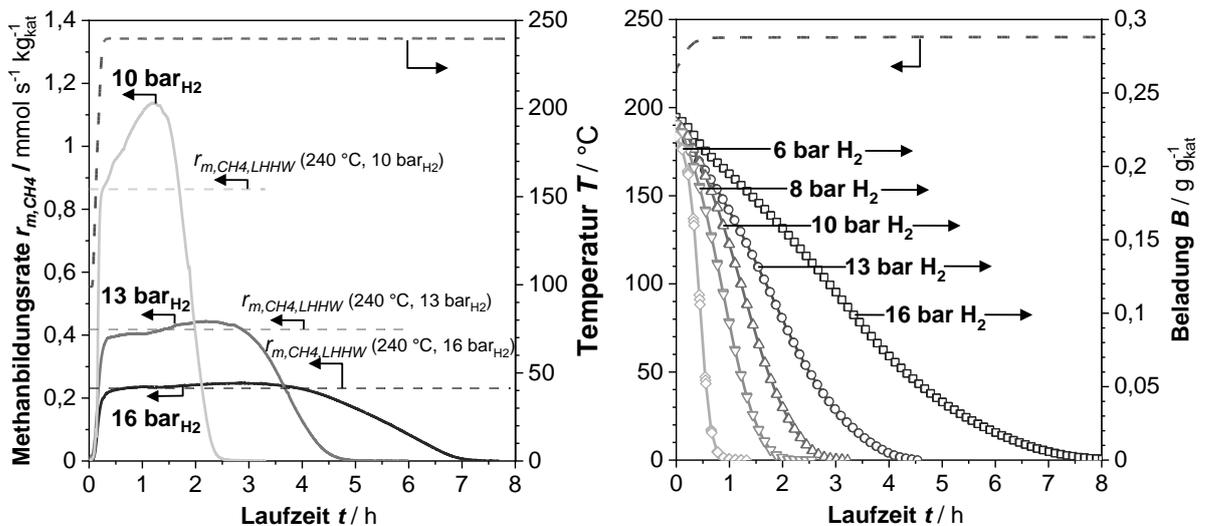
Die Entleerung eines mit Modellwachs befüllten Katalysators mittels Hydrogenolyse wurde sowohl im klassischen Festbettreaktor als auch in der Magnetschwebewaage mit zwangsdurchströmtem Katalysatorbett durchgeführt. Hierzu wurde der Katalysator mit einem Modellwachs (meist Octacosan) vorbeladen. Die Beladung erfolgte bei der Magnetschwebewaage in-situ über einen KW-Sättiger und beim klassischen Festbettreaktor ex-situ in einem Rotationsverdampfer (Details s. Kapitel 4.2.1). Im Rahmen der Untersuchungen konnten initiale Porenfüllgrade  $P_0$  im Bereich 90 bis 95 % erreicht werden. Das Vorgehen bei der ex-situ Beladung konnte in Vorversuchen bezüglich der Reproduzierbarkeit und Ausschluss einer oxidativen Deaktivierung validiert werden (Anhang B.3).

Durch Aufheizung des Reaktors in einer H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Atmosphäre wird die Hydrogenolyse Reaktion gestartet und das Modellwachs im Inneren der Katalysatorpartikel wird gecrackt. Eine Aufheizung unter reiner Stickstoffatmosphäre war nicht zielführend und führte zu einer instantanen Deaktivierung des Katalysators. Im Gegensatz zu den Versuchen im Semi-Batchreaktor finden im FBR auch sekundäre Crackreaktionen statt, wodurch der Modellkohlenwasserstoff sukzessive kürzerkettig wird. Die Folge der sukzessiven Crackreaktion ist ein erhöhter Sättigungsdampfdruck der Bruchstücke, der den (überlagerten) Abtransport über die Gasphase begünstigt.

#### **5.3.1 Abhängigkeit der Hydrogenolyse im Festbett vom H<sub>2</sub>-Partialdruck**

Im Rahmen der Parameterstudie sollen zunächst die Messergebnisse der H<sub>2</sub>-Partialdruckvariation vorgestellt werden. Als Messsignal für den Fortschritt der instationären

Entleerung des Katalysatorbettes im klassischen Festbettreaktor mittels Hydrogenolyse wird die Methankonzentration bzw. die daraus errechnete Methanbildungsrate herangezogen. Die Methankonzentration eignet sich insofern, als Methan das Hauptprodukt der Hydrogenolyse darstellt (Kapitel 5.2.1) und darüber hinaus messtechnisch kontinuierlich erfasst werden kann. Die ermittelten Methanbildungsraten der  $H_2$ -Partialdruckvariation während der instationären Entleerung der mit n-Octacosan beladenen Katalysatorpartikel sind in Abb. 5.27 (links) dargestellt. Analog wurde die Entleerung der Katalysatorschüttung in der Magnetschwebewaage mit zwangsdurchströmtem Bett durchgeführt. Die ermittelten Beladungen dieser Messreihe sind in Abb. 5.27 (rechts) dargestellt.



**Abb. 5.27:** Methanbildungsrate im FBR (links) und Beladung in der MSW (rechts) während der instationären Entleerung eines mit n-Octacosan beladenen Katalysatorbettes ( $d_p = 2,2$  mm) bei verschiedenen  $H_2$ -Partialdrücken ( $p_{ges} = 16$  bar,  $H_2 + N_2$ ) und konstanter Temperatur  $T = 240$  °C. Zusätzlich intrinsische Methanbildungsrate (links) nach Gl. (5.16). LHHW-Modellparameter:  $m_{H_2, C_{28}} = -2,82$  und  $n_{H_2, C_{28}} = -3,5$ . Weitere Reaktionsbedingungen im FBR:  $m_{kat} = 5$  g,  $\tau^* = 9581$  kg<sub>kat</sub> s m<sup>-3</sup>,  $U_{leer, RB} = 5,5 \cdot 10^{-3}$  m s<sup>-1</sup>,  $P_0 = 90 - 95$  %. MSW:  $m_{kat} = 0,24$  g,  $\tau^* = 2906$  kg<sub>kat</sub> s m<sup>-3</sup>,  $U_{leer, RB} = 1,3 \cdot 10^{-3}$  m s<sup>-1</sup>,  $P_0 \approx 90$  %.

In beiden Reaktoren wurden die Versuche nicht mit den zylindrischen Vollpartikeln ( $l = 4,8$  mm,  $d = 4,8$  mm), sondern mit einer zerkleinerten Katalysatorcharge ( $d_p = 2,2$  mm) durchgeführt. Hinsichtlich der Versuchsdurchführung unterscheiden sich die Entleerungsversuche in der eingesetzten Katalysatormasse und der modifizierten Verweilzeit (FBR:  $m_{kat} = 5$  g,  $\tau^* = 9581$  kg<sub>kat</sub> s m<sup>-3</sup> bzw. MSW:  $m_{kat} = 0,24$  g,  $\tau^* = 2906$  kg<sub>kat</sub> s m<sup>-3</sup>).

Durch die Verwendung des konventionellen Co-basierten FT-Katalysators kann in nur wenigen Stunden eine vollständige Entleerung des Katalysatorbettes durch die Hydrogenolyse erreicht werden. Dabei führt eine Absenkung des Wasserstoffpartialdrucks um 3 bar im untersuchten Reaktionsbereich zu einer Verdopplung der Methanbildungsrate und einer entsprechenden Reduktion der Entleerungsdauer. Die initiale Methanbildungsrate nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur entspricht dabei der intrinsischen Reaktionsrate der Demethylierung  $r_{m, CH_4, LHHW}$  für den Modellkohlenwasserstoff  $C_{28}$ , welche

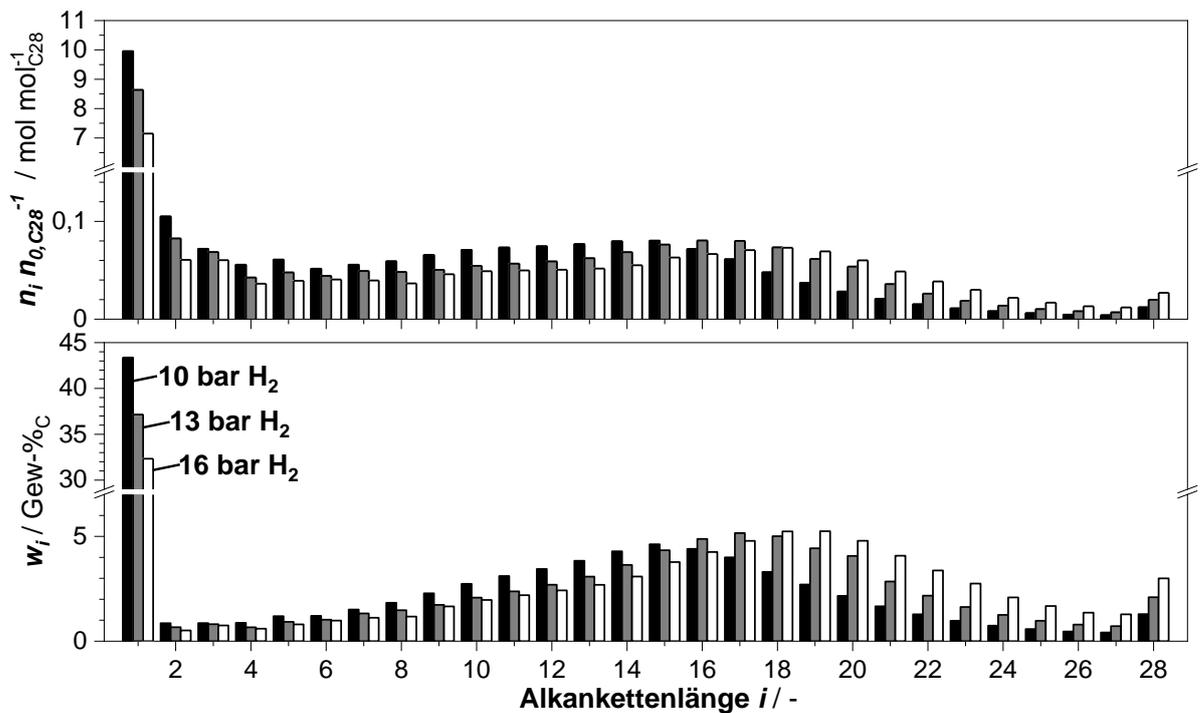
im Semi-Batchreaktor parametrisiert wurde. Mit zunehmender Versuchsdauer ist ein Anstieg der Methanbildungsrate zu verzeichnen, dessen Ausprägung bei niedrigen  $H_2$ -Partialdrücken zunimmt. Dieser Anstieg ist durchaus plausibel, da mit zunehmender Versuchsdauer die mittlere Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe im Porensystem abnimmt. Entsprechend der ermittelten Kettenlängenabhängigkeit der Reaktionskinetik führt dies qualitativ zu einer erhöhten Methanbildungsrate. Die stärkere Ausprägung bei niedrigen  $H_2$ -Partialdrücken im Vergleich zu den höheren ist das Resultat der Überlagerung von Demethylierungskinetik und Abtransportkinetik. Bei höheren Demethylierungsraten und konstanter Abtransportkinetik werden kurzkettenige KWe vergleichsweise schneller gebildet, als sie abtransportiert werden. Die mittlere Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe in den Poren nimmt schneller ab und verstärkt die Demethylierungskinetik weiter.

Bei der Entleerung der Katalysatorpartikel erscheinen zwei Modellvorstellungen realistisch: (1) Die Oberfläche ist bis zum Erreichen der Monolage mit einer flüssigen Kohlenwasserstoffphase bedeckt und somit unabhängig vom Porenfüllgrad [128]. (2) Dem Anstieg der Methanbildungsrate durch die Abnahme der mittleren Kettenlänge wirkt eine teilkompensatorische Aktivitätsabnahme durch eine Verringerung Oberflächenbedeckung entgegen (z.B. Shrinking-Core-Modell). Eine direkte Evaluierung der Modellvorstellungen zum Bedeckungsgrad ist auf der Basis der hier vorgestellten Versuchsergebnisse noch nicht möglich. Eine detaillierte Betrachtung dazu erfolgt in einer Sensitivitätsanalyse zum Entleerungsprozesses in Anhang C.2.1. Entsprechend der Sensitivitätsanalyse ist davon auszugehen, dass die Oberfläche bis zum Erreichen einer Monolage vollständig mit flüssigen Kohlenwasserstoffen benetzt bleibt.

Im FBR war eine Senkung des Wasserstoffpartialdrucks unter 10 bar aufgrund der beschränkten Wärmeabfuhr bei der exothermen Hydrogenolyse nicht möglich und führte zu einer Zündung im Katalysatorbett. Trotz der reaktorbedingten Unterschiede in der modifizierten Verweilzeit  $\tau^*$  und der Leerrohrgeschwindigkeit unter Reaktionsbedingungen  $U_{leer, RB}$  weisen die Entleerungszeiten im FBR eine gute Übereinstimmung mit denen in der MSW auf (vgl. Abb. 5.27 links und rechts).

Nach der vollständigen Entleerung im FBR wurde zusätzlich die Kohlenwasserstoffverteilung nach dem Reaktor analysiert. Ein signifikanter Anteil des beladenen Octacosans wird dabei zu Methan gecrackt (Abb. 5.28). Bei der  $C_2$ - $C_{28}$ -Verteilung zeigt sich im Allgemeinen folgendes Bild: Langkettige Kohlenwasserstoffe, wie das als Modellwachs eingesetzte Octacosan, sind aufgrund ihres geringen Dampfdrucks nur in geringen Mengen nach der Entleerung mittels Hydrogenolyse vorhanden. Kohlenwasserstoffe mit mittlerer Kettenlänge (ca.  $C_{10}$ - $C_{20}$ ) stellen gewichtstechnisch den Großteil am Produktspektrum (ohne Methan) dar. Der Massenanteil kürzerer Kohlenwasserstoffe nimmt stetig ab. Der stoffmengenbezogene Anteil der kürzeren Kohlenwasserstoffe hingegen weist ein Minimum zwischen  $C_4$  und  $C_6$  auf, welches ebenfalls von Kulikova bei der Co-katalysierten Hydrogenolyse festgestellt wurde [82 - 84] und auch innerhalb dieser Arbeit durch den festgestellten  $C_{2+}$ -Crackmechanismus (Kapitel 5.2.1.1) erklärbar ist.

Darüber hinaus erhöht sich mit abnehmenden Wasserstoffpartialdruck und einer folglich beschleunigten Entleerung der kumulierte Massenanteil von Methan bis zur vollständigen Entleerung im FBR von 32 %C bei 16 bar<sub>H2</sub> auf 43 %C bei 10 bar<sub>H2</sub> (Abb. 5.28 unten). Dies entspricht im Mittel etwa einer 7-fachen Demethylierung ( $= n_{CH4} \cdot n_{0,C28}^{-1}$ ) des eingesetzten Octacosans bei 16 bar H<sub>2</sub> und einer 10-fachen Demethylierung bei 10 bar H<sub>2</sub> (Abb. 5.28 oben).



**Abb. 5.28:** Verteilung der Kohlenwasserstoffe nach der Entleerung des mit Octacosan (C<sub>28</sub>) beladenen Katalysatorbetts im FBR bei verschiedenen H<sub>2</sub>-Partialdrücken. Darstellung als Massenverteilung (unten) und Stoffmengenverteilung bezüglich der eingesetzten C<sub>28</sub>-Stoffmenge (oben). Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.27.

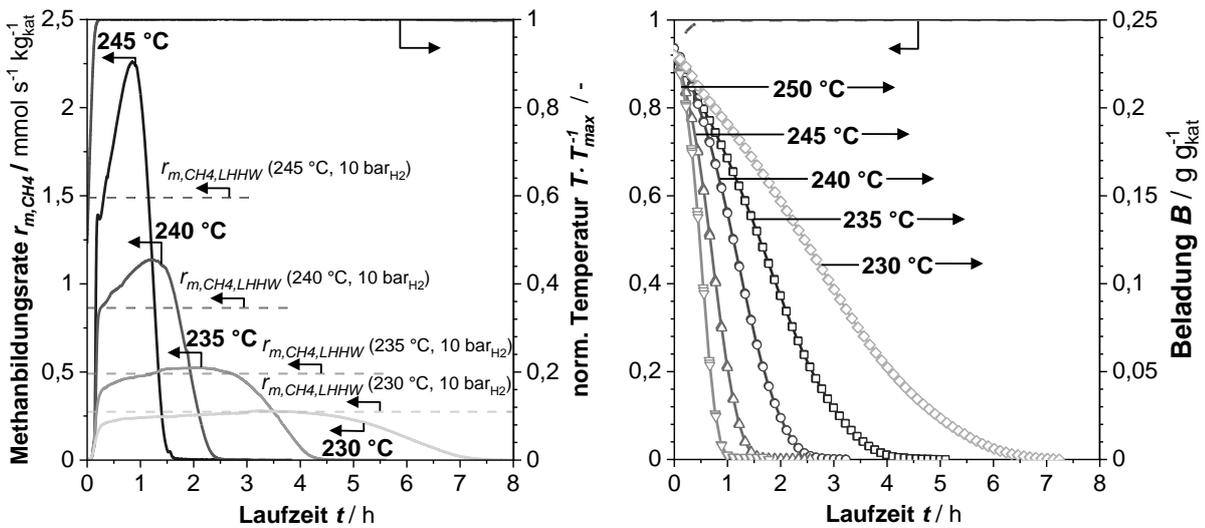
Folglich finden bei niedrigeren H<sub>2</sub>-Partialdrücken sekundäre Crackreaktion verstärkt statt und überlagern somit die parallel stattfindende Verdunstung der Kohlenwasserstoffe. Entsprechend nimmt die quantifizierte Masse der C<sub>2</sub>-C<sub>28</sub>-Kohlenwasserstoffe ab. Das stoffmengenbezogene Maximum verschiebt sich dabei von C<sub>18</sub> bei 16 bar<sub>H2</sub> zu C<sub>14</sub> bei 10 bar<sub>H2</sub>. Bei den mittels GC quantifizierten Kohlenwasserstoffen handelt es sich fast ausschließlich um n-Alkane. Eine parallel ablaufende Isomerisierungsreaktion wurde aufgrund des geringen Isomerenanteils (< 1 Gew-%C) vernachlässigt.

### 5.3.2 Einfluss der Temperatur auf die Hydrogenolyse im Festbett

Analog zur Variation des H<sub>2</sub>-Partialdrucks wurde die Temperaturvariation sowohl im FBR (Abb. 5.29 links) als auch in der MSW (Abb. 5.29 rechts) durchgeführt.

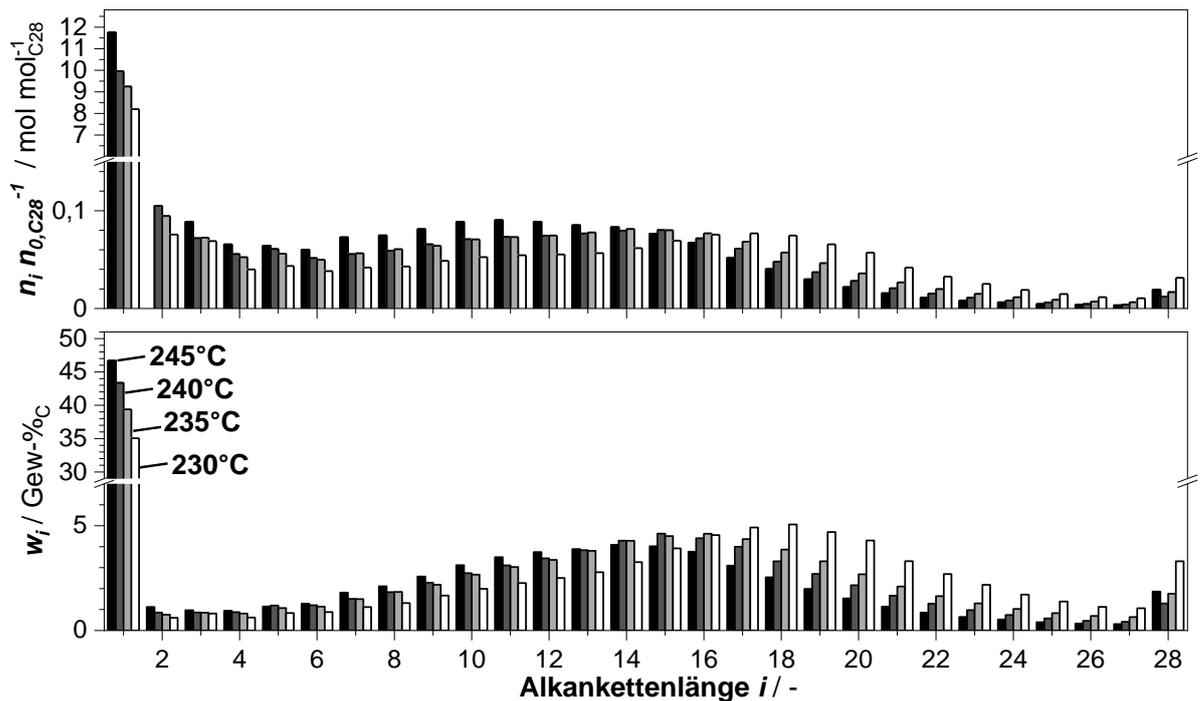
Eine Temperaturerhöhung um 5 °C führt dabei zu einer Verdopplung der Methanbildungsrate und weist damit eine signifikante Temperaturabhängigkeit auf. Die ermittelten

Verläufe der Methanbildungsrate bei Temperatursprüngen von 5 °C im Bereich von 230 bis 240 °C sind dabei nahezu identische zu den Verläufen der Variation des H<sub>2</sub>-Partialdrucks mit 3 bar<sub>H<sub>2</sub></sub> Drucksprüngen. Im Rahmen der Messgenauigkeit findet auch hier eine vollständige Entleerung des Katalysatorbettes statt (Abb. 5.29 rechts). Das zeitliche Ende der Methanfreisetzung im FBR zeigt auch hier eine gute Übereinstimmung mit dem Zeitpunkt der vollständigen Entleerung in der MSW. Die initiale Reaktionsrate nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur entspricht auch hier ungefähr der intrinsischen Reaktionsrate der Demethylierung  $r_{m,CH_4,LHHW}$  für den Modellkohlenwasserstoff C<sub>28</sub> ( $m_{H_2,C28} = -2,82$ ,  $n_{H_2,C28} = -3,5$ ) nach Gl. (5.16).



**Abb. 5.29:** Methanbildungsrate im FBR (links) und Beladung in der MSW (rechts) bei der instationären Entleerung eines mit n-Octacosan beladenen Katalysatorbettes ( $d_p = 2,2$  mm) bei verschiedenen Temperaturen und 10 bar H<sub>2</sub>-Partialdruck ( $p_{\text{ges}} = 16$  bar, Rest: N<sub>2</sub>). Zusätzlich intrinsische Methanbildungsrate (links) nach Gl. (5.16). LHHW-Modellparameter:  $m_{H_2,C28} = -2,82$  und  $n_{H_2,C28} = -3,5$ . Weitere Reaktionsbedingungen im FBR:  $m_{\text{kat}} = 5$  g,  $\tau^* = 9581$   $\text{kg}_{\text{kat}} \text{ s m}^{-3}$ ,  $U_{\text{leer, RB}} \approx 5,5 \cdot 10^{-3}$   $\text{m s}^{-1}$ ,  $P_0 = 90 - 95$  %. MSW:  $m_{\text{kat}} = 0,24$  g,  $\tau^* \approx 2906$   $\text{kg}_{\text{kat}} \text{ s m}^{-3}$ ,  $U_{\text{leer, RB}} = 1,3 \cdot 10^{-3}$   $\text{m s}^{-1}$ ,  $P_0 \approx 90$  %.

Eine Variation der Temperatur beeinflusst neben der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrogenolyse auch den Abtransport der Kohlenwasserstoffe, da mit einer Temperaturerhöhung auch eine Erhöhung des Sättigungsdampfdruckes und der Diffusionskoeffizienten einhergeht. Zur Evaluierung dieses Einflusses sind die kumulierten Produktspektren für den Temperaturbereich von 230 bis 245 °C in Abb. 5.30 dargestellt. Mit einer Temperaturerhöhung geht sowohl ein Anstieg der gebildeten Methanmenge als auch eine Verschiebung des Produktspektrums zu geringeren Kettenlängen einher, wie sie auch bei der H<sub>2</sub>-Partialdruckvariation beobachtet werden konnte. Die Verschiebung korreliert dabei primär mit der Methanbildungsrate. Eine signifikante Verschlechterung des Abtransportes der Produkte durch die Temperaturniedrigung kann somit nicht explizit beobachtet werden (vergl. Abb. 5.28 bei 16 bar<sub>H<sub>2</sub></sub> mit Abb. 5.30 bei 230 °C).

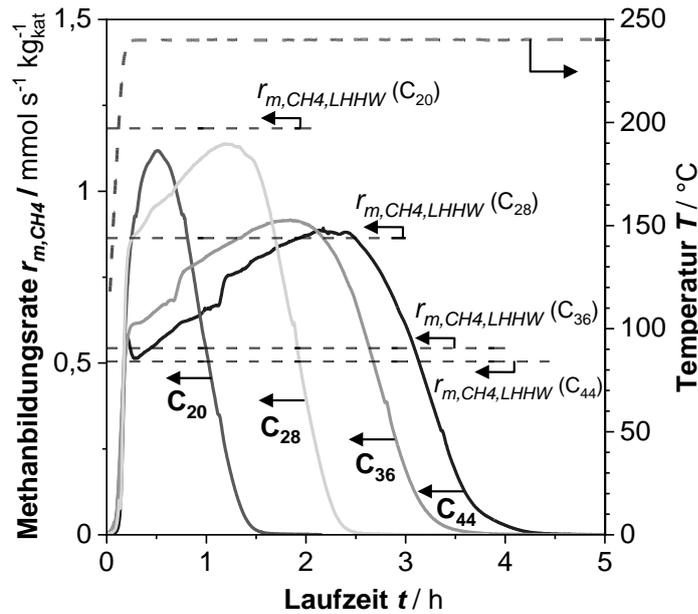


**Abb. 5.30:** Verteilung der Kohlenwasserstoffe nach der Entleerung des mit Octacosan ( $C_{28}$ ) beladenen Katalysatorbettes im FBR bei verschiedenen Temperaturen. Darstellung als Massenverteilung (unten) und Stoffmengenverteilung bezüglich der eingesetzten  $C_{28}$ -Stoffmenge (oben). Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.29.

### 5.3.3 Variation der Alkankettenlänge bei der Hydrogenolyse im Festbett

Die Untersuchung der instationären Entleerung des Katalysatorbettes in Abhängigkeit der Alkankettenlänge erfolgte mit den Modellkohlenwasserstoffen  $C_{20}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{36}$  und  $C_{44}$ . Die dabei ermittelten Methanfreisetzungsraten  $r_{m,CH_4}$  während der Entleerung sind in Abb. 5.31 dargestellt. Zusätzlich wurden die Methanfreisetzungsraten  $r_{m,CH_4,LHHW}$  nach dem LHHW-Ansatz in Abhängigkeit der Kettenlänge mit angegeben. Da lediglich für  $C_{16}$ ,  $C_{28}$  und  $C_{36}$  die Reaktionsordnungen innerhalb der reaktionskinetischen Untersuchung ermittelt wurden, mussten jene für  $C_{20}$  linear interpoliert werden. Die Reaktionsordnung für  $C_{44}$  wurde entsprechend der vorliegenden initialen Reaktionsrate aus Abb. 5.31 abgeschätzt. Die zur Berechnung der Methanfreisetzungsrates verwendeten Reaktionsordnungen in Abhängigkeit der Kettenlänge der Modellkohlenwasserstoffe sind in Tab. 5.4 aufgeführt.

Bei der Untersuchung der Kettenlänge zeigen sich deutliche Unterschiede in Bezug auf die Entleerungszeit und der Methanfreisetzungsrates. Die Methanfreisetzungsrates nimmt bei kürzeren Kettenlängen deutlich zu und entspricht initial nach dem Aufheizen des Reaktors der mittels LHHW-Ansatzes berechneten intrinsischen Reaktionsrate  $r_{m,CH_4,LHHW}$  (Abweichung  $< 10\%$ ). Lediglich bei  $C_{20}$  wird die intrinsische Reaktionsrate nicht erreicht. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass hier die Entleerung aufgrund des hohen KW-Dampfdruck so schnell abläuft, dass ein quasi-stationärer, initialer Zustand direkt nach dem Aufheizen nicht erreicht werden kann.



**Abb. 5.31:** Methanbildungsrate im FBR für verschiedene Modell-KWs während der instationären Entleerung des mit Modellwachs beladenen Katalysatorbettes ( $d_p = 2,2 \text{ mm}$ ) bei  $10 \text{ bar}_{H_2}$  ( $p_{ges} = 16 \text{ bar}$ , Rest:  $N_2$ ) und  $240 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Zusätzliche Darstellung der intrinsische Methanbildungsrate  $r_{m,CH_4,LHHW}$  nach Gl. (5.16). Reaktionsordnungen  $m_{H_2}$  und  $n_{H_2}$  entsprechend Tab. 5.4. Weitere Reaktionsbedingungen:  $m_{kat} = 5 \text{ g}$ ,  $\tau^* = 9581 \text{ kg}_{\text{kat}} \text{ s m}^{-3}$ ,  $U_{leer,RB} \approx 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ,  $P_0 = 90 - 95 \%$ .

Zu beachten ist außerdem, dass die Reaktionsordnungen für  $C_{44}$  aus dem hier vorliegenden Versuch über die initiale Methanbildungsrate nach dem Aufheizen unter Vernachlässigung des Inhibierungsterms abgeschätzt wurde. Die ermittelte Reaktionsordnung  $m_{H_2}$  für  $C_{44}$  entspricht dabei ungefähr jener von  $C_{36}$  aus der kinetischen Untersuchung. Eine eindeutige Fortsetzung der linearen Abnahme der Reaktionsordnung  $m_{H_2}$  in Abhängigkeit der Kettenlänge, wie er bei der reaktionskinetischen Untersuchung ermittelt wurde, war somit nicht gegeben.

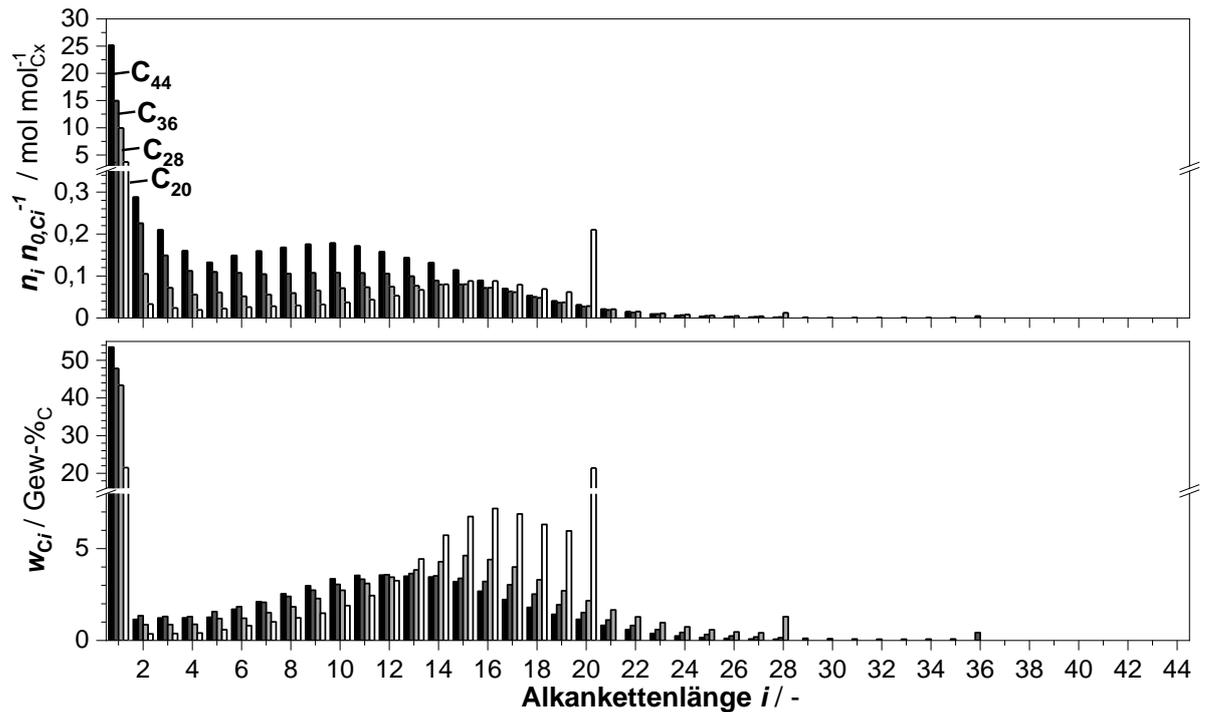
**Tab. 5.4:** Verwendete Reaktionsordnungen in Abhängigkeit der Kettenlänge zur Berechnung der intrinsischen Methanfreisetzungsrates  $r_{m,CH_4}$  nach dem LHHW-Ansatz (Gl. (5.16)).

	$C_{20}^a$	$C_{28}$	$C_{36}$	$C_{44}^b$
$m_{H_2}$	-2,71	-2,82	-2,97	-2,98
$n_{H_2}$	-3,44	-3,5	-3,97	-

<sup>a</sup> Ermittelt durch lineare Interpolation der Reaktionsordnungen von  $C_{16}$  u.  $C_{28}$  aus Abb. 5.24.

<sup>b</sup> Nachträgliche Abschätzung aus der initialen Reaktionsrate in Abb. 5.31.

Die Entleerungszeit des Katalysatorbettes nimmt zu kürzeren Kettenlängen deutlich ab. Während für  $C_{44}$  bei  $240 \text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $p_{H_2} = 10 \text{ bar}$  etwa 4 h benötigt werden, ist die Entleerung bei  $C_{20}$  bereits nach ca. 1,5 h abgeschlossen. Die beschleunigte Entleerung ist vor allem auf den exponentiell ansteigenden Dampfdruck mit abnehmender Kettenlänge zurückzuführen.

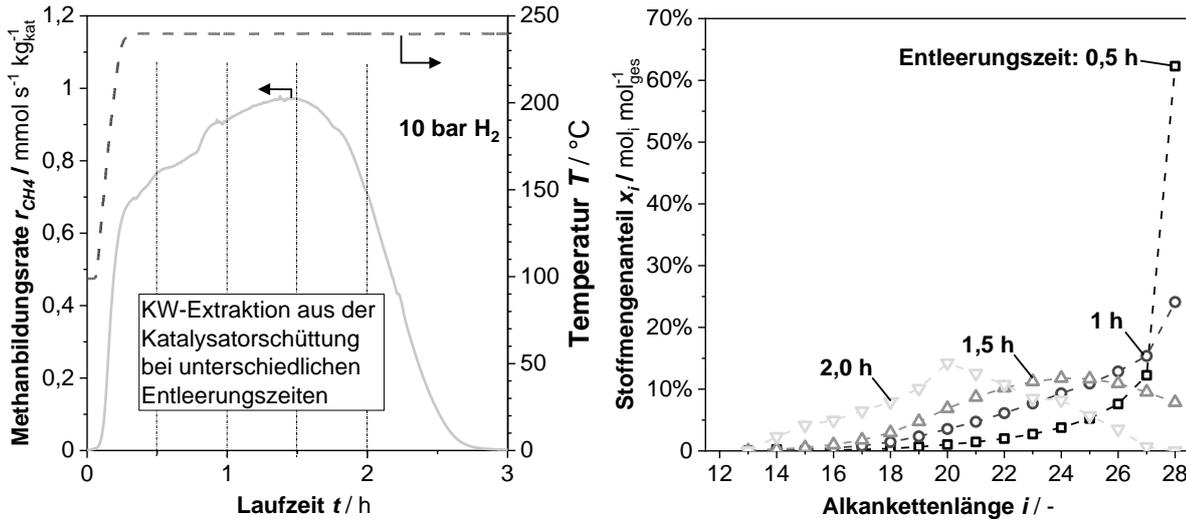


**Abb. 5.32:** Kohlenwasserstoffverteilung nach der vollständigen Entleerung des mit verschiedenen Modellkohlenwasserstoffen beladenen Katalysatorbetts im FBR. Darstellung als Massenverteilung (unten) und Stoffmengenverteilung (oben) (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.31).

Abb. 5.32 (unten) zeigt, dass bei  $C_{20}$  trotz der erhöhten Methanbildungsrate nur etwa 20 Gew-% des eingesetzten Modellkohlenwasserstoffs in Methan umgesetzt werden. Etwa 20 Gew-% des Modellkohlenwasserstoffs werden während der Entleerung direkt ausge-  
tragen und auch die sekundären Crackreaktionen der Produktkohlenwasserstoffe nehmen aufgrund ihres hohen Dampfdrucks deutlich ab. Dies beeinflusst maßgeblich das Produktspektrum nach der vollständigen Entleerung der Katalysatorschüttung. Im Vergleich zu  $C_{20}$  zeigt  $C_{44}$  einen deutlich höheren Methananteil (54 Gew-%) und eine Verschiebung der mittleren Kettenlänge der  $C_{2+}$ -Produkte zu kürzeren Kohlenwasserstoffen. Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks von  $C_{44}$  verbleiben die Kohlenwasserstoffe länger im Porensystem und Sekundärreaktionen finden verstärkt statt. Bei  $C_{44}$  erfolgt im Mittel eine 25-fache Abspaltung einer Methylgruppe vom eingesetzten Modellkohlenwasserstoff, während bei  $C_{20}$  nur eine 4-fache Abspaltung stattfindet (Abb. 5.32 oben).

#### 5.3.4 Zeitliche Änderung der KW-Zusammensetzung im Katalysatorbett

Zum besseren Verständnis der sich überlagerten Reaktions- und Verdunstungskinetik wurde die Entleerung bei unterschiedlichen Entleerungszeiten abgebrochen und die mittlere Zusammensetzung der noch vorhandenen Kohlenwasserstoffe (KWe) innerhalb der gesamten Schüttung untersucht. Der Entleerungsversuch wurde gestoppt, indem der Reaktor aktiv auf  $50\text{ °C}$  heruntergekühlt (Abkühldauer: ca. 10 min) und Gaszufuhr eingestellt wurde. Die Untersuchung der Zusammensetzung erfolgte gemäß der in Abb. 5.33 dargestellten Entleerungszeiten (0,5 h, 1 h, 1,5 h und 2 h).



**Abb. 5.33:** Links: Methanbildungsrate des Standardentleerungsversuchs bei 240 °C, 10 bar<sub>H<sub>2</sub></sub> (16 bar<sub>ges</sub>, Rest: N<sub>2</sub>) mit zeitlicher Markierung der durchgeführten KW-Extraktion nach dem Abfahren des Reaktors. Rechts: Stoffmengenverteilung der intrapartikulären Wachse nach der Extraktion bei den gegebenen Entleerungszeiten. Weitere Reaktionsbedingungen:  $U_{leer, RB} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ,  $\tau^* = 2299 - 2683 \text{ kg}_{\text{kat}} \text{ s m}^{-3}$ ,  $m_{\text{Kat}} = 1,2 - 1,4 \text{ g}$ ,  $P_0 \approx 92 \%$ , Modellkohlenwasserstoff: C<sub>28</sub>.

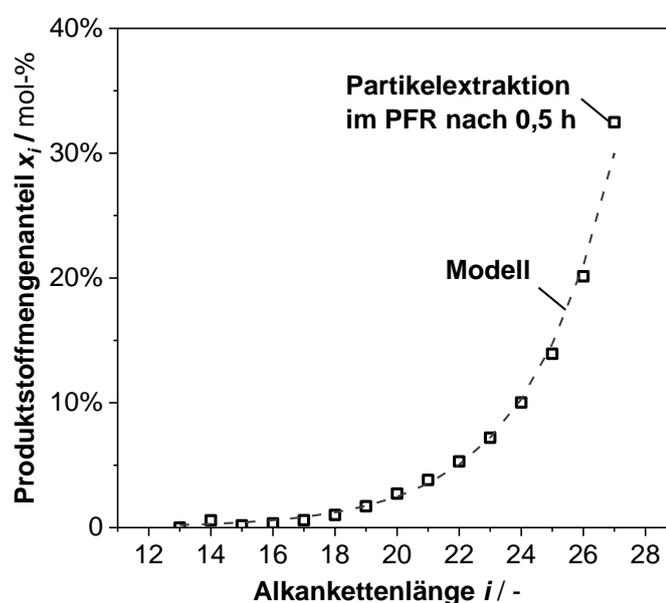
Die Extraktion der Kohlenwasserstoffe aus den Katalysatorporen erfolgte mittels Soxhlet (Lösungsmittel: Toluol). Unabhängig von der Entleerungszeit konnten keine signifikanten Mengen an Kohlenwasserstoffen mit einer Kettenlänge kleiner 13 quantifiziert werden. Zu Beginn der Entleerung ( $t = 0,5 \text{ h}$ , Abb. 5.33) besteht die Flüssigkeit in den Poren noch zu ca. 60 mol-% aus dem eingesetzten Alkan C<sub>28</sub>; Crackprodukte, die (teilweise noch) flüssig in den Poren verbleiben, sind Kohlenwasserstoffe bis etwa C<sub>17</sub>, die nach den Ergebnissen im Semi-Batchreaktor vor allem durch konsequente Demethylierung gebildet werden. Mit zunehmender Zeit nimmt der Anteil des eingesetzten Kohlenwasserstoffs ab und der Anteil der Crackprodukte entsprechend zu. Allerdings liegt noch bis zu einer Entleerungszeit von 1,5 h der eingesetzte Kohlenwasserstoff mit 10 mol-% in der Schüttung vor. Während der Entleerung konnte eine Verschiebung der mittleren Kettenlänge von 28 (Start) bis 20 ( $t = 2 \text{ h}$ ) ermittelt werden. Die mittlere Beladung ist in Tab. 5.5 angegeben. Diese weist eine gute Übereinstimmung mit den Versuchen der MSW auf. Da die Verteilung der Kohlenwasserstoffe bekannt ist, kann daraus der Porenfüllgrad berechnet werden. Interessant ist dabei der noch relativ hohe mittlere Porenfüllgrad in der Katalysatorschüttung beim Erreichen der maximalen Methanfreisetzungsrates ( $t = 1,5 \text{ h}$ ,  $P = 42 \%$ ). Rößler ermittelte einen Füllgrad von 25 % beim Erreichen der Monolage [128]. Ausgehend von der Modellbetrachtung, nach der die aktive Katalysatoroberfläche  $A_{\text{aktiv}}$  durch unvollständige Bedeckung erst nach dem Unterschreiten der Monolage abnimmt ( $A_{\text{aktiv}} = P/P_{\text{Mono}}$ ), erscheint der ermittelte Porenfüllgrad zu hoch. Demgegenüber müsste beim sogenannten Shrinking-Core-Modell die aktive Katalysatoroberfläche stets proportional mit der Entleerung abnehmen ( $A_{\text{aktiv}} = P/P_{\text{max}}$ ), was offensichtlich unzutreffend ist. Zu berücksichtigen ist auch, dass die Methanfreisetzungsrates mit der abnehmenden mittleren Kettenlänge zunimmt. Eine Evaluierung der genannten Modelle ist im Anhang C.2.1 und bezüglich der Modellierung von Katalysatorschüttungen in Kapitel 5.5.2 zu finden.

**Tab. 5.5:** Mittelwerte der Beladung, des Porenfüllgrads und der Kettenlänge der aus der Schüttung extrahierten Kohlenwasserstoffe bei verschiedenen Entleerungszeiten (Bedingungen s. Abb. 5.33).

Entleerungszeit in h	Beladung B in kg kg <sub>kat</sub> <sup>-1</sup>	Porenfüllgrad P in Vol-%	Mittlere Ketten- länge
0,5	0,239	89	27
1,0	0,179	72	25
1,5	0,106	42	23
2,0	0,033	14	20

### Konsequente Demethylierungswahrscheinlichkeit $\omega$

Für die konsequente Demethylierungswahrscheinlichkeit  $\omega$  konnte in Kapitel 5.2.1.2 eine Temperatur- und H<sub>2</sub>-Partialdruckabhängigkeit nach der in Anlage B.2 angegebenen Näherungsformel ermittelt werden. Zur Überprüfung der Übertragbarkeit auf die Zusammensetzung im Porensystem wurde die zeitliche Änderung der Wachszusammensetzung im Festbett herangezogen. Zu Beginn der Entleerung ( $t = 0,5$  h) liegt der eingesetzte Kohlenwasserstoff noch im Überschuss vor. Unter der Annahme, dass nur dieser zur Produktverteilung beiträgt und die Verdunstung aufgrund der kurzen Versuchszeit vernachlässigbar ist, ist die Produktverteilung ( $\leq C_{27}$ ) primär auf die Demethylierung von C<sub>28</sub> zurückzuführen. Für die vorliegenden Bedingungen (240 °C, 10 bar<sub>H2</sub>) beträgt  $\omega$  dann nach der Näherungsformel 0,7. Die Produktverteilung aus dem Extraktionsversuch stimmt recht gut mit der modellierten Verteilung nach Gl. (2.21) überein (Abb. 5.34).



**Abb. 5.34:** Validierung des Modells aus den Ergebnissen der Messungen im Batchreaktor zur Berechnung der Produktstoffmengenverteilung der Hydrogenolyse mittels der konsekutiven Crackwahrscheinlichkeit  $\omega$ . Messdaten basierend auf Extraktionsversuch im PFR (Extraktion nach 0,5 h, Kapitel 5.3.4). Berechnung von  $\omega = 0,7$  nach Gl. (B.1) bei 240 °C und 10 bar<sub>H2</sub>.

## 5.4 Modellierung der effektiven Methanbildungsrate bei der Hydrogenolyse in einem Katalysatorpartikel

Die einfache, konventionelle Abschätzung der intrapartikulären Stofftransportlimitierung und deren Einfluss auf die effektive Methanbildungsrate über die Ermittlung des Thiele-Moduls ist bei dem vorliegenden LHHW-Ansatz mit negativen Reaktionsordnungen nicht möglich. Die Untersuchung des Einflusses der Porendiffusion erfolgte durch die mathematische Modellierung des Konzentrationsprofils im Partikel. Vereinfachend wurde eine Kugelgeometrie angenommen. Die Berechnung des Äquivalenzdurchmessers erfolgte auf der Basis des Volumen-zu-Oberflächen-Verhältnisses des technischen Partikels:

$$d_{p,\text{äqu}} = 6 \frac{V_{p,\text{tech}}}{A_{p,\text{tech}}} \quad (5.19)$$

Für die Modellbetrachtung wurde ein isothermes Katalysatorpartikel postuliert und ein Einfluss des äußeren Stofftransports ausgeschlossen. Da die Kohlenwasserstoffe bereits im Porensystem des Katalysators vorliegen, muss nur der diffusive Stofftransport von Wasserstoff berücksichtigt werden. Unter der Vernachlässigung der C<sub>2+</sub>-Crackreaktionen entspricht die intrinsische Wasserstoffverbrauchsrate der intrinsischen Methanbildungsrate ( $r_{m,\text{CH}_4,\text{LHHW},\text{eff}} \approx r_{m,\text{H}_2,\text{eff}}$ ). Die Stoffmengenbilanz zur Beschreibung der Diffusion und Reaktion in einem sphärischen Katalysatorpartikel stellt ein Standardproblem in der Reaktionstechnik dar und wird für den stationären Fall über die nachfolgende Differentialgleichung 2. Ordnung beschrieben:

$$0 = D_{\text{H}_2,\text{eff}} \cdot \left( \frac{d^2 c_{\text{H}_2,\text{fl}}}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dc_{\text{H}_2,\text{fl}}}{dr} \right) - r_{m,\text{H}_2,\text{intr}} \cdot \rho_{\text{schein}} \quad (5.20)$$

mit den Randbedingungen für den stationären Zustand:

$$\left. \frac{dc_{\text{H}_2,\text{fl}}}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad (\text{im Partikelzentrum}) \quad (5.21)$$

$$c_{\text{H}_2,\text{fl}} \Big|_{r=r_p} = c_{\text{H}_2,\text{s}} = H_{\text{H}_2}^{\text{cp}}(T, C_x) \cdot p_{\text{H}_2,\text{bulk}} \quad (\text{an der Partikeloberfläche}) \quad (5.22)$$

Der effektive Diffusionskoeffizient  $D_{\text{H}_2,\text{eff}}$  wird über den molekularen Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff im flüssigen Alkan sowie der Tortuosität  $\tau$  und Porosität  $\varepsilon_p$  des Katalysatorpartikels berechnet ( $D_{\text{H}_2,\text{eff}} = D_{\text{H}_2,\text{m}} \cdot \varepsilon_p \cdot \tau^{-1}$ ). Der molekulare Diffusionskoeffizient ist von der Temperatur und der Alkankettenlänge abhängig und wurde mit der Korrelation nach Erkey [136] berechnet.

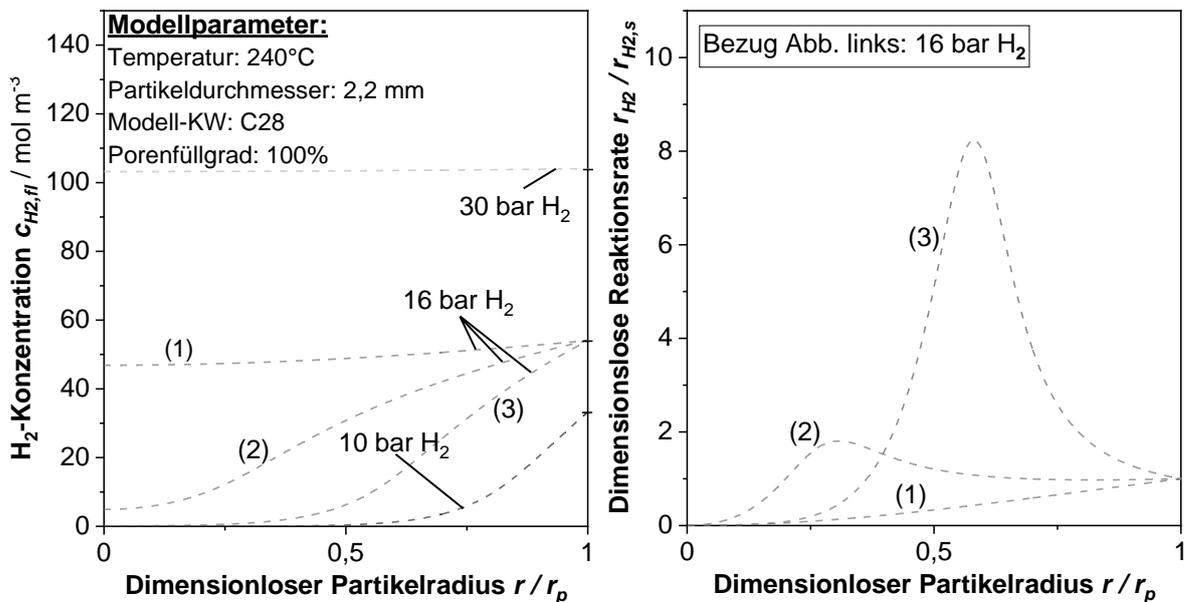
Die in Gl. (5.22) gegebenen Dirichlet-Randbedingung setzt voraus, dass keine äußere Stofftransportlimitierung vorliegt. Der entsprechende Beweis ist im Anhang C.1 zu finden.

Zur Ermittlung des stationären Konzentrationsverlaufs des Wasserstoffs im Katalysatorpartikel muss die Stoffmengenbilanz (Gl. (5.20)) numerisch gelöst werden. Die numerische Berechnung erfolgte mit dem Computerprogramm *Matlab* von *MathWorks*.

In Abb. 5.35 (links) ist beispielhaft der H<sub>2</sub>-Konzentrationsverlauf im vollständig mit dem flüssigem Modellkohlenwasserstoff gefüllten Einzelpartikel dargestellt. Dabei zeigt sich, dass in Abhängigkeit des H<sub>2</sub>-Partialdrucks mathematisch bis zu drei Lösungen für die vorliegenden Differentialgleichung möglich sind. Bei hohen H<sub>2</sub>-Partialdrücken (30 bar<sub>H2</sub>

in Abb. 5.35 links) ist die Reaktion wegen der starken Inhibierung durch die hohe H<sub>2</sub>-Konzentration sehr langsam. Dadurch genügt bereits ein niedriges H<sub>2</sub>-Konzentrationsgefälle im intrapartikulären, diffusiven Stofftransport, um den H<sub>2</sub>-Verbrauch durch Hydrogenolyse auszugleichen. Die H<sub>2</sub>-Konzentration im Partikel bleibt annähernd konstant und folglich ist bei diesen Bedingungen nur eine Lösung möglich. Hier entspricht die effektive Reaktionsrate ungefähr der intrinsisch ermittelten Reaktionsrate.

Hingegen ist die Reaktion bei niedrigen H<sub>2</sub>-Partialdrücken (10 bar<sub>H<sub>2</sub></sub> in Abb. 5.35 links) sehr schnell. Infolgedessen verarmt der Wasserstoff bereits im äußeren Partikelbereich und der innere Teil des Partikels bleibt ungenutzt. Hierbei muss die effektive Reaktionsrate in der theoretischen Betrachtung allerdings nicht zwingend unterhalb der intrinsischen Reaktionsrate liegen, d.h. es sind Porennutzungsgrade größer eins möglich. Dies liegt an der negativen Reaktionsordnung des Wasserstoffs und kann am Modellergebnis bei einem H<sub>2</sub>-Partialdruck von 16 bar<sub>H<sub>2</sub></sub> verdeutlicht werden. Bei diesem Partialdruck wurden drei mögliche Konzentrationsverläufe als Lösung ermittelt. Welches Konzentrationsprofil sich dabei einstellt, ist von den Anfahr- bzw. Anfangsbedingungen abhängig.



**Abb. 5.35:** Beispielhafter modellierter H<sub>2</sub>-Konzentrationsverlauf  $c_{H_2,ii}$  (links) bei verschiedenen H<sub>2</sub>-Partialdrücken und dimensionslose Reaktionsraten  $r_{H_2} \cdot r_{H_2,s}^{-1}$  (rechts) bei 16 bar<sub>H<sub>2</sub></sub> in Abhängigkeit des dimensionslosen Partikelradius  $r \cdot r_p^{-1}$ . Weitere Modellparameter:  $T = 240$  °C,  $d_p = 2,2$  mm,  $P = 100$  % und Modell-KW C28.

Profil (1) würde sich einstellen, wenn bei Reaktionsstart (z.B. Aufheizen des Reaktors) die Wasserstoffkonzentration bis ins Partikelzentrum der maximal möglichen Konzentration im Lösungsgleichgewicht entspricht. Durch die relativ hohe H<sub>2</sub>-Konzentration wird die Reaktion entsprechend der negativen Ordnung bezüglich des Wasserstoffs langsam ablaufen. Der Wasserstoffverbrauch kann dabei durch den diffusiven Stofftransport gedeckt werden. Die korrelierende dimensionslose Reaktionsrate  $r_{H_2} \cdot r_{H_2,s}^{-1}$  ist in Abb. 5.35 (rechts, s. Profil (1)) dargestellt. Hier ist anzumerken, dass die Reaktionsrate zum Parti-

kelzentrum stetig abnimmt, weil es sich nicht um eine volumenspezifische Reaktionsrate handelt, sondern um die tatsächliche Reaktionsrate unter Berücksichtigung der Volumengewichtung im Partikel ( $r_{H_2}|_{r=r_i} = r_{v,H_2} \cdot dV_i$ ).

Profil (3) würde sich ausbilden, wenn zu Beginn noch kein Wasserstoff im Porensystem vorhanden wäre. Beim Reaktionsstart (H<sub>2</sub>-Feed erst nach dem Erreichen der Reaktions-temperatur) wird der Wasserstoff erst allmählich in das Partikelinnere diffundieren. Aufgrund der geringen H<sub>2</sub>-Konzentration läuft die Reaktion im Gegensatz zu Profil (1) deutlich beschleunigt ab. Der diffusive Stofftransport im Partikel ist dabei zu langsam, um dem vollständigen Umsatz entgegenzuwirken. Die Reaktionsrate im Partikelinneren steigt dabei bis auf das 8-fache gegenüber der Rate an der Partikeloberfläche an (Abb. 5.35, rechts, Profil (3)). Im Mittel wird dadurch eine höhere Rate als im Profil (1) erreicht, obwohl im Inneren des Partikels bis zu einem dimensionslosen Radius von 0,25 praktisch kein Wasserstoff mehr vorliegt und das Katalysatorpartikel somit nicht vollständig genutzt wird. Es ist anzumerken, dass es sich hierbei um eine rein theoretische Betrachtung handelt, die eine Aktivitätsabnahme durch Deaktivierung bzw. Bildung stark dehydrierter Oberflächenspezies aufgrund der geringen H<sub>2</sub>-Konzentration nicht berücksichtigt.

Profil (2) liegt zwischen Profil (1) und Profil (3). Die Ausbildung eines solchen Konzentrationsprofils wäre denkbar, wenn der Reaktor sehr schnell in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre aufgeheizt wird: Vor dem Aufheizen liegt aufgrund der geringen Temperatur eine niedrige H<sub>2</sub>-Konzentration in den KW-gefüllten Poren vor. Mit dem Aufheizen erhöht sich die H<sub>2</sub>-Löslichkeit. Bei einem sehr schnellen Aufheizvorgang wird jedoch das Löslichkeitsgleichgewicht im Partikelinneren nicht erreicht bevor durch das Einsetzen der Hydrogenolyse Wasserstoff verbraucht wird. Folglich stellt sich während des Aufheizvorgangs ein zum Partikelzentrum abfallendes Konzentrationsprofil ein (Profil (2)).

Aus obigen modellierten Konzentrationsverläufen können die effektiven, massenbezogenen Reaktionsraten  $r_{m,eff}$  unter Berücksichtigung des Stofftransports bei sphärischen Partikeln, wie folgt berechnet werden:

$$r_{m,eff} = D_{eff,H_2} \cdot \left. \frac{dc_{H_2,fl}}{dr} \right|_{r=r_p} \cdot \frac{3}{r_p \cdot \rho_{schein}} \quad (5.23)$$

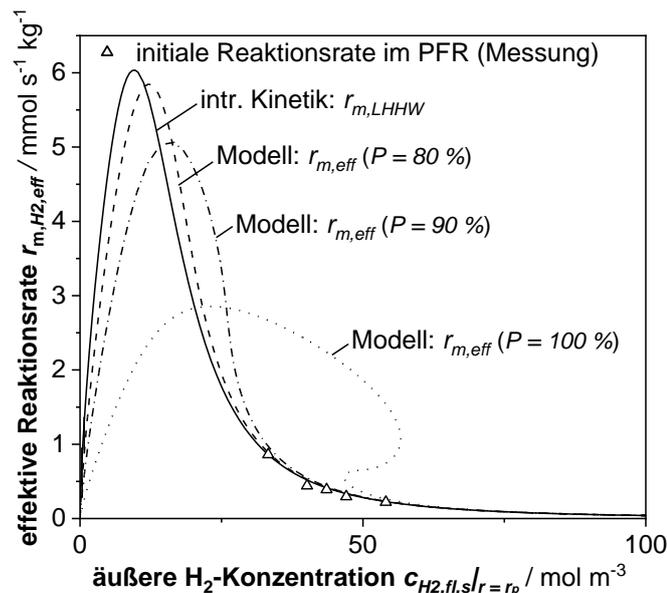
Entsprechend den Reaktionsbedingungen in Abb. 5.35 sind die effektiven, massenbezogenen Reaktionsraten  $r_{m,eff}$  über der äußeren H<sub>2</sub>-Konzentration  $c_{H_2,fl,s}$  für unterschiedliche Porenfüllgrade in Abb. 5.36 dargestellt. Zusätzlich ist die intrinsische H<sub>2</sub>-Verbrauchsrate (respektive Methanbildungsrate) und die experimentell ermittelten initialen Verbrauchs-raten aus den Entleerungsversuchen (Kapitel 5.3.1) mit angegeben.

Die Ermittlung der effektiven Reaktionsrate bei einem Porenfüllgrad  $P < 100$  % basiert auf einer Abschätzung des effektiven Diffusionskoeffizienten nach Pöhlmann [77]. Dieser übertrug das Random-Pore-Model von *Wakao* und *Smith* zur Beschreibung des effektiven Diffusionskoeffizienten in zwei unterschiedlichen Porenregimen auf zwei unterschiedliche Diffusionsregime (Gas- und Flüssigphasendiffusion). Entsprechend dieser Analogie berechnet sich der effektive Diffusionskoeffizient für ein teilgefülltes Porensystem mit Kohlenwasserstoffen mit der mittleren Kettenlänge  $e$  wie folgt [77]:

$$D_{eff,H_2,e} = (1 - P)^2 \cdot \varepsilon_p^2 \cdot D_{H_2,gas} + \frac{P^2 \cdot \varepsilon_p^2 \cdot (1 + 3 \cdot \varepsilon_p \cdot (1 - P))}{1 - \varepsilon_p \cdot (1 - P)} \cdot D_{H_2,fl,e} \quad (5.24)$$

Es ist anzumerken, dass es sich dabei um eine Abschätzung handelt, denn zur Beschreibung der Diffusion wird weiterhin die H<sub>2</sub>-Konzentration in der Flüssigphase verwendet. Tatsächlich aber birgt die Gasphase aufgrund der verhältnismäßig höheren H<sub>2</sub>-Konzentration auch ein höheres Potenzial im diffusiven Stofftransport, welche bei dieser Betrachtung vernachlässigt wird. Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten in der Gasphase ( $D_{N_2,H_2,240^\circ C,16bar} = 0,13 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) basiert auf der Korrelation nach Fuller [142] und im Gegensatz zu Berechnung nach Pöhlmann unter Vernachlässigung der Knudsen-Diffusion. Darüber hinaus wird in dieser Näherung der Zusammenhang  $\tau = \varepsilon_p^{-1}$  vorausgesetzt [77, 139], welcher entsprechend der vorliegenden Daten Tab. 4.1 erfüllt wird.

Abb. 5.36 ist zu entnehmen, dass unter Annahme eines Porenfüllgrads von 100 % und realistischen Startbedingungen (Aufheizen in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre zur Vermeidung einer Deaktivierung) bereits unterhalb einer äußeren H<sub>2</sub>-Flüssigphasenkonzentration von etwa 47 mol m<sup>-3</sup> ( $\cong 14 \text{ bar}_{H_2}$ ) mit einem drastischen Anstieg der effektiven Reaktionsrate aufgrund einer intrapartikulären Stofftransportlimitierung zu rechnen wäre.

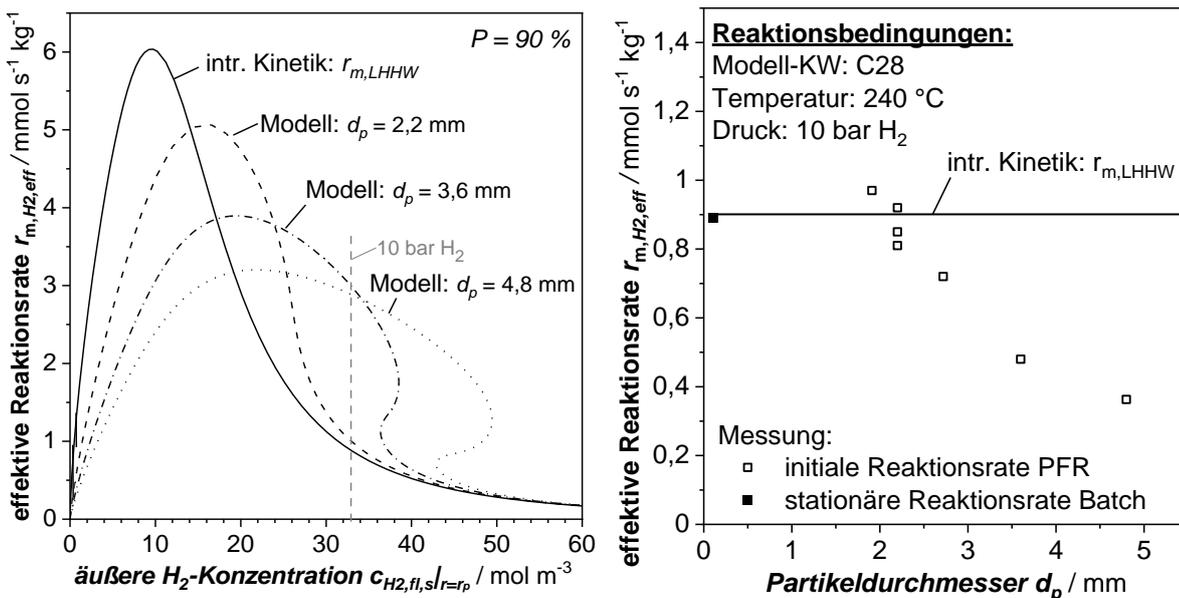


**Abb. 5.36:** Modellbasierte effektive H<sub>2</sub>-Verbrauchsrate bzw. CH<sub>4</sub>-Bildungsrate ohne Stofftransportlimitierung ( $r_{m,LHHW}$ ) und mit Stofftransportlimitierung bei unterschiedlichen Porenfüllgraden nach Gl. (5.24) (Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.35). Zusätzlich zum Vergleich die experimentell ermittelten effektiven Reaktionsraten (initial nach Reaktionsstart, Symbol:  $\Delta$ ) bei der Entleerung des mit modellwachsgefüllten Katalysatorbettes (Kapitel 5.3.1).

Dieses Verhalten konnte bei Entleerungsversuchen der Katalysatorschüttung jedoch nicht beobachtet werden (s. Abb. 5.36, Symbol:  $\Delta$ ). Hier folgen die initialen Methanbildungsrate bzw. H<sub>2</sub>-Verbrauchsrate der im Semi-Batchreaktor ermittelten, intrinsischen Reaktionsrate. Ursächlich hierfür ist vermutlich der niedrigere Porenfüllgrad. Bei der Katalysatorbefüllung im Rotationsverdampfer konnten im Mittel nur Porenfüllgrade von etwa

90 % realisiert werden. Darüber hinaus ist anzunehmen, dass schon während der Reaktoraufheizung ein gewisser Teil des Modellkohlenwasserstoffs ausgetragen wird, bevor die Reaktion einsetzt. Unter Berücksichtigung der oben erwähnten Random-Pore-Korrelation nach Pöhlmann ergeben sich für 90 % Porenfüllgrad ein 6,5-facher und für 80 % Porenfüllgrad ein 23-facher effektiver Diffusionskoeffizient im Vergleich zu einem vollständig gefüllten Porensystem. Entsprechend ist bei den gegebenen Reaktionsbedingungen im  $H_2$ -Partialdruckbereich (10 – 16 bar $H_2$ ) lediglich ein Porenfüllgrad von 90 % nötig, um einen Einfluss der Porendiffusion auf die effektive Reaktionsrate ausschließen zu können.

Die bisherigen Modellierungsergebnisse suggerieren, dass eine Stofftransportlimitierung durch Porendiffusion einen positiven Effekt auf die Methanbildungsrate und damit auf die Entleerungszeit der Katalysatorschüttung hat. Dies konnte bei Untersuchungen zur Entleerung einer Katalysatorschüttung im PFR mit unterschiedlichen Katalysatorpartikelgrößen nicht bestätigt werden; tatsächlich ist das Gegenteil der Fall. In Abb. 5.37 (links) sind die modellierten effektiven Reaktionsraten in Abhängigkeit der äußeren  $H_2$ -Flüssigphasenkonzentration für verschiedene Katalysatordurchmesser dargestellt.



**Abb. 5.37:** Links: Modellierte effektive Reaktionsrate in Abhängigkeit der äußeren  $H_2$ -Flüssigphasenkonzentration für verschiedene Partikeldurchmesser (Annahme:  $P = 90\ %$ , Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.35). Rechts: Experimentell ermittelte effektive Reaktionsraten im PFR (initiale Reaktionsrate) und im Batchreaktor (stationär).

Nach dem vorliegenden Modell würden größere Partikeldurchmesser aufgrund der Porendiffusion zu einem deutlichen Anstieg der effektiven Reaktionsrate bei 10 bar $H_2$  führen (hier ca. Verdreifachung bei 3,6 mm bzw. 4,8 mm Katalysatordurchmesser). Experimentell wurden allerdings niedrigere effektive Reaktionsraten bei der Verwendung größerer Katalysatorpartikel festgestellt (Abb. 5.37 links). Im Vergleich zur intrinsischen Rate beträgt die effektive Reaktionsrate bei der Verwendung von Katalysatorpartikel mit einem Durchmesser von 4,8 mm weniger als die Hälfte.

---

Grundsätzlich könnte die H<sub>2</sub>-Verarmung innerhalb des Partikels zur teilweisen Deaktivierung des Katalysators oder zumindest zur Bildung stark dehydrierter Oberflächenspezies führen, deren Reaktivität stark gesenkt ist. Ein Indiz dafür ist, dass beim Aufheizen des FBRs zunächst ein Überschwingverhalten in der Methanfreisetzung festgestellt werden konnte. Nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur wird auch bei größeren Katalysatorpartikeln zunächst die intrinsische Reaktionsrate kurzzeitig erreicht und fällt anschließend rasch ab (s. Anhang B.4). Die Aktivitätsabnahme bei der kinetischen Untersuchung im Bereich niedriger H<sub>2</sub>-Partialdrücken weist auch auf ein solches Verhalten hin, allerdings lief dieser Prozess dort deutlich langsamer ab.

Bond konnte während des Aufheizprozesses eine reversible Aktivitätsabnahme (Hystereseverhalten, s. Kapitel 2.2.3) feststellen, welche durch eine Temperaturerhöhung und anschließender -absenkung relativiert werden konnte. Aufgrund der bekannten Problematik wurde im Semi-Batchreaktor zunächst eine erhöhte Temperatur angefahren und anschließend sukzessive gesenkt. Dennoch konnte auch bei den zylindrischen Partikeln ( $d_p = 4,8$  mm) eine Aktivitätsabnahme beobachtet werden. Durch das Auftreten der partikelgrößenabhängigen Aktivitätsabnahme im Semi-Batchreaktor kann zudem eine Randgängigkeitsproblematik im FBR als Ursache ausgeschlossen werden.

Bei den Untersuchungen zum alternierenden Betrieb wurden ebenfalls zylindrische Vollpartikel ( $d_p = 4,8$  mm) in einer verdünnten Katalysatorschüttung verwendet. Interessanterweise konnte hier keine Aktivitätsabnahme beobachtet werden. Der Porenfüllgrad lag hier meist deutlich unter 100 % und die Hydrogenolyse wurde bei einer niedrigeren Temperatur von 230 °C durchgeführt. Bei den Versuchen mit vollständiger Füllung wurden zudem relativ milde Crackbedingungen (230 °C, 10 bar<sub>H<sub>2</sub></sub>) eingestellt.

Die Ursache für die Aktivitätsabnahme bei der Verwendung größerer Katalysatorpartikel konnte in dieser Arbeit somit nicht eindeutig geklärt werden. Aus den Untersuchungen zum alternierenden Betrieb, aber auch aus der Modellbetrachtung erscheint der Porenfüllgrad als eine wichtige Einflussgröße. Da auch im Sinne der Prozessintensivierung lange Füllzeiten mit hohen Porenfüllgraden einen negativen Einfluss haben, sollten diese grundsätzlich vermieden werden. Eine genaue Grenzwertangabe für den Porenfüllgrad ist nicht möglich, da das Auftreten einer intrapartikulären Stofftransportlimitierung auch stark von der Temperatur und der mittleren Kettenlänge der akkumulierten Kohlenwasserstoffe abhängt. Grundsätzlich wird empfohlen, die effektive Reaktionsrate in Abhängigkeit der äußeren H<sub>2</sub>-Konzentration entsprechend diesem Kapitel zu simulieren und den Grenzporfüllgrad so zu wählen, dass kein sprunghafter Anstieg der effektiven Reaktionsrate möglich ist. Entsprechend diesem Vorgehen wird bei der weiteren Modellierung zur Entleerung eines wachsgefüllten Katalysatorbetts eine Stofftransportlimitierung durch Porendiffusion vernachlässigt.

## 5.5 Simulation der Entleerung eines wachsgefüllten Katalysatorbetts durch Hydrogenolyse

Auf der Basis der Erkenntnisse zur Kinetik und zu den Selektivitäten der Hydrogenolyse sowie der Parameterstudie zur Entleerung von wachsgefüllter Katalysatorschüttungen wird nun das Modell zur Simulation des Entleerungsvorgangs vorgestellt und validiert.

### 5.5.1 Modellentwicklung

Eine Berechnung der Produktbildungsraten der Hydrogenolyse und der Abtransportkinetik der gebildeten Kohlenwasserstoffe ist nur möglich, wenn die initiale Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe im Porensystem gut bekannt ist. Zur vollständigen Beschreibung des alterierenden Prozesses muss somit ein korrespondierendes Füllungsmodell zur Beschreibung der Kohlenwasserstoffakkumulation in einem Katalysatorbett während der FTS vorausgesetzt werden. Dieses ist Gegenstand einer aktuellen Untersuchung am *Lehrstuhl für chemische Verfahrenstechnik der Universität Bayreuth* [143].

Die mathematische Beschreibung der Entleerungskinetik erfolgt über gekoppelte Differentialgleichungen (DGLen) unter der Annahme einer isothermen Reaktionsführung:

(1) Zum einen ist eine mathematische Beschreibung der zeitlichen Stoffmengenänderung der Kohlenwasserstoffe im Porensystem des Katalysators notwendig. Hierzu wird allgemein ein Kohlenwasserstoff mit der Kettenlänge  $i$  (= C-Zahl) im Porensystem eines differentiellen Katalysatorabschnittes  $dl$  innerhalb der Schüttung betrachtet:

$$\frac{dn_{Ci,fl}}{dt} = (r_{m,Ci,Produkt} - r_{m,Ci,Edukt} - r_{m,Ci,vap}) \cdot \rho_{schütt} \cdot A_{R,quer} \cdot dl \quad (5.25)$$

Die zeitliche Stoffmengenänderung eines Kohlenwasserstoffs mit der Kettenlänge  $i$  in den Poren setzt sich somit aus dessen Abbau  $r_{m,Ci,Edukt}$ , dessen Neubildung  $r_{m,Ci,Produkt}$  (durch den Abbau eines längerkettigen Kohlenwasserstoffs) und dessen Ab- bzw. gegebenenfalls auch Antransport in die bzw. aus der Gasphase  $r_{m,Ci,vap}$  zusammen.

(2) Der zweite benötigte Bilanzraum beschreibt die Änderung der Konzentration eines Kohlenwasserstoffs mit der Kettenlänge  $i$  in der Bulkphase des Gases in Abhängigkeit der Zeit innerhalb eines differentiellen Katalysatorabschnittes  $dl$ :

$$\frac{dc_{Ci,g}}{dt} = \frac{1}{\epsilon_{schütt}} \cdot \left( \frac{\dot{V}_R}{A_{R,quer}} \cdot \frac{dc_{Ci,g}}{dl} + r_{m,Ci,vap} \cdot \rho_{schütt} \right) \quad (5.26)$$

Diese DGL ist über den Term  $r_{m,Ci,vap}$  mit der Stoffmengenänderung der Kohlenwasserstoffe im Porensystem gekoppelt. Der Gasvolumenstrom  $\dot{V}_R$  kann als konstant angenommen werden. Die Schüttungsporosität  $\epsilon_{schütt}$  beträgt 0,38 und die Schüttdichte des Katalysators  $\rho_{schütt}$  ( $= [1 - \epsilon_{schütt}] \cdot \rho_{schein}$ ) ist  $905 \text{ kg}_{kat} \text{ m}^{-3}$ . Bei längeren Schüttungen ist noch die  $\text{H}_2$ -Konzentrationsänderung in der Gasphase zu berücksichtigen. Diese kann vereinfacht aus der Methanbildungsrate unter Vernachlässigung des  $\text{C}_{2+}$ -Produktbildungsmechanismus, also der Bildung von Spaltprodukten durch Hydrogenolyse, bei der größere Bruchstücke als Methan wie etwa Ethan, Propan etc. gebildet werden, berechnet werden:

$$\frac{dc_{\text{H}_2,g}}{dt} = \frac{1}{\epsilon_{schütt}} \cdot \left( \frac{\dot{V}_R}{A_{R,quer}} \cdot \frac{dc_{\text{H}_2,g}}{dl} - r_{m,\text{CH}_4} \cdot \rho_{schütt} \right) \quad (5.27)$$

## Anzahl der Differentialgleichungen

Die initiale maximale Kettenlänge  $i_{max}$  der im Porensystem vorhandenen Kohlenwasserstoffe ergibt die Anzahl der benötigten DGLs zur vollständigen Beschreibung des Entleerungsvorgangs. Beträgt die maximale Kettenlänge im Porensystem z.B. 28, werden für die Flüssigphase und die Gasphase jeweils 28 Differentialgleichungen benötigt. Zusätzlich muss für den  $H_2$ -Partialdruck respektive der  $H_2$ -Konzentration in der Gasphase eine weitere Differentialgleichung berücksichtigt werden. Die  $H_2$ -Flüssigphasenkonzentration wird hingegen im Gas-Flüssig-Gleichgewicht zur Gasphase angenommen. Damit ergeben sich für dieses Beispiel in Summe 57 benötigte Differentialgleichungen.

## Anfangsbedingungen

Für die Modellierung einer beispielsweise nur mit  $C_{28}$ -befüllten Katalysatorschüttung und einer homogenen Porenfüllgradverteilung gilt über die gesamte Schüttungs- bzw. Reaktionslänge  $l_R$  als Anfangsbedingung ( $t = 0$ ):

$$n_{0,C_{28},fl}(P) = \varepsilon_{kat} \cdot V_{P,kat} \cdot P \cdot \frac{\rho_{C_{28}}(T_R)}{M_{C_{28}}} \quad \text{für } 0 \leq l \leq l_R \quad (5.28)$$

Für die Bulkgasphase wird als Anfangsbedingung angenommen, dass sich zum Zeitpunkt  $t = 0$  über der gesamten Schüttungslänge  $l_R$  keine Kohlenwasserstoffe in der Gasphase befinden und die Wasserstoffkonzentration jener am Eingang entspricht:

$$c_{0,Ci,g} = 0 \text{ und } c_{0,H_2,g} = c_{H_2, \text{ein},g} \quad \text{für } 0 \leq l \leq l_R \quad (5.29)$$

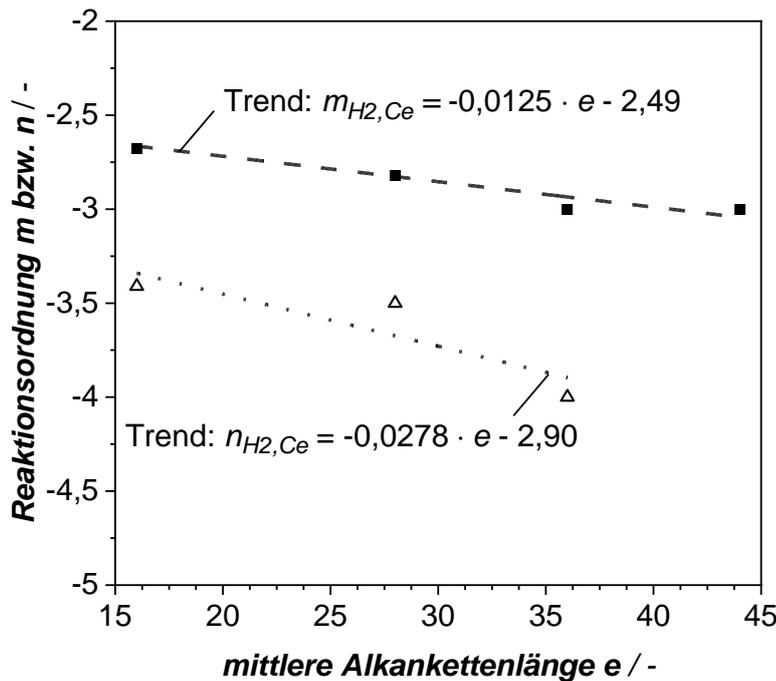
### 5.5.1.1 Berechnung der Methanbildungsrate

Die Methanbildung stellt bei der Bilanzierung eine Sondergröße dar. Bei der Betrachtung der Methanbildung wird eine Akkumulation von Methan in den Poren vernachlässigt und, da Methan auch nicht weiter gecrackt werden kann, wird angenommen, dass Methan direkt in die Gasphase übergeht ( $r_{m,C1,Produkt} = r_{m,C1,vap}$ ). Die effektive Methanbildung wird nur durch die konsekutive Demethylierung verursacht, welche über den LHHW-Ansatz berechnet werden kann ( $r_{m,C1,Produkt} = r_{m,CH_4,eff}$ ). Die Methanbildung ist dabei von dem in den Poren vorliegende Multikomponentensystem aus Kohlenwasserstoffen abhängig. Aus der errechneten Methanbildungsrate können dann alle weiteren Produktbildungs- und Eduktabbauraten  $r_{m,Ci,Produkt}$  und  $r_{m,Ci,Edukt}$  abgeleitet werden, welche sich aus der konsekutiven Demethylierung und aus dem  $C_{2+}$ -Mechanismus ergeben. Die Berechnung der Produktbildungs- und der Eduktabbauraten wird nachfolgend erläutert.

Die formalkinetische Berechnung der Methanbildungsrate  $r_{m,CH_4,LHHW}$  erfolgt in Anlehnung an Gl. (5.16) unter Berücksichtigung der mittleren Kohlenwasserstoffkonzentration  $\bar{c}_{KW,fl}$  und der mittleren Kettenlänge  $e$  der akkumulierten Kohlenwasserstoffe im Porensystem zur Berechnung der kettenlängenabhängigen Reaktionsordnungen  $m_{H_2,Ce}$  und  $n_{H_2,Ce}$ :

$$r_{m,CH_4,LHHW} = \frac{k_m(T) \cdot \bar{c}_{KW,fl} \cdot c_{H_2,fl}^{m_{H_2,Ce}}}{1 + K_1(T) \cdot \bar{c}_{KW,fl} \cdot c_{H_2,fl}^{n_{H_2,Ce}}} \quad (5.30)$$

Die Ermittlung der Reaktionsordnungen ( $m_{H_2,Ce}$  und  $n_{H_2,Ce}$ ) erfolgt über lineare Regression auf Basis der Versuchsergebnisse. Abb. 5.38 zeigt, dass die Ordnungen  $m_{H_2,Ce}$  und  $n_{H_2,Ce}$  nur recht schwach von der Kettenlänge abhängig sind. Die Annahme einer mittleren Kettenlänge und entsprechender Mittelwerte für die Ordnungen ( $m_{H_2,Ce}$  und  $n_{H_2,Ce}$ ) ist daher gerechtfertigt, um das ohnehin recht komplexe Modell der Entleerung eines wachsgefüllten Katalysatorbetts durch Hydrogenolyse nicht unnötig noch komplizierter zu gestalten.



**Abb. 5.38:** Empirische Korrelation der kettenlängenabhängigen Reaktionsordnungen  $m_{H_2,Ce}$  und  $n_{H_2,Ce}$  zur Ermittlung der Methanbildungsrate bei der Demethylierungsreaktion.

In einem  $H_2$ -Partialdruckbereich, in dem der Inhibierungsterm (Nenner Gl. (5.30)) zu vernachlässigen ist, kann die Methanfreisetzungsrates auf Basis der Versuchsergebnisse in einem mittleren Kettenlängenbereich von  $C_{16}$  bis  $C_{44}$  berechnet werden. Unterhalb dieses Partialdruckbereich ist eine Gültigkeit nur bis  $C_{36}$  gegeben. Durch die vereinfachte lineare Betrachtung muss insbesondere im unteren  $H_2$ -Partialdruckbereich mit einer Ungenauigkeit gerechnet werden, da die Reaktionsordnung eine äußerst sensitive Größe ist.

Für hohe  $H_2$ -Partialdrücke und geringe Reaktionstemperaturen gilt für Gl. (5.30) im Nenner  $1 + K_1 \cdot \bar{c}_{KW,fl} \cdot c_{H_2,fl}^n \approx 1$ , da  $n < 0$  ist (hier etwa -3,5, vgl. Abb. 5.38), und der kinetische Ansatz zur Beschreibung der Methanbildungsrate  $r_{m,CH_4,LHHW}$  vereinfacht sich wie folgt:

$$r_{m,CH_4,LHHW} = k_m(T) \cdot \bar{c}_{KW,fl} \cdot c_{H_2,fl}^{m_{H_2,Ce}} \quad (5.31)$$

Grundsätzlich sollte die Hydrogenolyse nur in dem Bereich durchgeführt werden, in dem Gl. (5.31) Gültigkeit besitzt, da ansonsten bei einer Verarmung an Wasserstoff mit einer eintretenden Verkokung oder zumindest mit einer Bildung stark dehydrierter Oberflächenspezies zu rechnen ist, welche die Reaktionsordnungen verändern können.

---

## Aktive Oberfläche in Abhängigkeit des Porenfüllgrades zur Berechnung der effektiven Methanbildungsrate

Der Bedeckungsgrad der aktiven Katalysatoroberfläche mit Kohlenwasserstoffen wurde entsprechend Rößler [128] bis zum Erreichen der Monolage mit einem Wert von 1 angenommen. Er stellte fest, dass die Monolagenbedeckung abhängig von der Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe und dem Porenfüllgrad  $P$  ist. Für Kettenlängen  $\geq 16$  ermittelte er für den in dieser Arbeit verwendeten Katalysator einen konstanten Monolagen-Porenfüllgrad von 25 %. Da nach den Extraktionsversuchen (Kap. 5.3.4) keine Kohlenwasserstoffe kleiner 14 in den Poren quantifiziert werden konnten, da diese durch Verdunstung sofort das Porensystem bzw. die Katalysatorpartikel verlassen, wurde folglich der Monolagen-Porenfüllgradgrenzwert von 25 % nach Rößler im Berechnungsmodell verwendet. Die aktive Katalysatoroberfläche  $A_{aktiv}$  wurde dementsprechend durch eine unstetige Abhängigkeit vom Porenfüllgrad  $P$  zur Berechnung der effektiven Methanbildungsrate im Modell berücksichtigt:

$$r_{m,CH_4,LHHW,eff} = r_{m,CH_4,LHHW} \quad \text{für } P > 0,25 \quad (5.32)$$

$$r_{m,CH_4,LHHW,eff} = A_{aktiv} \cdot r_{m,CH_4,LHHW} = \frac{P}{0,25} \cdot r_{m,CH_4,LHHW} \quad \text{für } P \leq 0,25 \quad (5.33)$$

Da die gesamten Abbau- und Bildungsraten auf der formalkinetischen Methanbildungsrate beruhen, muss nur diese in Bezug auf die aktive Oberfläche berücksichtigt werden. Ist der Porenfüllgrad  $P$  also z.B. nur noch 0,125, vermindert sich die Methanbildungsrate und auch die Rate der Hydrogenolyse insgesamt also um 50 %.

### 5.5.1.2 Berechnung der Eduktabbaurate aus der Demethylierungsreaktion und dem C<sub>2+</sub>-Mechanismus

In einem Multikomponentensystem aus Kohlenwasserstoffen werden die einzelnen Kohlenwasserstoffe sowohl durch die Demethylierung als auch durch den C<sub>2+</sub>-Mechanismus abgebaut. Bisher ist zwar nur die effektive (gesamte) Methanbildungsrate  $r_{m,CH_4,LHHW,eff}$  bekannt, aus dieser können aber die Eduktabbauraten der einzelnen Kohlenwasserstoffe aus der Demethylierung und auch durch den C<sub>2+</sub>-Mechanismus berechnet werden.

Für die Erläuterung dieses Sachverhaltes wird ein Kohlenwasserstoff im Multikomponentensystem mit der Kettenlänge  $i$  betrachtet. Dessen Gesamtabbaurate  $r_{m,Ci,Edukt}$  setzt sich zusammen aus der Abbaurate durch die konsekutive Demethylierung  $r_{m,Ci,Dem.,Abbau}$  und der Abbaurate durch den C<sub>2+</sub>Mechanismus  $r_{m,Ci,C2+,Abbau}$ .

#### Eduktabbaurate aus der Demethylierungsreaktion $r_{m,Ci,Dem.,Abbau}$

Die Eduktabbauraten durch Demethylierung  $r_{m,Ci,Dem.,Abbau}$  im Multikomponentensystem tragen in unterschiedlicher Ausprägung zur Methanbildung bei. Zum einen liegen sie in unterschiedlichen Konzentrationen bzw. Stoffmengenverhältnissen vor und zum anderen zeigte sich eine Beschleunigung der Methanfreisetzung hin zu kurzkettigen Eduktkohlenwasserstoffen. Für eine Berücksichtigung der kettenlängen- und konzentrationsabhängi-

gen Gewichtung wird die anteilige Methanbildungsrate  $r_{m,CH_4,C_i}$  bezogen auf einen Eduktkohlenwasserstoff mit der Kettenlänge  $i$  daher wie folgt berechnet:

$$r_{m,CH_4,C_i,LHHW} = \frac{x_i r_{m,CH_4,C_i,Reinstoff}}{\sum x_i r_{m,CH_4,C_i,Reinstoff}} r_{m,CH_4,LHHW,eff} \quad \text{für } 2 \leq i \leq C_{max} \quad (5.34)$$

Durch die Gewichtung der Methanbildungsraten der Reinstoffalkane  $r_{m,CH_4,C_i,Reinstoff}$  und deren Stoffmengenanteilen  $x_i$  in der Mischung wird die höchste Modellgenauigkeit erwartet. Allerdings müssten für die Anwendung von Gl. (5.34) die Reaktionsordnungen jedes Kohlenwasserstoffs (von 2 bis  $i_{max}$ ) im Multikomponentensystem bekannt sein, um deren Reinstoff-Methanbildungsrate berechnen zu können. Das betrachtete Kettenlängen-„Fenster“ in dieser Arbeit liegt jedoch nur im Bereich von C<sub>16</sub> bis C<sub>44</sub>.

Daher erfolgt bei der Modellentwicklung eine vereinfachte Betrachtung, bei der die anteilige Methanbildungsrate  $r_{m,CH_4,C_i,LHHW}$  eines Eduktkohlenwasserstoffs (Kettenlänge  $i$ ) nur aus seinem Stoffmengenanteil  $x_i$  und der bekannten effektiven Methanfreisetzungsrate  $r_{m,CH_4,LHHW,eff}$  der gesamten Kohlenwasserstoffmischung berechnet wird:

$$r_{m,CH_4,C_i,LHHW} = x_i \cdot r_{m,CH_4,LHHW,eff} \quad (5.35)$$

Durch diese Vereinfachung können auch Kohlenwasserstoffe außerhalb des parametrisierten Kettenlängenbereich enthalten sein, da nur die mittlere Kettenlänge relevant ist. Die berechnete anteilige Methanbildungsrate  $r_{m,CH_4,C_i,LHHW}$  eines Kohlenwasserstoffs der Kettenlänge  $i$  in der Alkanmischung nach Gl. (5.35) kann nun zur Ermittlung der Abbaurate dieses Kohlenwasserstoffs durch die Demethylierung  $r_{m,C_i,Dem.,Abbau}$  verwendet werden. Hierfür muss die Demethylierungswahrscheinlichkeit  $\omega$  bekannt sein. In Kapitel 5.2.1.2 konnte für die Demethylierungswahrscheinlichkeit  $\omega$  eine Abhängigkeit sowohl vom H<sub>2</sub>-Partialdruck als auch von der Temperatur ermittelt werden. Daher erfolgt die Berechnung von  $\omega$  zunächst über eine temperatur- und druckabhängige Näherungsformel (siehe Anhang B.2). Im Rahmen der Modellvalidierung konnte allerdings festgestellt werden, dass die Annahme einer konstanten Demethylierungswahrscheinlichkeit  $\omega$  von 0,7 zu einer zufriedenstellenden Modellgenauigkeit führt (Kapitel 5.5.2.1).

Zum besseren Verständnis der Berechnung der Abbaurate eines Kohlenwasserstoffs  $r_{m,C_i,Dem.,Abbau}$  über dessen Methanfreisetzungsrate  $r_{m,CH_4,C_i}$  bei der konsekutiven Demethylierung sollen zunächst nur die Bildungswahrscheinlichkeiten der höhermolekularen Spaltprodukte aus der Demethylierung betrachtet werden. Für einen allgemeinen  $s$ -fachen Demethylierungsschritt kann die Bildungswahrscheinlichkeit eines höhermolekularen Spaltprodukts analog zur Wachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  der FTS mit  $\omega^{(s-1)} \cdot (1 - \omega)$  angegeben werden (vgl. Abb. 2.4). Wird zum Beispiel durch konsekutive Demethylierung mit einer (konstanten) Demethylierungswahrscheinlichkeit von 0,7 Octacosan (C<sub>28</sub>) zu Pentacosan (C<sub>25</sub>) gecrackt, beträgt die Bildungswahrscheinlichkeit von Pentacosan 0,147 ( $= \omega^{(3-1)} \cdot [1 - \omega]$ ). Da in einem Multikomponentensystem allerdings nicht nur ein Eduktkohlenwasserstoff (wie im obigen Beispiel etwa nur C<sub>28</sub>) weiter abgebaut wird, ist es bei der Demethylierung zur Differenzierung notwendig, den Demethylierungsschritt  $s$  mit  $s = i - k$  über die Kettenlänge  $i$  des Eduktkohlenwasserstoffs (im Beispiel  $i = 28$ ) und der Kettenlänge  $k$  des Eduktkohlenwasserstoffs (hier  $k = 25$ ) auszudrücken.

Die Bildungswahrscheinlichkeiten können so u.a. eingesetzt werden, um das Verhältnis der Bildungsraten der Produktkohlenwasserstoffe  $r_{m,Ck,Ci,Dem.,Bildung}$  zur Abbaurrate des betrachteten Eduktkohlenwasserstoffs  $r_{m,Ci,Dem.,Abbau}$  zu beschreiben:

$$\frac{r_{m,Ck,Ci,Dem.,Bildung}}{r_{m,Ci,Dem.,Abbau}} = \omega^{(i-k-1)} \cdot (1 - \omega) \quad \text{für } 2 \leq k < i \quad (5.36)$$

Gl. (5.36) ist nur bis zu einer Produktkettenlänge  $k = 2$  gültig. Bei  $k = 1$  wird nur noch Methan gebildet und es kann keine weitere Demethylierung mehr stattfinden. Die Wahrscheinlichkeit, dass dieser Demethylierungsschritt erreicht wird, beträgt  $\omega^{(i-2)}$  (vgl. Abb. 2.4) und ist nur abhängig von der Kettenlänge  $i$  des Eduktkohlenwasserstoffs. Zudem muss berücksichtigt werden, dass es sich hierbei um eine vollständige Demethylierung eines Kohlenwasserstoffs mit der Kettenlänge  $i$  handelt. Somit werden auch  $i$  Methanmoleküle mit dieser Wahrscheinlichkeit gebildet. Für die Bildungsrate von Methan bei einer vollständigen Demethylierung eines Kohlenwasserstoffs mit der Kettenlänge  $i$  gilt somit:

$$\frac{r_{m,C_1,Ci,Dem.,Bildung(k=1)}}{r_{m,Ci,Dem.,Abbau}} = i \cdot \omega^{(i-2)} \quad \text{für } k = 1 \quad (5.37)$$

Gl. (5.37) beschreibt ausschließlich die Methanbildung für die normalerweise geringe Wahrscheinlichkeit einer vollständigen Demethylierung ( $k = 1$ ) eines Eduktkohlenwasserstoffs mit der Kettenlänge  $i$ . Tatsächlich wird aber auch in allen anderen Demethylierungsschritten Methan freigesetzt. Die Anzahl der dabei gebildeten Methanmoleküle entspricht dem Demethylierungsschritt  $s (= i - k)$ . Für die Demethylierung von Octacosan ( $C_{28}$ ) zu Pentacosan ( $C_{25}$ ) im obigen Beispiel bedeutet dies, dass mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,147 die dreifache Menge Methan im Vergleich zu Pentacosan gebildet wird. Dementsprechend muss Gleichung (5.36) mit  $(i - k)$ , also dem Demethylierungsschritt  $s$ , multipliziert werden um die Methanfreisetzungsrate  $r_{m,C_1,Ci,Dem.,Bildung(k)}$  für einen bestimmten Demethylierungsschritt eines Eduktkohlenwasserstoffs mit der Kettenlänge  $i$  zu erhalten:

$$\frac{r_{m,C_1,Ci,Dem.,Bildung(k)}}{r_{m,Ci,Dem.,Abbau}} = (i - k) \cdot \omega^{(i-k-1)} \cdot (1 - \omega) \quad \text{für } 2 \leq k < i \quad (5.38)$$

Mit Gl. (5.38) kann nun die jeweilige Methanbildung für die vorhandenen Demethylierungsschritte  $s (= i - k)$  oder anders ausgedrückt in Abhängigkeit der Kettenlänge des Produktkohlenwasserstoffs  $k$  für einen bestimmten Eduktkohlenwasserstoff mit der Kettenlänge  $i$  berechnet werden.

Um nun schließlich die Produktabbaurate  $r_{m,Ci,Dem.,Abbau}$  aus der bekannten, anteiligen Methanbildungsrate  $r_{m,CH_4,Ci,LHHW}$  bezüglich eines betrachteten Eduktkohlenwasserstoffs mit der Kettenlänge  $i$  (Gl. (5.35)) ableiten zu können, müssen die Methanfreisetzungsraten aller Demethylierungsschritte aus Gl. (5.38) und Gl. (5.37) addiert werden:

$$\frac{r_{m,CH_4,Ci,LHHW}}{r_{m,Ci,Dem.,Abbau}} = \frac{\sum r_{m,C_1,Ci,Dem.,Bildung(k)}}{r_{m,Ci,Dem.,Abbau}} = \sum_k \left( (i - k) \cdot \omega^{(i-k-1)} \cdot (1 - \omega) \right) + i \cdot \omega^{(i-2)} \quad (5.39)$$

für  $2 \leq k < i$

Aus der geometrischen Reihe in Gl. (5.39) wurde folgende einfachere Formel abgeleitet:

$$\frac{r_{m,CH_4,C_i,LHHW}}{r_{m,C_i,Dem.,Abbau}} = \frac{1-(i-1)\omega^{(i-2)}+(i-2)\omega^{(i-1)}}{1-\omega} + i\omega^{(i-2)} \quad (5.40)$$

Mit Gleichung (5.40) kann nun abschließend aus der bekannten Demethylierungswahrscheinlichkeit  $\omega$  und der anteiligen Methanbildungsrate  $r_{m,CH_4,C_i,LHHW}$  eines betrachteten Eduktkohlenwasserstoffs mit der Kettenlänge  $i$  (Gl. (5.35)) dessen gesuchte Abbaurate  $r_{m,C_i,Dem.,Abbau}$  durch die konsekutive Demethylierung berechnet werden.

### Eduktabbauraten aus dem C<sub>2+</sub>-Mechanismus

Neben der Demethylierung wurde in Kapitel 5.2.1.1 auch die direkte Bildung gasförmiger Produktkohlenwasserstoffe mit der Kettenlänge  $k$  im Bereich von 2 bis 13 durch einen C<sub>2+</sub>-Crackmechanismus ermittelt und es konnte festgestellt werden, dass sich die Produktbildungsrate dieser Spaltprodukte proportional zur Methanbildungsrate verhalten. Daher wurden diese Produktbildungsrate auf die Methanbildungsrate normiert. Nach der Normierung konnten keine weiteren systematischen Abhängigkeiten dieser spezifischen Produktverteilung von Temperatur, Druck oder Kettenlänge ermittelt werden. Da der C<sub>2+</sub>-Mechanismus durch das Cracken zu zwei Spaltprodukten mit verschiedenen Kettenlängen führt, muss zwischen diesen beiden Spaltprodukten unterschieden werden. Bei den messtechnisch ermittelten Spaltprodukten (siehe Kapitel 5.2.1.1) handelt es sich um die niedermolekularen Spaltprodukte im Bereich von C<sub>2</sub> bis C<sub>13</sub>, die beim Spalten der verwendeten Modellkohlenwasserstoffe (C<sub>28</sub> – C<sub>44</sub>) im Festbettreaktor gebildet werden (vgl. Abb. 5.39). Diese Spaltprodukte, die unmittelbar aus der Messung bestimmt wurden, werden nachfolgend als  $\alpha$ -Spaltprodukte bezeichnet. (Hinweis: Diese Bezeichnung hat nichts mit dem Mechanismus der sogenannten  $\alpha$ -Spaltung beim thermischen oder katalytischen Cracken zu tun.) Die spezifische Produktverteilung oder auch normierte Produktbildungsrate dieser  $\alpha$ -Spaltprodukte mit der Kettenlänge  $k$  aus dem C<sub>2+</sub>-Crackmechanismus werden gemäß Gl. (5.41) nachfolgend als  $\delta_{Ck,\alpha-C_{2+},spez}$  geführt.

$$\delta_{Ck,\alpha-C_{2+},spez} = \frac{r_{m,Ck,\alpha-C_{2+}}}{r_{m,CH_4,LHHW,eff}} = \frac{\dot{n}_{m,Ck,\alpha-C_{2+}}}{\dot{n}_{m,CH_4,LHHW,eff}} \quad (5.41)$$

Neben jedem  $\alpha$ -Spaltprodukt mit der Kettenlänge  $k$  existiert noch ein komplementäres  $\beta$ -Spaltprodukt, dessen Kettenlänge sich aus der Kettenlänge des Eduktkohlenwasserstoffs und der Kettenlänge des  $\alpha$ -Spaltproduktes ergibt (Hinweis: Auch hier hat die Benennung „ $\beta$ -Spaltprodukt“ keinen Zusammenhang zum Mechanismus der  $\beta$ -Spaltung beim thermischen oder katalytischen Cracken). Näheres zu diesem Produktbildungsmechanismus und zur Differenzierung der Produktkettenlängen kann dem nachfolgenden Kapitel entnommen werden.

Für die Berechnung der Abbaurate eines Eduktkohlenwasserstoffs mit der Kettenlänge  $i$  durch den C<sub>2+</sub>-Mechanismus ist es ausreichend, lediglich die Bildungsrate der  $\alpha$ -Spaltprodukte zu kennen. Denn die Summe dieser normierten Produktbildungsrate ergibt gemäß Gl. (5.42) bereits die normierte Eduktabbaurate aller Eduktkohlenwasserstoffe  $r_{m,C_{2+},Abbau,ges}$  in der Mischung durch den C<sub>2+</sub>-Mechanismus (vgl. Abb. 5.39).

$$r_{m,C_{2+},Abbau,ges} = r_{m,CH_4,LHHW,eff} \cdot \sum_{k=2}^{13} (\delta_{C_k,\alpha-C_{2+},spez}) \quad (5.42)$$

$$\text{mit } \sum_{k=2}^{13} \delta_{C_k,C_{2+},spez} = 0,059 \frac{\text{mol}_{C_{2+},Abbau,ges}}{\text{mol}_{CH_4}}$$

Es werden also zusätzlich zu Methan insgesamt je mol Methan rund 0,06 mol C<sub>2</sub>- bis C<sub>13</sub>-Kohlenwasserstoffe durch Cracken gebildet. So werden z.B. aus C<sub>28</sub> auch C<sub>26</sub> und C<sub>2</sub>, C<sub>25</sub> und C<sub>3</sub> etc. bis hin zu C<sub>15</sub> und C<sub>13</sub> gebildet. Dabei wird noch angenommen, dass nur Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge  $i \geq 15$  durch den C<sub>2+</sub>-Mechanismus gespalten werden (da diese durch Verdunstung die Partikel praktisch sofort verlassen). Für die Abbaurrate eines Eduktkohlenwasserstoffs mit der Kettenlänge  $i$  und dem Stoffmengenanteil  $x_{i,C_{15+}}$  in der spaltbaren C<sub>15+</sub>-Eduktkohlenwasserstofffraktion gilt dann:

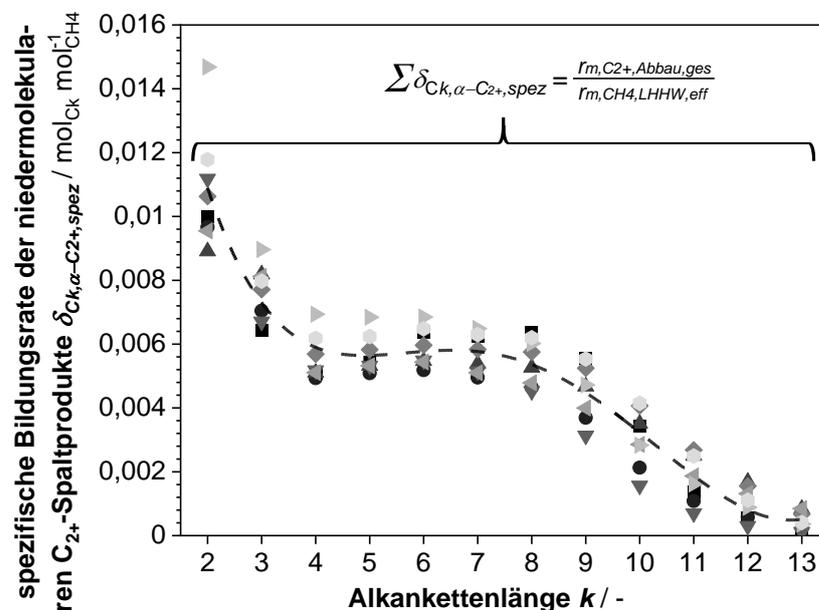
$$r_{m,C_i,C_{2+},Abbau} = x_{i,C_{15+}} \cdot r_{m,C_{2+},Abbau,ges} \quad \text{für } i \geq 15 \quad (5.43)$$

Aus Gl. (5.42) und Gl. (5.43) folgt schließlich für die Berechnung der Abbaurrate  $r_{m,C_i,C_{2+},Abbau}$  eines Eduktkohlenwasserstoffs mit der Kettenlänge  $i$  im Multikomponentensystem über die effektive Methanbildungsrate nachfolgende Gleichung:

$$r_{m,C_i,C_{2+},Abbau} = 0,059 \cdot x_{i,C_{15+}} \cdot r_{m,CH_4,LHHW,eff} \quad \text{für } i \geq 15 \quad (5.44)$$

Die für die Bilanzierung (Gl. (5.25)) benötigte gesamte Eduktabbaurrate  $r_{m,C_i,Edukt}$  eines Kohlenwasserstoffs mit der Kettenlänge  $i$  wird abschließend aus der Abbaurrate durch Demethylierung  $r_{m,C_i,Dem.,Abbau}$  (Gl. (5.40)) und der Abbaurrate  $r_{m,C_i,C_{2+},Abbau}$  durch den C<sub>2+</sub>-Mechanismus (Gl. (5.54)) berechnet:

$$r_{m,C_i,Edukt} = r_{m,C_i,Dem.,Abbau} + r_{m,C_i,C_{2+},Abbau} \quad (5.45)$$



**Abb. 5.39:** Spezifische Bildungsrate bzw. spezifische Produktverteilung der  $\alpha$ -Spaltprodukte mit der Kettenlänge  $k$  im Bereich C<sub>2</sub> bis C<sub>13</sub> des C<sub>2+</sub>-Crackmechanismus aus allen verfügbaren Versuchsdaten im Festbettreaktor (Kapitel 5.2.1.1). Die gestrichelte Linie verdeutlicht den allgemeinen Trend, der in der Modellierung verwendet wurde (vgl. Abb. 5.40).

### 5.5.1.3 Berechnung der Produktbildungsraten aus der Demethylierungsreaktion und dem C<sub>2+</sub>-Mechanismus

Bei der Hydrogenolyse können Produktkohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge  $i$  sowohl aus der Demethylierung als auch durch den C<sub>2+</sub>-Mechanismus aus längerkettigen Eduktkohlenwasserstoffen gebildet werden. Die längerkettigen Eduktkohlenwasserstoffe im Multikomponentensystem werde nachfolgend über ihre Kettenlänge  $n$  beschrieben.

#### Produktbildungsraten aus der Demethylierungsreaktion $r_{m,C_i, Dem., Bildung}$

Die gesamte Produktbildungsrate eines Kohlenwasserstoffs mit der Kettenlänge  $i$  bei der konsekutiven Demethylierung  $r_{m,C_i, Dem., Bildung}$  ergibt sich aus der Demethylierung noch längerkettiger Kohlenwasserstoffe, also mit einer Kettenlänge  $n > i$ :

$$r_{m,C_i, Dem., Bildung} = \sum_n r_{m,C_i, C_n, Dem., Bildung} \quad \text{mit } i < n \leq n_{max} \quad (5.46)$$

Bei der Herleitung der Eduktabbaurate der konsekutiven Demethylierung im vorangegangenen Kapitel wurde in Gl. (5.36) bereits der mathematische Zusammenhang zwischen der Eduktabbaurate und den Produktbildungsraten der höhermolekularen Demethylierungsprodukten (neben Methan) aufgezeigt. Für eine einheitliche Betrachtung eines zu bilanzierenden Kohlenwasserstoffs mit der Kettenlänge  $i$  in Gl. (5.25) beschreibt  $i$  nun allerdings die Kettenlänge des Produktkohlenwasserstoffs und  $n$  die Kettenlänge des Eduktkohlenwasserstoffs. Gl. (5.36) wurde entsprechend modifiziert:

$$\frac{r_{m,C_i, C_n, Dem., Bildung}}{r_{m,C_n, Dem., Abbau}} = \omega^{(n-i-1)} \cdot (1 - \omega) \quad \text{für } n > i \quad (5.47)$$

Für die Demethylierung folgt aus Gl. (5.46) und Gl. (5.47) die Gesamtbildungsrate eines Kohlenwasserstoffs mit der Kettenlänge  $i$  über die konsekutive Demethylierungswahrscheinlichkeit und die Eduktabbauraten der längerkettigen Kohlenwasserstoffe ( $n > i$ ):

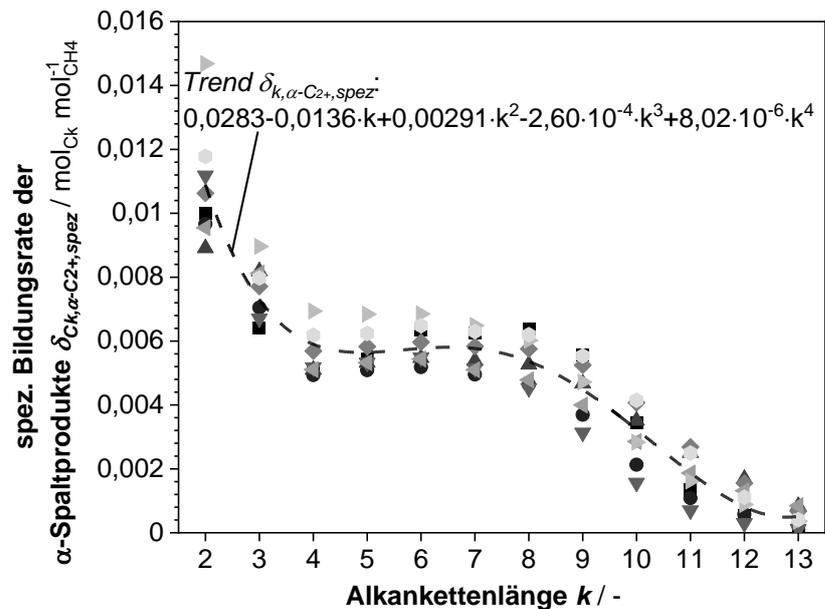
$$r_{m,C_i, Dem., Bildung} = \sum_n \left( r_{m,C_n, Dem., Abbau} \cdot \left( \omega^{(n-i-1)} \cdot (1 - \omega) \right) \right) \quad \text{mit } i < n \leq n_{max} \quad (5.48)$$

Die Berechnung der benötigten Eduktabbaurate längerkettiger Kohlenwasserstoffe mit der Kettenlänge  $n$  (mit  $i < n \leq n_{max}$ ) erfolgt analog zur Beschreibung der Eduktabbaurate des im vorangegangenen Kapitel betrachteten Kohlenwasserstoffs mit der Kettenlänge  $i$ .

#### Produktbildungsraten aus dem C<sub>2+</sub>-Mechanismus

Im vorangegangenen Kapitel wurden bereits die experimentell ermittelte spezifische Produktverteilung bzw. die spezifischen Bildungsraten  $\delta_{Ck, \alpha-C2+, spez}$  der  $\alpha$ -Spaltprodukte des C<sub>2+</sub>-Mechanismus vorgestellt, welche auf die effektive Methanbildungsrate nach dem LHHW-Ansatz normiert wurden (siehe Abb. 5.40).

Die Daten basieren auf den C<sub>2+</sub>-Produktverteilungen der Hydrogenolyseversuche im Festbettreaktor (FBR) mit den Modellsubstanzen C<sub>28</sub>, C<sub>36</sub> und C<sub>44</sub> bei verschiedenen Temperaturen und H<sub>2</sub>-Partialdrücken. Die spezifische Produktverteilung dieser niedermolekularen Spaltprodukte wurde lediglich in einem C-Zahl-Bereich von C<sub>2</sub> bis C<sub>13</sub> experimentell nachgewiesen. Zur Berechnung der spezifischen Bildungsraten wurde die Produktverteilung durch die in Abb. 5.40 angegebene Funktion angenähert.



**Abb. 5.40:** Regression zur Ermittlung der  $\alpha$ -Spaltprodukte des  $C_{2+}$ -Crackmechanismus im Bereich  $C_2$  bis  $C_{13}$  aus allen verfügbaren Versuchsdaten im FBR (Kapitel 5.2.1.1).

Neben den genannten, experimentell ermittelten Spaltprodukten müssen noch komplementäre Spaltprodukte entstehen, deren Kettenlängen  $(n - k)$  abhängig von den Kettenlängen  $n$  der Eduktkohlenwasserstoffe und den Kettenlängen der  $\alpha$ -Spaltprodukte sind. Diese komplementären Spaltprodukte des  $C_{2+}$ -Mechanismus werden nachfolgend als  $\beta$ -Spaltprodukte bezeichnet.

Wie bereits in Kapitel 5.5.1.2 erläutert, wird postuliert, dass nur Eduktkohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge  $n \geq 15$  durch den  $C_{2+}$ -Mechanismus gespalten werden. Soll nun die gesamte Bildungsrate eines Produktkohlenwasserstoffs mit der Kettenlänge  $i$  bezüglich des  $C_{2+}$ -Mechanismus berechnet werden, müssen die Bildungsraten der  $\alpha$ -Spaltprodukte  $r_{m,Ci,\alpha-C2+,Bildung}$  (für die gilt:  $i = k$ ) und auch der  $\beta$ -Spaltprodukte  $r_{m,Ci,\beta-C2+,Bildung}$  (für die gilt:  $i = n - k$ ) berücksichtigt werden. Die Bildungsrate des  $\alpha$ -Spaltprodukts  $r_{m,Ci,\alpha-C2+,Bildung}$  kann direkt über die spezifische Bildungsrate  $\delta_{Ck,\alpha-C2+,Bildung}$  berechnet werden und ist nur dann vorhanden, wenn der zu bilanzierende Kohlenwasserstoff mit der Kettenlänge  $i$  im Kettenlängenbereich von 2 bis 13 liegt ( $i = k$ ):

$$r_{m,Ci,\alpha-C2+,Bildung} = \delta_{k,\alpha-C2+,spez} \cdot r_{m,CH4,LHHW,eff} \quad (5.49)$$

für  $i = k$  und  $2 \leq k \leq 13$

Eine direkte Berechnung der Bildungsrate des  $\alpha$ -Spaltprodukts  $r_{m,Ci,\alpha-C2+,Bildung}$  nach Gl. (5.49) ist ohne Berücksichtigung des Multikomponentensystems möglich, da die Bildungsrate unabhängig von der Kettenlänge der Eduktkohlenwasserstoffe ist. Bei der Bildungsrate des  $\beta$ -Spaltprodukts müssen hingegen die vorhandenen Eduktkohlenwasserstoffe und deren Stoffmengenanteil im Multikomponentensystem berücksichtigt werden. Soll zum Beispiel die  $\beta$ -Spaltprodukt-Bildungsrate des Kohlenwasserstoff  $C_{20}$  in einer binären Alkanmischung aus  $C_{28}$  ( $x_{C28} = 0,2$ ) und  $C_{22}$  ( $x_{C22} = 0,8$ ) berechnet werden, muss

sowohl die Abspaltung einer Octylgruppe ( $k = 8$ ) von  $C_{28}$  ( $n = 28$ ) als auch die Abspaltung einer Ethylgruppe ( $k = 2$ ) von  $C_{22}$  ( $n = 22$ ) berücksichtigt und deren jeweilige Bildungsrate über die Stoffmengenanteile  $x_{C_{28},C_{15+}}$  bzw.  $x_{C_{20},C_{15+}}$  des jeweiligen Eduktkohlenwasserstoffs in der  $C_{15+}$ -Fraktion gewichtet und anschließend addiert werden. Für die  $\beta$ -Spaltprodukt-Bildungsrate  $r_{m,C_i,\beta-C_{2+},Bildung}$  eines Kohlenwasserstoffs mit der Kettenlänge  $i$  gilt:

$$r_{m,C_i,\beta-C_{2+},Bildung} = r_{m,CH_4,LHHW,eff} \cdot \sum_n (\delta_{n-k,C_{2+},spez} \cdot x_{C_n,C_{15+}}) \quad (5.50)$$

mit  $15 \leq n \leq n_{max}$  und für  $i = n - k$

Die gesamte Bildungsrate eines Kohlenwasserstoffs mit der Kettenlänge  $i$  aus dem  $C_{2+}$ -Mechanismus kann anschließend durch Addition der Bildungsrate des  $\alpha$ -Spaltprodukts (Gl.(5.49)) mit der Kettenlänge  $i (= k)$  und des  $\beta$ -Spaltprodukts (Gl.(5.50)) mit der Kettenlänge  $i (= n - k)$  berechnet werden:

$$r_{m,C_i,C_{2+},Bildung} = r_{m,C_i,\alpha-C_{2+},Bildung} + r_{m,C_i,\beta-C_{2+},Bildung} \quad (5.51)$$

Abschließend kann die für die Bilanzierung benötigte Produktbildungsrate  $r_{m,C_i,Produkt}$  eines Kohlenwasserstoffs mit der Kettenlänge  $i$  (Gl. (5.25)) additiv aus der Produktbildungsrate der Demethylierung  $r_{m,C_i,Dem.,Bildung}$  (Gl. (5.48)) und der Produktbildungsrate  $r_{m,C_i,C_{2+},Bildung}$  (Gl. (5.51)) berechnet werden:

$$r_{m,C_i,Produkt} = r_{m,C_i,LHHW,Bildung} + r_{m,C_i,C_{2+},Bildung} \quad (5.52)$$

Zur besseren Nachvollziehbarkeit hinsichtlich der Berechnung der Eduktabbauraten und der Produktbildungsraten ist in Anhang C.2.3 ein Berechnungsbeispiel gegeben.

#### 5.5.1.4 Ab- und Antransport der Kohlenwasserstoffe

Zur Beschreibung des Abtransports der Kohlenwasserstoffe aus dem Katalysatorpartikel wird angenommen, dass innerhalb der Poren das Gas- und das Flüssigvolumen im Gas-Flüssiggleichgewicht (VLE) stehen und der Abtransport allein durch den äußeren Stofftransport bestimmt wird.

Der Abtransport eines Kohlenwasserstoffs mit der Kettenlänge  $i$  aus einem Partikel wurde hierfür nach dem Filmmodell über dessen Stoffübergangskoeffizient  $\beta_i$ , der spezifischen, äußeren Katalysatoroberfläche  $A_{m,spez}$  sowie dem Konzentrationsgradienten zwischen der Bulkphasenkonzentration  $c_{i,bulk}$  und der Gasphasenkonzentration an der Partikeloberfläche  $c_{i,s}$  (= Konzentration im Partikel) berechnet [13]. Mit dem idealen Gasgesetz kann der Verdunstungsterm auch über die Partialdrücke beschrieben werden:

$$r_{m,C_i,vap} = \beta_i \cdot A_{m,spez} \cdot (c_{i,s} - c_{i,bulk}) = \frac{\beta_i}{RT} \cdot A_{m,spez} \cdot (p_{i,s} - p_{i,bulk}) \quad (5.53)$$

Mit Gl. (5.53) wird auch ein möglicher Antransport eines Kohlenwasserstoffs in das Porensystem berücksichtigt. Dies kann der Fall sein, wenn im vorgelagerten Bereich der Katalysatorschüttung ein Kohlenwasserstoff in der Mischung einen höheren Dampfdruck als im nachfolgenden Bereich der Schüttung aufweist.

Die Ermittlung des Partialdrucks der flüssigen Kohlenwasserstoffe in den Poren erfolgte für reale Mischungen. Der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_{i,j}$  bzw. der Henry-Flüchtigkeitskoeffizient ( $H_i^{xp} = \gamma_{i,j} \cdot p_{i,satt,rein}$ ) wurde hierzu über die SRK-Zustandsgleichung in *Chemcad* (Firma *Chemstation*) abgeschätzt und auf die mittlere Kettenlänge der Mischung bezogen (siehe Anhang D). Zum einen konnten dadurch Unstetigkeiten vermieden werden, welche bei der Verwendung von Raoult und Henry auftreten würden. Zum anderen ist bei asymmetrischen Alkanmischungen mit stark unterschiedlichen Alkankettenlängen, z.B. eine binäre Mischung von C<sub>6</sub> und C<sub>50</sub>, eine Abweichung vom Idealverhalten bekannt [134, 144].

Für die Partialdruckberechnung wurde auch die Dampfdruckverminderung durch Porenkondensation berücksichtigt. Hierzu wurde nach dem Modell von Rößler der temperatur- und kettenlängenabhängige Relativpartialdruck  $\Phi_i$  ermittelt (vgl. Kap. 2.3.1, [126 - 128]):

$$p_{i,S} = \Phi_i \cdot x_i \cdot \gamma_{i,j} \cdot p_{i,satt,rein} \quad (5.54)$$

Bei Katalysatorschüttungen gilt für den Stoffübergangskoeffizient  $\beta_i$  in Abhängigkeit der Kettenlänge  $i$  des betrachteten Kohlenwasserstoffs folgender Zusammenhang [13]:

$$\beta_i = Sh_{schütt} \cdot \frac{D_{g,Ci}}{d_{kat}} \quad (5.55)$$

Der Diffusionskoeffizient der einzelnen Kohlenwasserstoffe in der Gasphase wurde dabei zunächst nach Fuller für binäre Gasmischungen [142, 145] und anschließend nach Wilke [146] für Multikomponentensysteme errechnet.

Für die Sherwood-Zahl  $Sh_{schütt}$  gilt bei Schüttungen aus kugelförmigen Partikel [13]:

$$Sh_{schütt} = (1 + 1,5 \cdot (1 - \varepsilon_{schütt})) \cdot Sh_{kugel} \quad (5.56)$$

Für die Sherwood-Zahl eines kugelförmigen Einzelpartikels  $Sh_{kugel}$  gilt für  $Re_p < 50$  [13]:

$$Sh_{kugel} = 2 + 0,664 \cdot Re_{p,schütt}^{0,5} \cdot Sc^{1/3} \quad (5.57)$$

Für die Reynoldszahl der Schüttung gilt:

$$Re_{p,schütt} = \frac{u \cdot d_p}{\varepsilon \cdot \nu_g} \quad (5.58)$$

Die Schmidt-Zahl  $Sc$  ist wie folgt definiert:

$$Sc = \frac{\nu_g}{D_{g,e}} \quad (5.59)$$

Der hier verwendete Diffusionskoeffizienten  $D_{g,e}$  wurde in Abhängigkeit der mittleren Kettenlänge  $e$  der abzutransportierenden Kohlenwasserstoffe nach Fuller [142] und Wilke [146] in der H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Atmosphäre ermittelt.

Die kinematische Viskosität der Gasmischung  $\nu_g$  unter Reaktionsbedingungen kann über tabellierte Werte der Einzelkomponenten  $\nu_{0,i}$  und deren Gasphasenanteile  $y_i (= p_i \cdot p_{ges}^{-1})$  wie folgt berechnet werden [13]:

$$\nu_g = \left( \frac{T}{273,15} \right)^{1,75} \frac{p_0}{p_{ges}} \sum_i y_i \nu_{0,i} \quad (5.60)$$

## 5.5.2 Simulationsergebnisse

Gemäß der im Kapitel 5.5.1 erläuterten Berechnungsgrundlagen erfolgte die Modellierung der Entleerung eines wachsgefüllten Katalysatorbettes mithilfe von Matlab R2020a (*Mathworks Inc.*). Bei dem Gleichungssystem handelt es sich um gekoppelte partielle Differentialgleichungen (orts- und zeitabhängig) zur Beschreibung der Flüssigphasen- und Gasphasenkomponenten, deren Anzahl durch den intrapartikulären Kohlenwasserstoff mit der maximalen Kettenlänge  $i_{max}$  vorgegeben wird. Für beide Phasen ergeben sich unter zusätzlicher Berücksichtigung der Wasserstoffkonzentration somit  $2 \cdot i_{max} + 1$  partielle Differentialgleichungen. Ist beispielsweise Tetracontan ( $C_{40}H_{82}$ ) der längste Kohlenwasserstoff in den wachsgefüllten Poren, besteht das Gleichungssystem aus insgesamt 81 ( $= 2 \cdot 40 + 1$ ) gekoppelten partiellen Differentialgleichungen. Die Kopplung der Gleichungen liegt darin, dass sowohl der Abtransport der Kohlenwasserstoffe, die Methanbildungsrate als auch die Wasserstofflöslichkeit von der mittleren Alkankettenlänge abhängig ist. Auf eine Wärmebilanzierung wird aufgrund des bereits komplexen Gleichungssystems verzichtet und die Reaktionstemperatur als konstant angenommen.

Für die Lösung gekoppelter Differentialgleichungen bietet Matlab verschiedene Methoden: (1) Diskretisierung der ersten Dimension und Verwendung eines ODE-Solvers für die zweite Dimension oder (2) die Verwendung des PDEPE-Solvers.

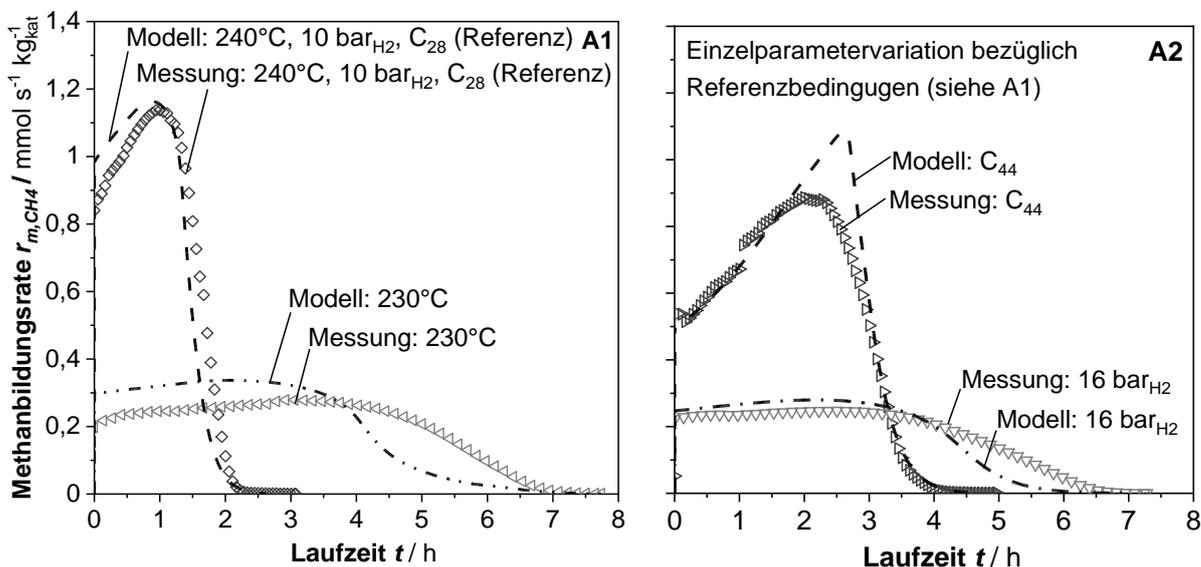
Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die Berechnung anhand der ersten Methode durch Diskretisierung der Ortsdimension (Schüttungslänge) und Lösung der Zeitdimension durch den ODE15s Solver. Der Einsatz des PDEPE-Solvers stellt zwar die elegantere Lösung dar, ist aufgrund seines Blackbox-Charakters allerdings nicht zielführend, da für die Modellierung wertvolle Informationen, wie z.B. der Porenfüllgrad oder die mittlere Alkankettenlänge, nicht ausgegeben werden konnten.

### 5.5.2.1 Validierung und Optimierung des Entleerungsmodells

Die Validierung des Modellansatzes erfolgte durch Vergleich der simulierten und experimentell (Kapitel 5.3) ermittelten Methanfreisetzungsraten während des Entleerungsvorganges und der kumulierten Produktzusammensetzung am Reaktorausgang nach der vollständigen Entleerung durch Hydrogenolyse. Ein Vergleich der Methanbildungsraten ist für ausgewählte Versuchsbedingungen in Abb. 5.41 dargestellt. Die korrespondierenden Produktverteilungen können Abb. 5.42 entnommen werden. Ausgehend vom Referenzversuch (240 °C, 10 bar<sub>H<sub>2</sub></sub>, 16 bar<sub>ges</sub>, Alkan: C<sub>28</sub>, 16 l h<sup>-1</sup> STP) ist jeweils ein weiterer Datensatz aus den Parametervariationen (Reaktionstemperatur, initiale Alkankettenlänge und H<sub>2</sub>-Partialdruck) gegeben. Wenngleich das Modell insgesamt die Versuchsergebnisse recht gut wiedergibt, zeigen sich z. T. noch Abweichungen zwischen der Modellierung und den experimentellen Ergebnissen:

Die initiale modellierte Methanbildungsrate bei der Referenzmessung als auch bei einer Reaktionstemperatur von 230 °C ist im Vergleich zu den experimentellen Werten leicht erhöht und fällt früher ab (A1 in Abb. 5.41). Der frühe Abfall der Methanbildungsrate kann unter anderem durch die erhöhte initiale Methanbildungsrate erklärt werden, da die vollständige Entleerung hierdurch früher eintritt. Allerdings ist die Produktverteilung hierbei

nicht konsistent, da unter diesen Umständen die Produktverteilung verstärkt in den niedrigeren C-Bereich verschoben werden müsste, was für beide Reaktionsbedingungen nicht beobachtet wurde (B1 und B4 in Abb. 5.42).

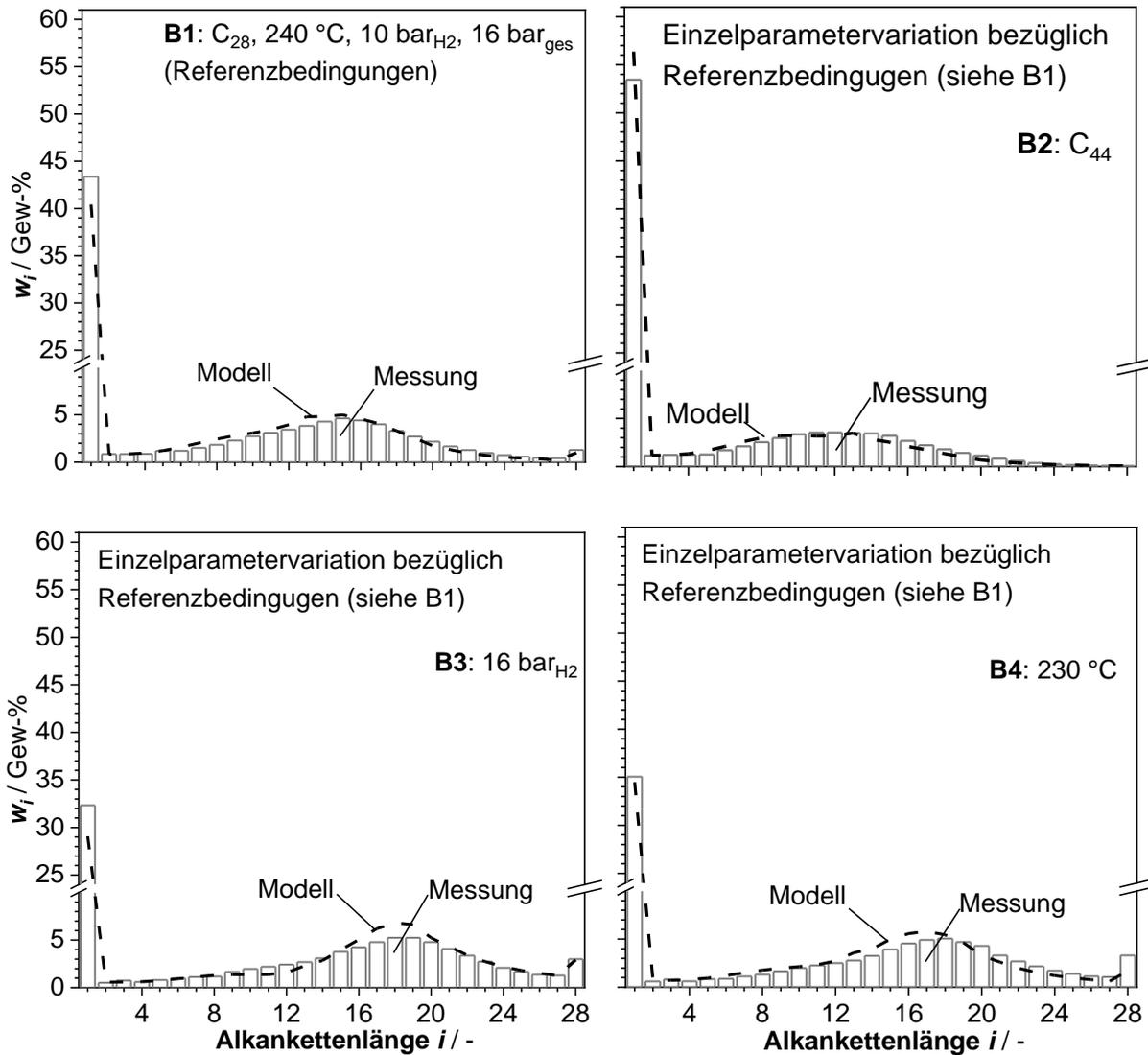


**Abb. 5.41:** Validierung der Modellierungsergebnisse entsprechend Kapitel 5.5.1 zur Entleerung eines mit Modellwachs gefüllten Katalysatorbettes durch Hydrogenolyse: Vergleich der Methanbildung und Entleerungszeit für (A1) Referenzbedingungen und variierte Reaktionstemperatur 230 °C sowie (A2) variiertes Modellkohlenwasserstoff C<sub>44</sub> und Variation des H<sub>2</sub>-Partialdrucks 16 bar<sub>H2</sub>. Einzelparametervariation bezüglich der Referenzbedingungen. Modellierte Reaktionsbedingungen im Referenzpunkt:  $T = 240$  °C (isotherm),  $p_{\text{ges}} = 16$  bar,  $p_{\text{H}_2} = 10$  bar,  $m_{\text{Kat}} = 5$  g,  $V_{\text{STP}} = 16$  l h<sup>-1</sup>,  $P_0 = 90$  %, Modell-KW: C<sub>28</sub>. Versuchsergebnisse entsprechend Kapitel 5.3.1 bis 5.3.3.

Noch deutlicher zeigt sich dies bei dem Vergleich der Verläufe bei 16 bar<sub>H2</sub>. Obwohl die modellierte initiale Methanbildungsrate mit dem experimentellen Wert übereinstimmt, tritt der Abfall der Rate deutlich früher ein (A2 in Abb. 5.41). Hier zeigt sich zusätzlich eine Überschätzung des modellierten Produktanteils im mittleren C-Bereich (B3 in Abb. 5.42).

Bei der Modellierung längerer Kohlenwasserstoffe (A2 in Abb. 5.41) kann hingegen ein anderer Effekt festgestellt werden: Die initiale Methanbildungsrate und das Erreichen der vollständigen Entleerung, welche durch den Abfall der Methanbildungsrate indirekt signalisiert wird, sowie die kumulierte Produktverteilung (B2 in Abb. 5.42) können durch das Modell relativ genau abgebildet werden. Allerdings wird in der Modellbeschreibung eine deutlich höherer maximale Methanbildungsrate erreicht.

Die verwendeten Parameter im Simulationsmodell basieren primär auf den Batchreaktorversuchen. Die hier beschriebenen Entleerungsversuche wurden aber im PFR durchgeführt. Neben den offensichtlichen Unterschieden in der Prozessführung können auch Unterschiede in den anlagenspezifischen Messsystemen nicht ausgeschlossen werden. Eine Optimierung der primär im Batchreaktor ermittelten Modellparameter auf die experimentellen Entleerungsversuche im Festbettreaktor ist daher äußerst anspruchsvoll, da zudem die verschiedenen Anpassungsgrößen noch teilweise wechselwirken.



**Abb. 5.42:** Validierung der Modellierungsergebnisse entsprechend Kapitel 5.5.1 zur Entleerung eines mit Modellwachs gefüllten Katalysatorbettes durch Hydrogenolyse: Vergleich der modellierten und experimentell ermittelten Produktverteilungen. Ausgehend vom Referenzpunkt (B1) erfolgte jeweils eine Variation des Modell-KWs  $C_{44}$  (B2),  $\text{H}_2$ -Partialdrucks  $p_{\text{H}_2} = 16\text{ bar}$  (B3) und der Temperatur  $T = 230\text{ }^\circ\text{C}$  (B4). Detaillierte Reaktions- und Modellbedingungen in Abb. 5.41.

Für eine Modelloptimierung kommen folgende Faktoren in Frage:

- Abtransport der Kohlenwasserstoffe (Relativpartialdruck  $\Phi$ , Dampfdruckberechnung im pseudo-binären System über die SRK-Zustandsgleichung),
- reaktionskinetische Parameter (Häufigkeitsfaktor  $k_{m,0}$ , Aktivierungsenergie  $E_A$ ),
- aktive Katalysatoroberfläche  $S_{\text{akt}}$  (Monolagen-Porenfüllgrads, Shrinking-Core Modell),
- Crackwahrscheinlichkeit  $\omega$  und der
- $C_{2+}$ -Mechanismus.

Zur Minimierung der Freiheitsgrade bei der Erhöhung der Modellgenauigkeit wurden lediglich die in dieser Arbeit ermittelten Modellparameter angepasst. Daher wurde der Modellbaustein zur Beschreibung des Abtransports der Kohlenwasserstoffe über den Relativpartialdruck  $\Phi$  nach Rößler [128] und die Dampfdruckberechnung nach der SRK-Zustandsgleichung bei der Optimierung nicht berücksichtigt. Zur Sensitivitätsabschätzung erfolgte jeweils eine Sensitivitätsanalyse für die aktive Katalysatoroberfläche  $S_{akt}$ , die Crackwahrscheinlichkeit  $\omega$  und den  $C_{2+}$ -Mechanismus (Details siehe Anhang C.2.1).

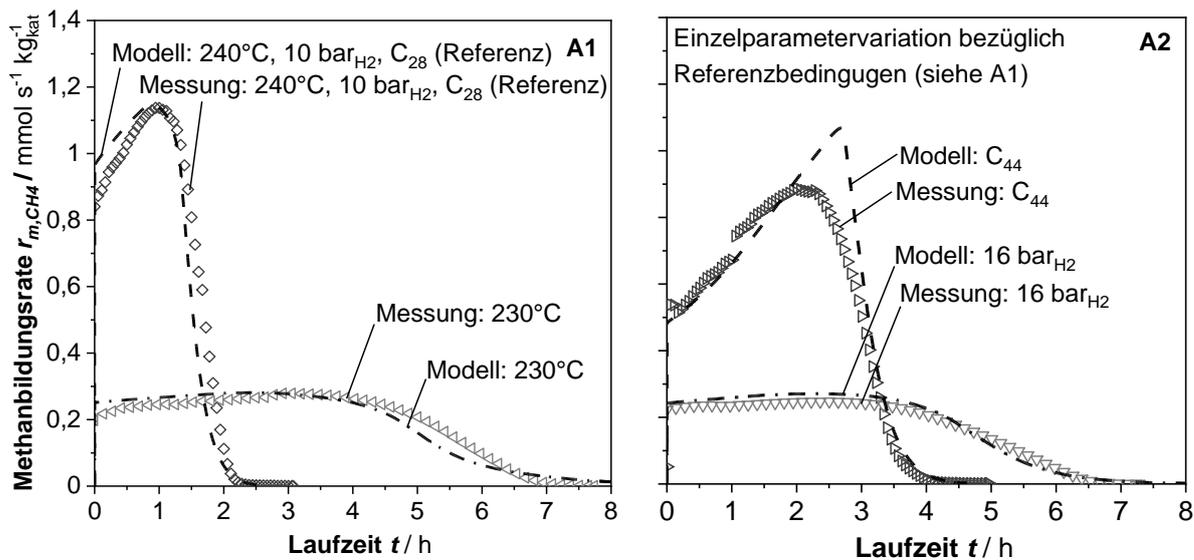
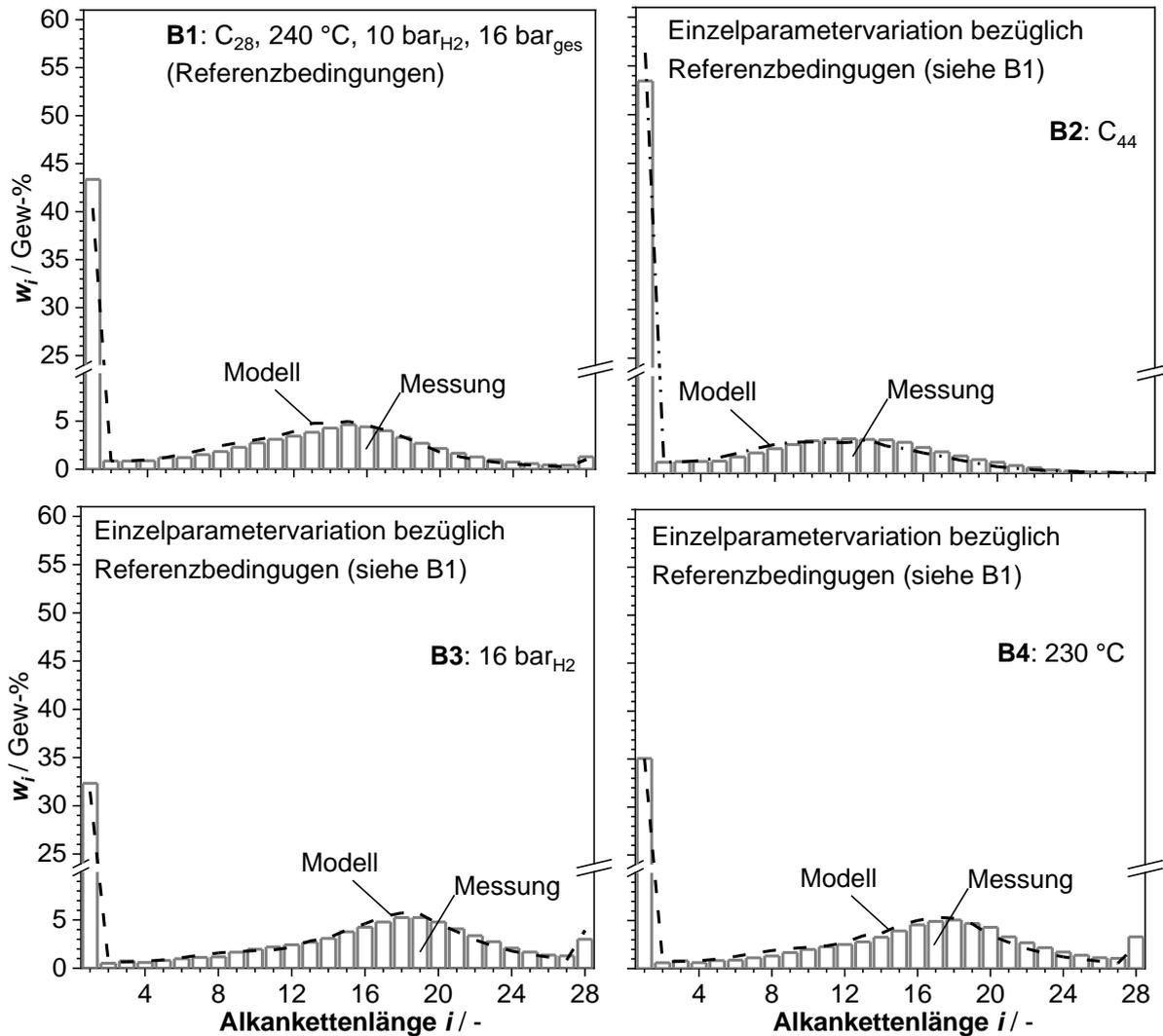


Abb. 5.43: Validierung der Modellierungsergebnisse zur Methanbildung bei der Entleerung eines mit Modellkohlenwasserstoffen gefüllten Katalysatorbettes durch Hydrogenolyse basierend auf den Modellannahmen gemäß Abb. 5.41, allerdings mit optimierten Parametern:  $\omega = 0,7$  (konstant),  $k_{m,0} = 3,42 \cdot 10^{27} \text{ mol}^{-m} \text{ m}^{3(1+m)} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1}$  und  $E_A = 290 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Ein insgesamt besseres Modellierungsergebnis konnte durch die Annahme einer temperatur- und druckunabhängigen Crackwahrscheinlichkeit  $\omega = 0,7$  sowie einer Anpassung der kinetischen Parameter  $k_{m,0} = 3,42 \cdot 10^{27} \text{ mol}^{-m} \text{ m}^{3(1+m)} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1}$  und  $E_A = 290 \text{ kJ mol}^{-1}$  erreicht werden. (Die ursprünglichen Werte lagen bei  $k_{m,0} = 2,16 \cdot 10^{24} \text{ mol}^{-m} \text{ m}^{3(1+m)} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1}$  und  $E_A = 259 \text{ kJ mol}^{-1}$ , vgl. Abb. 5.18; die Absolutwerte von  $k_m$  sind dann bei den neuen, angepassten Werten von  $k_{m,0}$  und  $E_A$  bei 240 °C praktisch identisch und bei 230 °C 15 % geringer.) Ein Vergleich mit den bereits in Abb. 5.41 verwendeten Bedingungen ist für die angepassten Parameter in Abb. 5.43 (Methanbildung) und Abb. 5.44 (Produktverteilungen) dargestellt (Details im Anhang C.2.2).

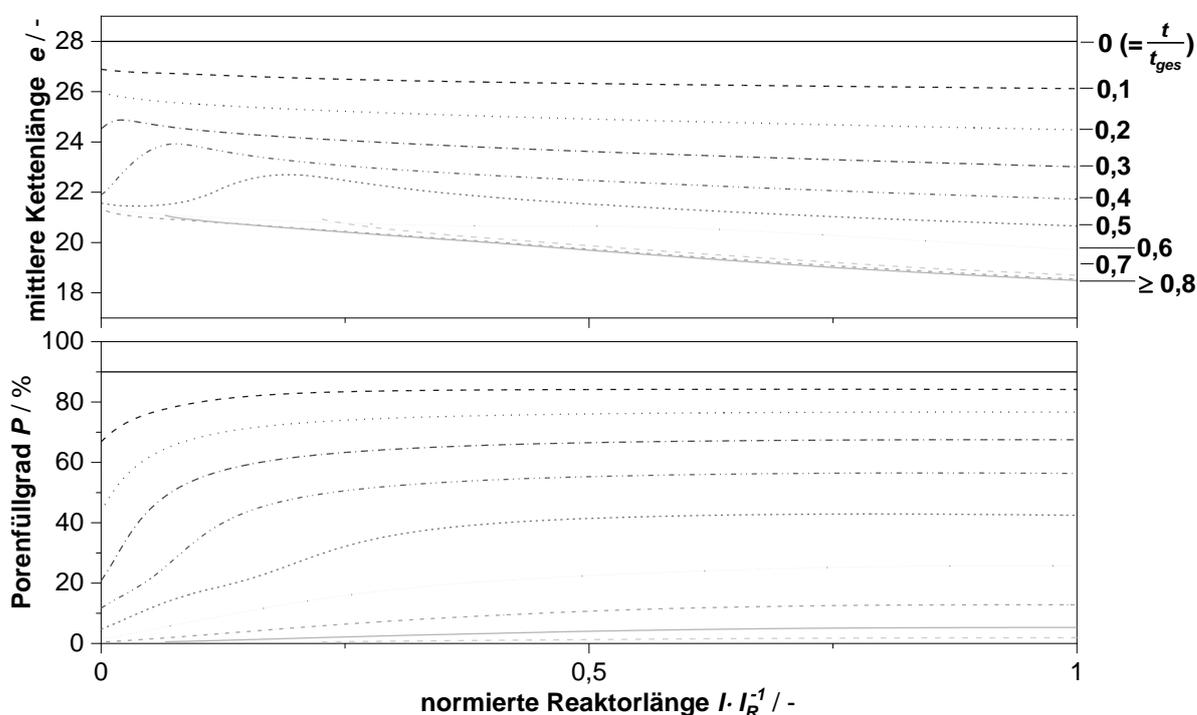


**Abb. 5.44:** Validierung der Modellierungsergebnisse zur Produktverteilung bei der Entleerung eines mit Modellwachs gefüllten Katalysatorbettes durch Hydrogenolyse basierend auf den Modellannahmen gemäß Abb. 5.41, allerdings mit optimierten Modellierungsparametern: Crackwahrscheinlichkeit  $\omega = 0,7$  (konstant), Reaktionsparameter  $k_{m,0} = 3,42 \cdot 10^{27} \text{ mol}^{-m} \text{ m}^{3(1+m)} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1}$  und  $E_A = 290 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Die Modellgüte hinsichtlich der Methanbildung, der Entleerungsdauer und der Produktverteilung konnte durch die oben genannten geringfügigen Anpassungen deutlich erhöht werden. Lediglich bei der Modellierung höherer Kohlenwasserstoffe (hier  $C_{44}$ ) wird die Methanbildung im Verlauf des Entleerungsprozesses weiterhin noch überschätzt. Weitere Optimierungsmöglichkeiten bestehen hierbei durch eine Anpassung der kettenlängenabhängigen Reaktionsordnung oder durch die Verwendung einer alternativen Dampfdruckberechnung. Beide Optionen haben allerdings auch einen ausgeprägten Einfluss auf die Produktverteilung und würden weitere Parameteranpassungen erfordern. Aufgrund der dadurch stark erhöhten Komplexität wurde im Rahmen dieser Arbeit darauf verzichtet und die bestehende Modellgenauigkeit als ausreichend betrachtet.

### 5.5.2.2 Porenfüllgrad und Wachszusammensetzung im zeitlichen Verlauf

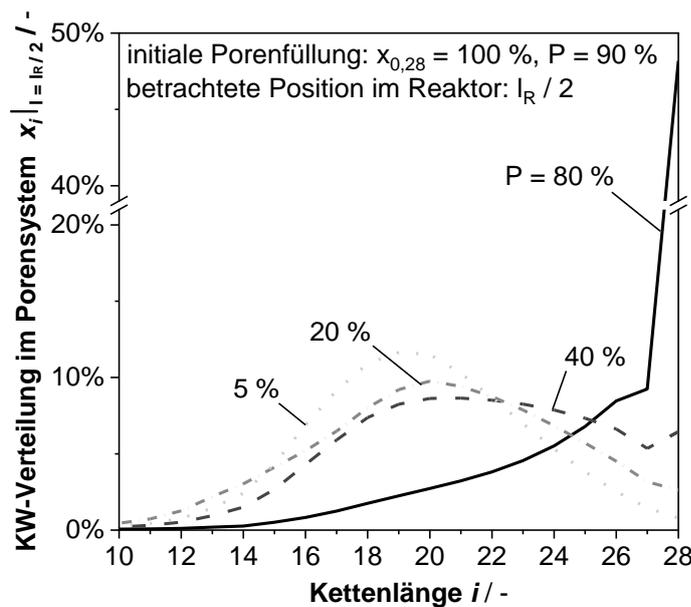
Beim alternierenden Fischer-Tropsch/Hydrogenolyse-Prozess ist es von Vorteil, die Katalysatorschüttung nicht vollständig durch die Hydrogenolyse zu entleeren. Nach einer vollständigen Entleerung können beim Umschalten auf die Fischer-Tropsch-Synthese Temperatur-Hot-Spots entstehen, welche einen Anstieg der Methanselektivität, eine Deaktivierung des Katalysators durch Sinterung oder ein komplettes Durchgehen des Reaktors zur Folge haben können. Zur Vermeidung solcher Szenarien ist eine detaillierte Kenntnis über den Entleerungsvorgang sinnvoll. Hierzu zählt auch die Zusammensetzung der noch in den Katalysatorporen verbliebenen Kohlenwasserstoffe, da die mittlere Kettenlänge den Relativpartialdruck und somit den Füllvorgang während der Fischer-Tropsch-Synthese beeinflusst.



**Abb. 5.45:** Modellierte mittlere Kettenlängen und Porenfüllgrade innerhalb der Katalysatorschüttung bei unterschiedlichen Entleerungszeiten. Gesamte Entleerungsdauer  $t_{ges} = 2,2$  h bis zum Erreichen der Integrationsgrenze  $P \leq 0,5$  %. Modellierte Reaktionsbedingungen:  $T = 240$  °C (isotherm),  $p_{ges} = 16$  bar,  $p_{H_2} = 10$  bar,  $l_R = 0,04$  m ( $m_{Kat} = 5$  g),  $V_{STP} = 16$  l h<sup>-1</sup>,  $P_0 = 90$  %,  $U_{H_2} \leq 4,6$  %, Modell-KW: C<sub>28</sub>.

In Abb. 5.45 ist die mittlere Kettenlänge  $e$  (oben) und der Porenfüllgrad  $P$  (unten) über der Reaktorlänge für verschiedene normierte Zeitschritte während des Entleerungsvorgangs mittels Hydrogenolyse dargestellt. Die Modellparameter entsprechen den Reaktionsbedingungen des Referenzversuchs der Parametervariation im Festbettreaktor. Nach der Modellrechnung wird nach einer Entleerungsdauer von  $t_{ges} = 2,2$  h eine nahezu vollständige Entleerung ( $P \leq 0,5$  %) erreicht.

Da die mittlere Kettenlänge nur einen Durchschnittswert darstellt, ist zum besseren Verständnis die modellierte Verteilung der Kohlenwasserstoffe im Porensystem beispielhaft für verschiedene Porenfüllgrade in der Mitte des Reaktors ( $l/l_R = 0,5$ ) in Abb. 5.46 dargestellt. Es zeigt sich, dass der Modellkohlenwasserstoff  $C_{28}$  relativ rasch abgebaut wird und dessen Anteil an den flüssigen Kohlenwasserstoffen in den Poren bei einem Porenfüllgrad von z.B. 40 % nur noch etwa 8 % der gesamten Alkanmischung beträgt. Bei einer weiteren Abnahme des Porenfüllgrads bildet sich zunehmend ein Maximum im Bereich von  $C_{18}$  bis  $C_{20}$  aus; dies deckt sich mit dem experimentellen Ergebnis (Abb. 5.33 (rechts)). Die Ausbildung dieses Maximums ist auf die Abnahme des Relativpartialdrucks zurückzuführen. Mit abnehmenden Porenfüllgrad nimmt dieser ab und entsprechend wird die Verdampfung insbesondere im Bereich des Maximums gehemmt. Gleichzeitig werden allerdings noch Kohlenwasserstoffe durch die Hydrogenolyse langkettiger Kohlenwasserstoffe in diesen Bereich „verschoben“. Der Anteil der Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge  $\leq 10$  bleibt zu jeder Zeit vernachlässigbar gering, da diese Kohlenwasserstoffe grundsätzlich einen sehr hohen Dampfdruck unter Reaktionsbedingungen aufweisen und das Porensystem nach ihrer Bildung somit unmittelbar verlassen.



**Abb. 5.46:** Modellierte Verteilung der Kohlenwasserstoffe im Porensystem des Katalysators im mittleren Reaktorabschnitt ( $l/l_R = 0,5$ ) basierend auf den Modellierungsergebnissen in Abb. 5.45.

Bei der Gesamtbetrachtung der Reaktorschüttung kann festgestellt werden, dass die mittlere Kettenlänge innerhalb der Schüttung mit zunehmender Entleerungsdauer sukzessive abfällt (vergl. Abb. 5.45 (oben)). Hierbei zeigt sich ein Gefälle vom Reaktoreingang zum Reaktorausgang, wobei sie sich zu Beginn des Entleerungsvorganges kaum unterscheidet. Mit zunehmender Entleerungsdauer ist die Änderung der mittleren Kettenlänge am Reaktoreingang am stärksten ausgeprägt und die mittlere Kettenlänge durchläuft zum Reaktorausgang hin ein Maximum. Mit weiter zunehmender Entleerungszeit nimmt die mittlere Kettenlänge entlang der gesamten Katalysatorschüttung und die Ausprägung des Peaks weiter ab.

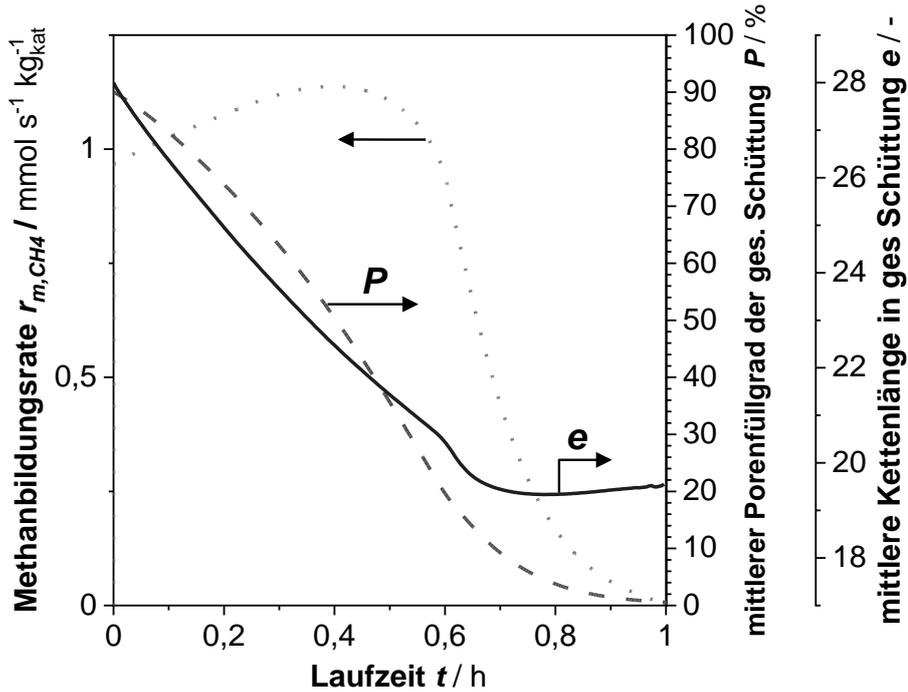
---

Die Abnahme der mittleren Kettenlänge ist im hinteren Teil der Schüttung initial stärker ausgeprägt, da aufgrund H<sub>2</sub>-Verarmung dort die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrogenolyse am höchsten ist. Der Porenfüllgrad nimmt hingegen insbesondere am Reaktoreingang stärker ab, da hier der Konzentrationsgradient als treibende Kraft für den Stoffübergang der Kohlenwasserstoffe in die Gasphase am höchsten ist. Mit der Abnahme des Porenfüllgrades fällt auch der Relativpartialdruck, wodurch der Abtransport am Schüttungseingang gehemmt wird. Folglich erfahren sekundäre Crackprodukte weitere Crackschritte und die mittlere Kettenlänge nimmt hier verstärkt ab.

Nach ca. 50 % der gesamten Entleerungszeit wird am Eingang eine minimale mittlere Kettenlänge von  $e \approx 21$  erreicht, wobei der Porenfüllgrad an dieser Stelle bei etwa 5 % liegt. Nach 70 % der Gesamtentleerungszeit findet keine signifikante Änderung der mittleren Kettenlänge entlang des Reaktors mehr statt und eine minimale Kettenlänge von  $e \approx 19$  liegt am Reaktorausgang vor und die Porenfüllgrade innerhalb der Schüttung liegen unterhalb von 10 %. Nach Rößler [128] sollte die Monolagenbedeckung ( $P \approx 25$  %) nicht unterschritten werden, um Temperaturspitzen während des Hot-Starts der Fischer-Tropsch-Synthese zu vermeiden. Aufgrund der ungünstigen Porenfüllgradverteilung würde dies allerdings bedeuten, dass bei einem Porenfüllgrad von ungefähr 25 % am Reaktoreingang die Porenfüllgrade in einem Großteil der restlichen Schüttung noch über 60 % betragen. Eine Verbesserung zeigt sich bei höheren H<sub>2</sub>-Umsätzen. Durch den H<sub>2</sub>-Partialdruckabfall in Richtung Reaktorausgang wird hier die Hydrogenolyse beschleunigt. Dadurch stellt sich ein maximaler Porenfüllgrad in der Mitte des Reaktors ein.

Bei der FTS ist anzunehmen, dass die Kettenlänge der akkumulierten Kohlenwasserstoffe zum Reaktorausgang hin zunimmt. Zielführend könnte daher die Änderung der Strömungsrichtung beim Entleerungsvorgang sein. Die Hydrogenolysereaktion am Reaktoreingang wird durch die dortige höhere mittlere Kettenlänge gehemmt und somit eine gleichmäßigere Entleerung erreicht. Ein weiterer unbekannter Einflussfaktor ist allerdings noch die Porenfüllgradverteilung innerhalb der Schüttung während der instationären FTS im alternierenden Betrieb. Diese nimmt, aufgrund der erhöhten FTS-Reaktionsgeschwindigkeit am Reaktoreingang, vermutlich zum Reaktorausgang hin ab.

Wird nur der mittlere Porenfüllgrad der gesamten Schüttung betrachtet, so wird der Grenzwert von 25 % bereits nach etwa 55 % der Gesamtentleerungszeit erreicht (Abb. 5.47). Die Methanfreisetzungsrates ist zu diesem Zeitpunkt noch vergleichsweise hoch, befindet sich aber schon im fallenden Bereich nach der Peak-Methanfreisetzung. Die mittlere Kettenlänge  $e$  innerhalb der gesamten Schüttung beträgt zu diesem Zeitpunkt ungefähr 21.



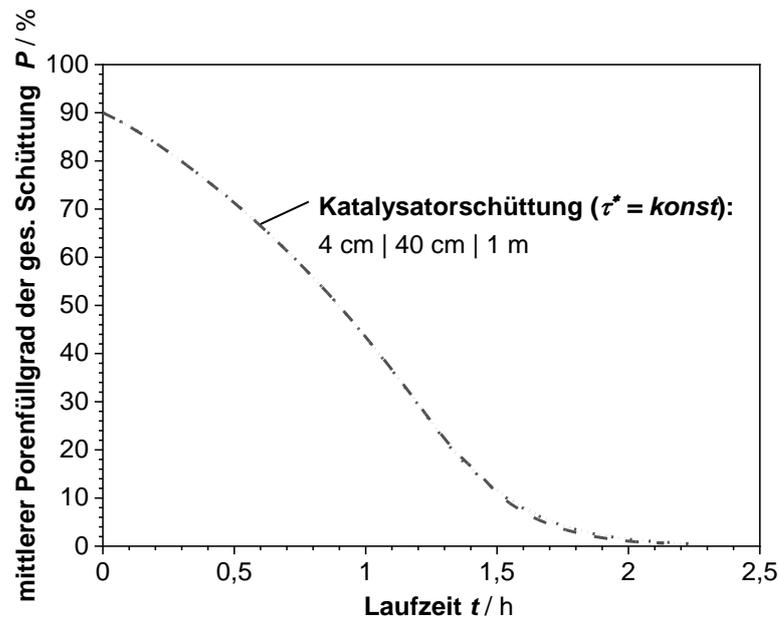
**Abb. 5.47:** Modellierte mittlere Kettenlängen und Porenfüllgrade innerhalb der gesamten Katalysator-schüttung während des Entleerungsvorgangs durch Hydrogenolyse. Gesamte Entleerungs-dauer  $t_{ges} = 2,2$  h bis zum Erreichen der Integrationsgrenze  $P = 0,5$  %. Reaktionsbedingungen siehe Abb. 5.45.

### 5.5.2.3 Variation der Schüttungslänge und der Verweilzeit bei der Hydrogenolyse

Die bisher vorgestellten Modellergebnisse beziehen sich auf die experimentell durchge-führten Festbettreaktorversuche. Bei diesen wurde stets eine Katalysatormenge von 5 g, respektive eine Schüttungslänge von 4 cm, untersucht. Im industriellen Maßstab werden hingegen FT-Rohrbündelreaktoren mit einer Länge von mehr als 10 m eingesetzt [13]. Daher stellt sich die Frage, ob die Konzeptidee der Porenentleerung mittels Hydrogenolyse, aber auch das erarbeitete Simulationsmodell Scale-Up-fähig sind.

Bei der Porenentleerung mittels Hydrogenolyse muss, neben den klassischen verfahrenstechnischen Problemstellungen, wie z.B. der Druckverlust oder die Wärmeabfuhr, insbesondere auch die Vermeidung eines zu hohen  $H_2$ -Umsatzes während der Hydrogenolyse beim Scale-Up berücksichtigt werden. Mit einem zunehmenden  $H_2$ -Umsatz nimmt der  $H_2$ -Partialdruck innerhalb des Reaktionsrohres ab und es besteht die Gefahr der Verkokung. Gemäß Abb. 5.19 in Kapitel 5.2.2.1 ist bei einer Reaktionstemperatur von 227 °C und einer mittleren Kettenlänge des Kohlenwasserstoffs von 16 unterhalb von 4 bar eine Bildung stark dehydrierter Oberflächenspezies zu erwarten. Die Bildung dieser Koksvorläuferspezies sollte vermieden werden. Entsprechend diesem Beispiel sollte bei einem Eintrittspartialdruck von 8 bar $H_2$  und der vereinfachten Annahme, dass der Wasserstoff stöchiometrisch zu Methan umgesetzt wird, ein  $H_2$ -Umsatz von 50 % nicht überschritten werden. Es ist noch anzumerken, dass der begrenzende  $H_2$ -Partialdruck, bei dem mit einer Verkokung zu rechnen ist, mit zunehmender Kettenlänge und Temperatur ansteigt und so den Umsatz weiter limitiert.

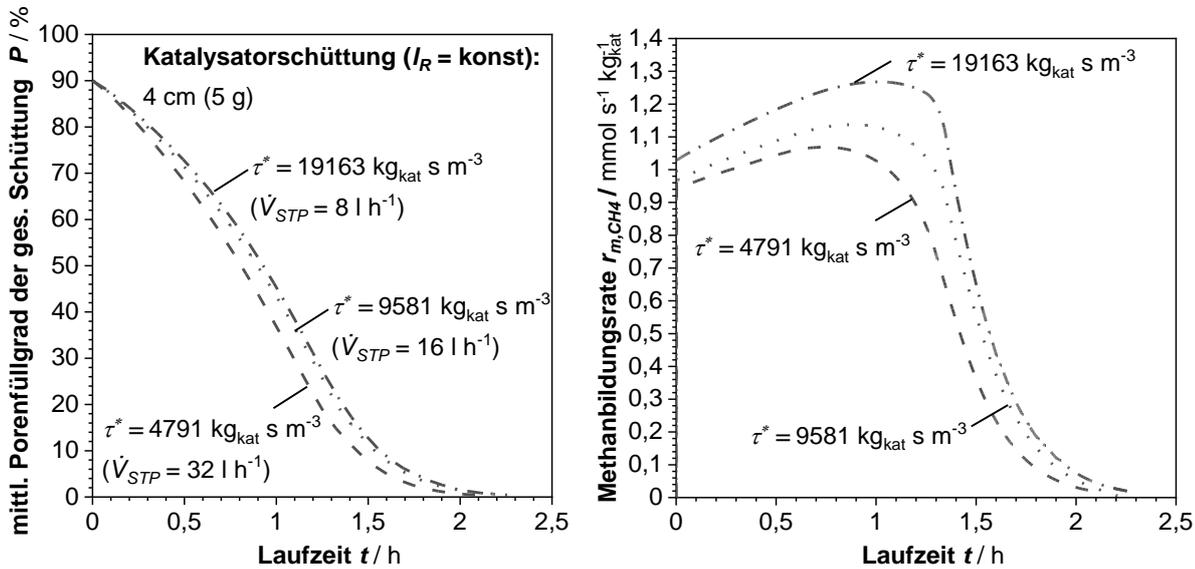
Für eine Grenzwertbetrachtung wurde in der Simulation daher zunächst eine Variation der Schüttungslänge bei gleichbleibender modifizierter Verweilzeit untersucht. Entsprechend Abb. 5.48 erfolgte die Simulation im Bereich von 0,04 bis 1 m Schüttungslänge. Dabei wurde der Volumenstrom so angepasst, dass die modifizierte Verweilzeit konstant blieb. Der H<sub>2</sub>-Umsatz während der modellierten Entleerung lag dabei unterhalb von 5 %.



**Abb. 5.48:** Variation der Katalysatorschüttung 5 g, 50 g, 125 g (Schüttungslänge  $l_R$  von 0,04 m, 0,4 m und 1 m) bei konstanter modifizierter Verweilzeit  $\tau^* = 9581 \text{ kg}_{\text{Kat}} \text{ s m}^{-3}$  durch Anpassung des Gasvolumenstroms  $V_{STP, \text{ges}}$  im Bereich 16 bis  $400 \text{ l h}^{-1}$ . Weitere Modellparameter:  $T = 240 \text{ }^\circ\text{C}$  (isotherm),  $p_{\text{ges}} = 16 \text{ bar}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$ ,  $\dot{V}_{STP} = 16 \text{ l h}^{-1}$ ,  $P_0 = 90 \%$ , Modell-KW:  $C_{28}$ ,  $U_{\text{H}_2} \leq 4,6 \%$ .

Es konnte festgestellt werden, dass die Entleerungsdauer in diesem Fall unabhängig von der Schüttungslänge ist. Dies ist insofern nicht selbstverständlich, als durch die Erhöhung des Volumenstroms respektive der Strömungsgeschwindigkeit auch der Stoffübergangskoeffizient  $\beta$  zunimmt. Wie in Kapitel 5.5.1.4 aber bereits angedeutet, stellt der äußere Stofftransport keine limitierende Größe dar. Vielmehr ist die Aufnahmefähigkeit der Gasphase bezüglich der Kohlenwasserstoffe im VLE bei der Entleerungsdauer entscheidend. Wird entsprechend Abb. 5.49 hingegen die modifizierte Verweilzeit verändert, beeinflusst dies die Entleerungsdauer. Eine Änderung der Verweilzeit beeinflusst (1) die Aufnahmefähigkeit der Gasphase bezogen auf die abzutransportierenden Kohlenwasserstoffe und (2) das H<sub>2</sub>-Konzentrationsprofil respektive das H<sub>2</sub>-Partialdruckprofil entlang der Schüttung und damit die Reaktionsrate der Hydrogenolyse. Eine Halbierung des Volumenstroms von  $16 \text{ l h}^{-1}$  auf  $8 \text{ l h}^{-1}$  (STP) bei gleichbleibender Schüttungslänge führte dabei nur zu einer leichten Erhöhung der Entleerungsdauer (Abb. 5.49 links). Der nur geringe Einfluss auf die Entleerungsdauer ist darauf zurückzuführen, dass durch die Halbierung des Volumenstroms die relative Aufnahmefähigkeit des Gasphasenstroms zwar deutlich geringer ist, allerdings gleichzeitig die Reaktionsrate der Hydrogenolyse durch den höheren H<sub>2</sub>-Umsatz ( $U_{\text{H}_2} \approx 10 \%$  statt  $U_{\text{H}_2} \approx 5 \%$ ) ansteigt. Hierdurch stellt sich ein Kompensa-

tionseffekt ein, da längs der Schüttung verstärkt sekundäres Cracken stattfindet, und die Bildung leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe in den Poren zunimmt.



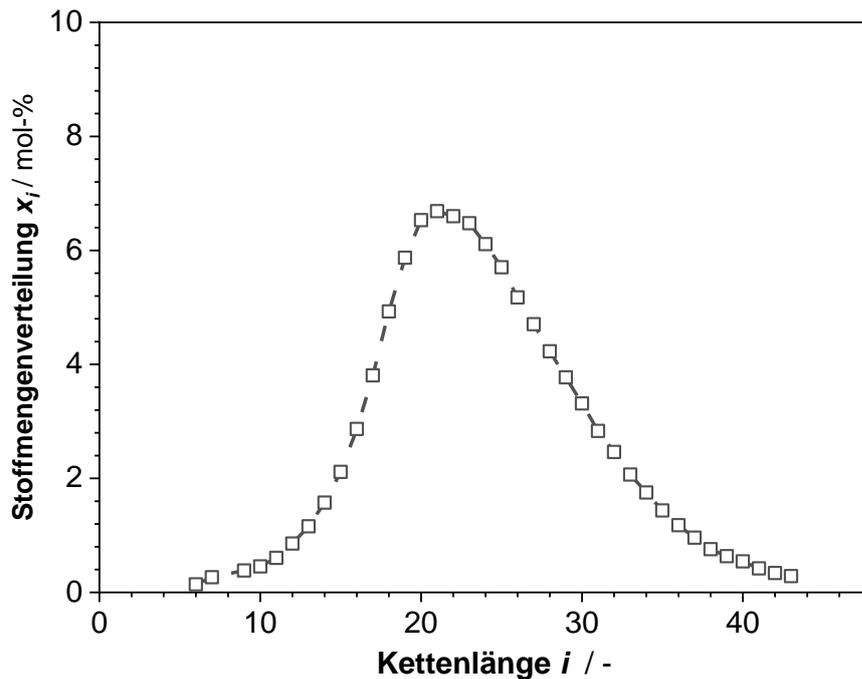
**Abb. 5.49:** Variation der modifizierten Verweilzeit  $\tau^*$  bei einer konstanten Schüttungslänge  $l_R$  von 0,04 m (5 g) durch entsprechende Anpassung des Gasvolumenstroms  $\dot{V}_{STP,ges}$  im Bereich 8 bis 32 l h<sup>-1</sup>. Modellierter Verlauf des mittleren Porenfüllgrads der gesamten Katalysatorschüttung (links) und Verlauf der modellierten Methanbildungsrate (rechts). Weitere Modellparameter:  $T = 240$  °C (isotherm),  $p_{ges} = 16$  bar,  $p_{H_2} = 10$  bar,  $P_0 = 90$  %, Modell-KW: C<sub>28</sub>.

Eine Verdopplung des Volumenstroms von 16 l h<sup>-1</sup> auf 32 l h<sup>-1</sup> führte bei diesen Modellbedingungen zu einer deutlich sichtbaren Verkürzung der Entleerungsdauer. Die höhere relative Aufnahmefähigkeit des Gasphasenstroms wirkt sich hierbei stärker aus, als der vergleichsweise höhere mittlere H<sub>2</sub>-Partialdruck über der Schüttung ( $U_{H_2} = 2,2$  %). Unter anderem auf diesen Erkenntnissen basierende Schlussfolgerungen für die Hydrogenolyse-Bedingungen im alternierenden Betrieb sind in Kapitel 5.6 zusammengefasst.

Bei der Durchführung der Simulation mittels Matlab benötigten die Berechnungen von langen Reaktionsrohren teilweise mehrere Stunden und sind mit dem aktuellen Modell auf eine maximale Länge des Reaktionsrohres von ca. 1 m begrenzt, da der ODE15s-Solver ansonsten fehlerhaft Werte lieferte. Die genaue Ursache hierfür ist nicht bekannt und erfordert eine weitere Modelloptimierung. Auf Basis der hier vorliegenden Modellergebnisse können Berechnungen in kurzen Reaktionsrohren jedoch für eine entsprechend vorliegende modifizierte Verweilzeit einfach hochskaliert werden.

### 5.5.2.4 Entleerung eines Katalysatorbetts mit realer Kohlenwasserstoffverteilung durch Hydrogenolyse

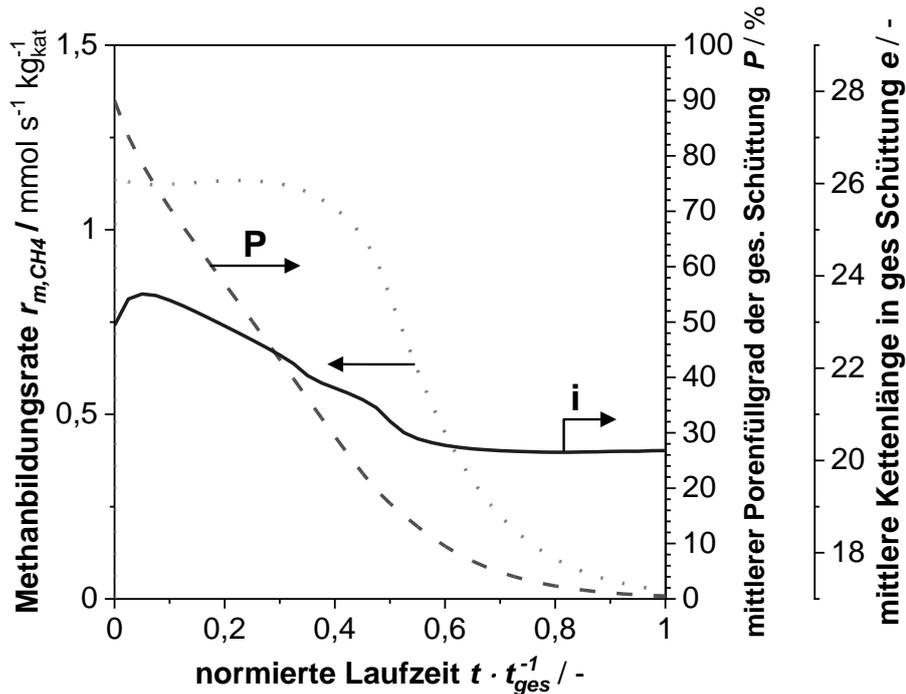
Bisher wurde bei der Hydrogenolyse immer die anfängliche Füllung der Poren mit einem Modellkohlenwasserstoff sowohl im Experiment als auch in der Modellierung betrachtet. Während der Porenfüllung bei der instationären FTS akkumulieren aber Kohlenwasserstoffe unterschiedlicher Kettenlänge in den Poren. Eine typische gemessene Kohlenwasserstoffverteilung im Porensystem nach Rößler [147] ist in Abb. 5.50 dargestellt.



**Abb. 5.50:** Beispielhafte Kohlenwasserstoffverteilung in den Katalysatorporen während der instationären Fischer-Tropsch-Synthese bei einem experimentellen Porenfüllgrad von  $P = 60\%$  nach Rößler [147].

Bei der Modellberechnung wurde vereinfacht angenommen, dass der Porenfüllgrad über der gesamten Schüttung  $P = 90\%$  (experimentell nach Rößler: Stoffmengenverteilung bei  $P = 60\%$ ) beträgt.

Die Verwendung dieser realen Kohlenwasserstoffverteilung bei der Entleerungssimulation weist entsprechend Abb. 5.51 ein erwartungsgemäß anderes Verhalten auf. Im Gegensatz zu den Modellierungen mit Modellkohlenwasserstoffen ergab sich für die Methanbildungsrate das Maximum bereits zu Beginn der Entleerung und es stellte sich im Verlauf der Entleerungssimulation über einen langen Zeitraum eine Plateauphase ein. Der Verlauf korreliert qualitativ mit jenen im alterierenden Betrieb ermittelten Methanbildungsraten (Messkurve bei  $24 h_{FTS}$  in Abb. 5.3) und erscheint konsistent. Die Plateauphase ist primär auf eine relativ gleichbleibende mittlere Kettenlänge der akkumulierten Kohlenwasserstoffe zurückzuführen. Gemäß Abb. 5.51 steigt die mittlere Kettenlänge zu Beginn leicht an und fällt anschließend von  $e = 23$  auf  $e = 20$  flach ab. Eine experimentelle Validierung der Modellberechnung wurde im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht durchgeführt.



**Abb. 5.51:** Modellierte mittlere Kettenlängen und Porenfüllgrade innerhalb der gesamten Schüttung während des Entleerung durch Hydrogenolyse bei Verwendung eines realen Wachses. Entleerungsdauer  $t_{ges} = 2$  h bis  $P = 0,5$  %; Bedingungen siehe Abb. 5.45.

## 5.6 Schlussfolgerungen für die Hydrogenolyse-Bedingungen im alternierenden Betrieb

Aufgrund der Versuchsergebnisse und der Modellierungen können für den Hydrogenolysebetrieb im alternierenden FTS/HL-Prozess folgende Empfehlungen gegeben werden:

- 1) Eine Änderung der Betriebsparameter ( $p$ ,  $T$ ) beim Umschalten auf die Hydrogenolyse sollte zur Vereinfachung der Prozesses vermieden werden. Kann keine ausreichend schnelle Entleerung erreicht werden, sollte die Temperatur erhöht werden.
- 2) Der  $H_2$ -Partialdruck am Eingang ist so zu wählen, dass die Hydrogenolyse möglichst schnell abläuft, gleichzeitig aber eine Verkokung oder eine Bildung stark dehydrierter Spezies ausgeschlossen werden kann. Hierzu sollte ein  $H_2$ -Partialdruck am Ausgang von etwa  $4 \text{ bar}_{H_2}$  verbleiben. Aus dieser Grenzwertvorgabe, dem Gasvolumenstrom, der Reaktionstemperatur und dem Gesamtdruck kann über das Simulationsmodell der  $H_2$ -Partialdruck am Eingang abgeschätzt werden.
- 3) Zur weiteren Beschleunigung der Entleerung ist ein hoher Gasvolumenstrom günstig, um den Abtransport der Kohlenwasserstoffe aus den Poren durch Verdunstung zu erhöhen und ein geringeres  $H_2$ -Partialdruckgefälle über der Schüttung einzustellen. Wegen letzterem kann ein niedrigerer  $H_2$ -Partialdruck am Eingang, welcher die Hydrogenolyse begünstigt, eingestellt werden. Zur Einstellung des  $H_2$ -Partialdrucks sollte ein Teil des Produktstroms rezykliert werden. Hierzu sind allerdings noch weitere Untersuchungen nötig, um Methan als Inertgas zu bestätigen. Bei der Rezyklierung des Produktstroms muss durch Aufreinigung eine möglichst vollständige Abtrennung der

---

gasförmig vorhandenen Produktkohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge größer  $C_4$  gewährleistet werden. Eine unzureichende Abtrennung und Rezyklierung führt sonst zu einer verstärkten Methanbildung und einer Limitierung im Produktabtransport durch Senkung der Gasaufnahme-fähigkeit.

- 4) Im alternierenden FTS/HL-Prozess sollte eine vollständige Flutung der Poren während der FTS und eine vollständige Entleerung während der Hydrogenolyse vermieden werden. Ersteres verhindert eine Überflutung des Porensystems und so den Austritt flüssige Kohlenwasserstoff, da hierdurch das Produktspektrum verstärkt in Richtung Hochsieder verschoben würde. Darüber hinaus soll eine Deaktivierung durch Porendiffusionslimitierung vermieden werden. Dieser Punkt ist jedoch ambivalent zu betrachten: In den Entleerungsversuchen zur Partikelgrößenvariation (s. Anhang B.4) konnte eine Deaktivierung bei größeren Katalysatordurchmessern beobachtet werden, jedoch nicht bei dem Entleerungszyklus im alternierenden Betrieb (Kapitel 5.1.2). Die genaue Ursache hierfür ist nicht bekannt. Möglicherweise ist der instationäre Aufheizprozess beim Start der Hydrogenolyse-Entleerungsversuche hierfür verantwortlich. Durch die rasche Aufheizung ( $< 15$  min) ist wegen der schlechteren  $H_2$ -Löslichkeit bei niedrigen Temperaturen die flüssige Wachphase in den Poren zu Beginn nicht vollständig mit Wasserstoff gesättigt. Hierdurch wird die Reaktion kurzzeitig beschleunigt und die  $H_2$ -Verarmung in den Poren nimmt noch weiter zu. Als Konsequenz findet eine Katalysatordeaktivierung oder zumindest eine reversible Katalysatorinhibierung durch die Adsorption stark dehydrierte Oberflächenspezies statt. Dieser Effekt wäre bei einem bereits vollständig aufgeheizten System, wie es bei den Versuchen im alternierenden Betrieb vorlag, nicht zu erwarten und würde die Beobachtungen daher erklären.
- 5) Durch die unvollständige Entleerung während der Hydrogenolyse sollen Temperaturspitzen innerhalb der Katalysatorschüttung beim Umschalten auf den FTS-Betrieb verhindert werden. Idealerweise sollte eine homogen verteilte Monolage ( $P \approx 25$  %) im Porensystem der gesamten Katalysatorschüttung vorliegen. Da jedoch die Entleerung am Eintritt des Reaktors stärker ausgeprägt ist, müssen an dieser Stelle zukünftig neue Entleerungsstrategien entwickelt werden. Hilfreich könnte hier z.B. die Entleerung im Gegenstrombetrieb sein (s. Kapitel 5.5.2.2).
- 6) Eine Erhöhung der FTS-Zykluszeit im alternierenden Betrieb wird durch geringe Katalysatordurchmesser begünstigt und sind daher zu bevorzugen. Hierbei muss allerdings auch berücksichtigt werden, dass durch die erhöhte Verdunstungsrate das Produktspektrum möglicherweise hin zu längererkettigen Kohlenwasserstoffen verschoben wird. Dies kann wiederum durch die Wahl der Wachstumswahrscheinlichkeit  $\alpha$  beeinflusst werden. Im Allgemeinen wird zwar eine Wachstumswahrscheinlichkeit von  $\alpha = 0,8$  empfohlen, da hier der Anteil der gewünschten Produktfraktion  $C_5$ - $C_{20}$  am höchsten ist und der Anteil der  $C_{20+}$ -Kohlenwasserstoffe am niedrigsten. Eine niedrige  $C_{20+}$ -Produktfraktion durch die Senkung von  $\alpha$  trägt allerdings zu einer längeren FTS-Zykluszeit und somit zur Produktivitätssteigerung (Faktor  $PS$ ) bei.



---

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

### Hintergrund dieser Arbeit

Bei der Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) handelt es sich um einen Prozess zur Herstellung von kohlenwasserstoffbasierten, vornehmlich flüssigen Kraftstoffen. Bei der heterogen-katalysierten Synthesereaktion werden CO und H<sub>2</sub> zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt, welche aufgrund des breiten Produktspektrums in den Phasenzuständen gasförmig, flüssig als auch fest (wachsartig) vorliegen.

Die Fischer-Tropsch-Synthese wird aktuell nur an wenigen Standorten (z.B. Südafrika und Katar) kommerziell eingesetzt, gewinnt aufgrund der Energiewende allerdings erneut Beachtung. Denn die FTS birgt das Potential in einem sogenannten Power-to-Liquid-Prozess CO<sub>2</sub>-neutrale Kraftstoffe herzustellen. Hierzu muss allerdings zum einen grüner Wasserstoff aus einer mit regenerativer Energie betriebenen Elektrolyse hergestellt werden und zum anderen aus der Luft oder Ab- bzw. Prozessgasen abgetrenntes CO<sub>2</sub> gewonnen und in einer reversen Wassergas-Shift-Reaktion zu CO umgewandelt werden. Trotz des geringen Wirkungsgrades des PtL-Gesamtprozesses wird dieser insbesondere im Flugsektor, wo Flüssigkraftstoffe mit einer hohen volumetrischen und auch gravimetrischen Energiedichte benötigt werden, als derzeit alternativlos angesehen.

Zur Herstellung von Flüssigkraftstoffen eignet sich vor allem die sogenannte Low-Temperature-FTS mit Kobalt-Katalysatoren. Das Produktspektrum der FTS ergibt sich aus einer Wachstumswahrscheinlichkeit, welche bei der Low-Temperature-FTS vergleichsweise hoch ist und so weniger wertmindernde, gasförmige bzw. kurzkettige Kohlenwasserstoffe (C<sub>1</sub> bis etwa C<sub>4</sub>) entstehen. Dann ist aber auch der Anteil der hochmolekularen bzw. wachsförmigen Bestandteile (etwa > C<sub>20</sub>) höher. Die Wachse akkumulieren in den Katalysatorporen, was durch den Einfluss der Porendiffusion die (effektive) Reaktionsrate vermindert. Außerdem wird das H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis im Katalysatorpartikel verschoben und die Methanselektivität steigt. Ein weiterer Aspekt der Wachsbildung ist die Notwendigkeit eines nachgeschalteten Prozesses, in dem die wachsförmigen Kohlenwasserstoffe gecrackt werden, um die gewünschten Flüssigkraftstofffraktionen zu erhalten.

### Ziel und Umfang der Untersuchungen

Die Zielstellung dieser Arbeit gliedert sich in drei Teile. Zunächst sollte eine Potentialabschätzung zu einem einstufigen, aber alternierenden FTS-Prozess erfolgen. Der alternierende Prozess setzt sich aus einer Produktionsphase und einer Regenerationsphase zusammen. In der Produktionsphase findet im Festbettreaktor eine instationäre Fischer-Tropsch-Synthese statt, bei der der Porenfüllgrad kontinuierlich ansteigt. In der Regenerationsphase wird auf Hydrogenolyse-Bedingungen, d.h. auf ein CO-freies Gas umgeschaltet. Die Hydrogenolyse (HL) ist eine metallkatalytische Crackreaktion und diente dem Spalten der akkumulierten hochmolekularen Kohlenwasserstoffe im Porensystem, wodurch dieses wieder entleert wird. Durch die Entleerung wird ein Regenerationseffekt

mit einem Anstieg der Reaktionsrate und einer Senkung der Methanselektivität erwartet. Bei einer geeigneten Wahl der Zykluszeiten treten dann am Reaktorausgang durch die Akkumulation bzw. das Cracken der langkettigen Kohlenwasserstoffen im Katalysatorbett nie signifikante Mengen an Wachsen auf. Der alternierende Prozess kann dann auch dazu führen, dass die Produktivität insgesamt größer wird, wenn die mittlere Reaktionsrate der FTS im Vergleich zum klassischen stationären Prozess so stark ansteigt, dass dies die kurze unproduktive Hydrogenolyse-Phase überkompensiert.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der gezielten Untersuchung der Kinetik der Hydrogenolyse von (unter Reaktionsbedingungen) flüssigen Kohlenwasserstoffen. Die Hydrogenolyse ist eine Reaktion, die bisher technisch nicht gezielt eingesetzt wurde. Vielmehr handelte es sich um eine unerwünschte, parasitäre Nebenreaktion bei Hydrierprozessen. Folglich sollte in dieser Arbeit ein Grundverständnis zum Ablauf der Hydrogenolyse bei FT-relevanten Bedingungen geschaffen werden. Im Hinblick auf eine Simulation des alternierenden Prozesses wurden vor allem Untersuchungen zum Einfluss der Temperatur, des Wasserstoffdrucks und der Kettenlänge des Eduktkohlenwasserstoffs auf die Produktbildungsraten, die Selektivitäten und auf Stofftransporteffekte gelegt.

Abschließend sollte eine Evaluierung der Porenentleerung durch verschiedene Simulationen basierend auf den zuvor ermittelten Modellparametern erfolgen. Diese beinhalteten eine Modellvalidierung anhand der zuvor durchgeführten Entleerungsversuche, Vorhersagen zur Entleerungsdauer und des resultierenden Produktspektrums sowie eine Beschreibung der Upscale-Fähigkeit. In Kombination mit den Ergebnissen von Vorgängerarbeiten zur FTS-Kinetik und zur Verdunstungskinetik sollte ein Entleerungsmodell erstellt werden, um zukünftig einen alternierenden Gesamtprozess zu simulieren.

### **Ergebnisse zum alternierenden Fischer-Tropsch/Hydrogenolyse-Prozess**

Vor der Untersuchung des alternierenden FT/Hydrogenolyse-Prozesses wurden die Teilschritte der *Porenfüllung* und *Porenentleerung* zunächst einzeln betrachtet.

Während der Porenfüllung im FTS-Betrieb konnte zu Beginn eine erhöhte Aktivität und geringere Methanselektivität festgestellt werden. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen (230 °C, 15 bar<sub>ges</sub>, H<sub>2</sub>/CO = 2) nahm die Reaktionsgeschwindigkeit im zeitlichen Verlauf linear ab, respektive die Methanselektivität linear zu, und nach etwa 24 h wurde ein stationärer Betrieb erreicht. Im stationären Betrieb konnte eine (im Vergleich zur Anfangsphase mit noch weitgehend leeren Poren) 1,6-fach höhere Methanselektivität und etwa 30 % geringere CO-Verbrauchsrate festgestellt werden. Dies zeigte bereits das grundsätzliche Potential für einen FTS-Betrieb im instationären Bereich mit unvollständig gefüllten Katalysatorporen. Eine wichtige Voraussetzung für eine hohe Potentialausnutzung stellt eine effiziente Regenerationsphase mit hoher Entleerungsgeschwindigkeit bzw. niedriger Entleerungsdauer dar. Während die Fülldauer nur einen unwesentlichen Einfluss auf die Entleerungsdauer hat, kann durch Senkung des H<sub>2</sub>-Partialdrucks die Entleerungsgeschwindigkeit deutlich angehoben werden. Begrenzt wird dies allerdings durch einen Anstieg der Verkokungsgefahr bei niedrigem H<sub>2</sub>-Partialdruck.

---

Im alternierenden Zyklusbetrieb mit unterschiedlichen Füllzeiten und vollständiger Entleerung zeigte sich hinsichtlich der Produktselektivität die erwartete Verschiebung des Produktspektrums. Mit abnehmender Fülldauer nahm der Produktanteil langkettiger Kohlenwasserstoffe scheinbar ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass langkettige Kohlenwasserstoffe während der FTS im Porensystem verbleiben und in der Regenerationsphase anschließend durch Hydrogenolyse gecrackt werden. Das dabei entstehende Produktspektrum kann durch eine Doppel- $\alpha$ -Verteilung beschrieben werden. Nach etwa 24 h wurde bei den verwendeten Reaktionsbedingungen ein „Durchbruch“ der langkettigen Kohlenwasserstoffe nach der Katalysatorfestbettschüttung festgestellt.

Bei den verwendeten Reaktionsbedingungen ergaben sich die besten Resultate mit Zykluszeiten von 12 h<sub>FTS</sub> und 1,6 h<sub>HL</sub>. Die Selektivität zu C<sub>21+</sub>-Kohlenwasserstoffen konnte von 9 % auf 2 % gesenkt und die zur Flüssigkraftstofffraktion (C<sub>5</sub> - C<sub>20</sub>) um 7 % erhöht werden. Die gasförmigen Bestandteile blieben annähernd gleich, wobei die Methanselektivität insgesamt leicht abnahm. Im Hinblick auf die Reaktionsrate wurde eine Produktivitätssteigerung des Gesamtprozesses (FTS + HL) um den Faktor 1,2 erreicht. Durch die Verwendung eines Katalysators mit höherer Co-Beladung, eine um etwa 10 K höhere Reaktionstemperatur der FTS und eine Senkung der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit sollte eine Produktivitätssteigerung bis zu einem Faktor 2 möglich sein.

### **Untersuchungen zur Reaktionskinetik der Hydrogenolyse am FT-Co-Katalysator**

Zur reaktionskinetischen Beschreibung der Hydrogenolyse wurden die Selektivitäten und Produktbildungsraten in Abhängigkeit der wichtigsten Einflussparameter, wie Kettenlänge der Eduktkohlenwasserstoffe (durch Einsatz von Modellkohlenwasserstoffen), Reaktionstemperatur und H<sub>2</sub>-Partialdruck, im Batch- und Semi-Batchreaktor untersucht.

Zur Beschreibung der Selektivität der Hydrogenolyse wurden zwei Mechanismen angenommen. Die Hauptreaktion der Hydrogenolyse ist die sukzessive Abspaltung einer Methylgruppe und Hydrierung zu Methan. Die Abspaltung von Methylgruppen kann konsekutiv ohne Desorption erfolgen. Die mehrfache Abspaltung von Methylgruppen unterliegt einer Wahrscheinlichkeitsverteilung und konnte, analog zur Anderson-Schulz-Flory-Verteilung bei der FTS, durch einen einzigen Parameter, der konsekutiven Demethylierungswahrscheinlichkeit  $\omega$ , beschrieben werden, die maßgeblich durch die Temperatur und den Wasserstoffpartialdruck beeinflusst wird. Eine Abhängigkeit von der Kettenlänge des Eduktkohlenwasserstoffs konnte hingegen nicht festgestellt werden.

Der zweite Mechanismus wird in dieser Arbeit als C<sub>2+</sub>-Mechanismus bezeichnet. Dieser besagt, dass neben einer Methylgruppe auch Molekülgruppen mit mehr als einem C-Atom von einem Eduktkohlenwasserstoff abgespalten werden. Im Vergleich zur Methanbildungsrate ist die Bildungsrate dieser Produktgruppe deutlich geringer und beträgt pro Spaltprodukt weniger als ein Hundertstel der Methanbildungsrate. Dennoch ist dieser Mechanismus im Hinblick auf die Verdunstungskinetik im Entleerungsmodell nicht zu vernachlässigen, da die Abspaltung von z.B. einer Octyl-Gruppe einer achtfachen Demethy-

lierung entspricht und das korrespondierende Crackprodukt dementsprechend einen deutlich höheren Dampfdruck aufweist. Die Beschreibung der Produktbildungsrate konnte auf die Methanbildungsrate normiert werden, wies ansonsten allerdings kein Muster auf. Die Selektivität des  $C_{2+}$ -Mechanismus wurde daher durch eine empirische Polynomfunktion im relevanten Bereich  $C_2$ - $C_{13}$  beschrieben. Eine Einflussnahme der Kettenlänge der Eduktkohlenwasserstoffe, der Reaktionstemperatur oder des  $H_2$ -Partialdrucks konnte nach der Normierung auf die Methanbildungsrate nicht mehr festgestellt werden.

Da die Selektivitäten alle auf die Methanbildungsrate bezogen werden konnten, war lediglich die reaktionskinetische Beschreibung eben dieser notwendig. Als kinetischer Ansatz wurde ein LHHW-Ansatz (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) gewählt. Die Parametrisierung erfolgte in einem  $H_2$ -Partialdruckbereich von 1 bis 50 bar und bei Temperaturen von 215 bis 240 °C. Erwähnenswert ist die hohe Aktivierungsenergie von 260 kJ mol<sup>-1</sup> und die negative Ordnung bezüglich  $H_2$ . Die negative Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoff ist geringfügig von der Kettenlänge des eingesetzten Kohlenwasserstoffs abhängig und bewegt sich im Bereich von -3,4 (Hexadecan) bis -4,0 (Hexatriacontan) im Zähler und von -2,6 (Hexadecan) bis -3,0 (Hexatriacontan) im Nenner des LHHW-Ansatzes. Durch Interpolation der Reaktionsordnung konnten auch die Methanbildungsrate weiterer Eduktkohlenwasserstoffe ermittelt werden.

### **Entleerung eines mit Modellwachs befüllten Katalysatorpartikels im Festbett**

Die Untersuchungen des mit Modellwachs befüllten Katalysators im Festbettreaktor sollten Aufschluss zum Entleerungsverhalten und zur überlagerten Verdunstungskinetik liefern. Diese Untersuchungen bildeten auch die Grundlage zur Validierung des Modells der Porenentleerung. Die Versuche wurden im klassischen Strömungsrohr und teilweise in einer Magnetschwebewaage mit zwangsdurchströmten Katalysatorbett durchgeführt.

Mit zunehmender Porenentleerung steigt die Methanbildungsrate durch eine Abnahme der mittleren Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe im Porensystem an. Dies gilt allerdings nur solange mindestens eine Monolagenbedeckung der Katalysatoroberfläche vorliegt (Porenfüllgrad > 25 %). Der Anstieg der Methanbildungsrate ist bei hohen Bildungsrate stärker ausgeprägt, da die Verdunstungskinetik quasi „überholt“ wird. Unterhalb eines Porenfüllgrads von 25 % nimmt die aktive Oberfläche des Katalysators ab und überlagert den Geschwindigkeitszuwachs durch die Abnahme der mittleren Kettenlänge.

Mit einer erhöhten Methanbildungsrate, welche durch eine  $H_2$ -Partialdrucksenkung oder Temperatursteigerung herbeigeführt wird, steigt auch der Methananteil im Produktspektrum nach der vollständigen Entleerung an. Folglich nimmt auch die mittlere Kettenlänge der Crackprodukte insgesamt ab.

Der Einsatz langkettiger Kohlenwasserstoffe führt ebenfalls zu einem erhöhten Methananteil, da sekundäre Demethylierungsreaktionen stattfinden, bis das korrespondierende Crackprodukt einen ausreichenden Dampfdruck erreicht hat und durch Verdunstung aus dem Katalysatorbett ausgetragen wird. Mit zunehmender Kettenlänge des Eduktkohlenwasserstoffs nimmt die Kettenlänge der Produktkohlenwasserstoffe im Mittel ab.

---

## Simulation zur Entleerung eines Katalysatorbetts durch Hydrogenolyse

Die Entleerungssimulation basiert auf dem in dieser Arbeit ermittelten kinetischen Ansatz und Selektivitäten. Zur Beschreibung der Verdunstungskinetik wurde die Filmtheorie angewandt. Die porenfüllgradabhängigen Dampfdrücke der Kohlenwasserstoffe wurden nach dem Modellansatz von Rößler [128] berechnet. Im Validierungsprozess konnten durch die Einführung einer temperatur- und druckunabhängigen Demethylierungswahrscheinlichkeit von 0,7 und einer geringfügigen Anpassung der reaktionskinetischen Parameter  $k_{m,0}$  und  $E_A$  gute Simulationsergebnisse erzielt werden.

Die Simulationen zum Porenfüllgrad und Wachszusammensetzung im zeitlichen Verlauf innerhalb der Katalysatorschüttung zeigen eine inhomogene Verteilung innerhalb der Schüttung. Insbesondere beim Porenfüllgrad stellt dies einen ungewollten Sachverhalt dar. Zur Vermeidung von Hot-Spots beim Umschalten auf den FTS-Betrieb wäre ein homogener Porenfüllgrad im Bereich des Monolagenporenfüllgrads (25 %) wünschenswert. Jedoch fällt der Porenfüllgrad mit zunehmender Entleerung am Eingang des Reaktors schneller ab als in der restlichen Schüttung. Eine Umkehrung der Strömungsrichtung innerhalb der Entleerungsphase oder aber auch eine generelle Umkehrung der Strömungsrichtung bei der Entleerung könnten zu einer homogeneren Verteilung führen.

In den Simulationsuntersuchungen konnte weiterhin festgestellt werden, dass der Umsatz bei der Hydrogenolyse von der Verweilzeit abhängt, nicht jedoch von der Länge des Festbetts bzw. dem Volumenstrom bei gleichbleibender Verweilzeit. Die Erhöhung des Volumenstroms bei konstanter Katalysatormasse führt zu einem höheren Verdunstungsstrom und entsprechender Verkürzung der Entleerung. Folglich wäre eine Rezyklierung des Produktgasstroms sinnvoll, um (1) unverbrauchten Wasserstoff zu recyceln und um (2) den Gesamtvolumenstrom durch den Einsatz des gebildeten Methans zu erhöhen.

Die Entleerungssimulation mit einem FTS-typischen Kohlenwasserstoffmix im Porensystem lieferte konsistente Entleerungsverläufe. Eine zusätzliche experimentelle Validierung des Modells für ein Festbett mit realen Porenfüllgraden und KW-Verteilungen war im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich.

### Fazit und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass mit einem alternierenden Fischer-Tropsch/Hydrogenolyse-Verfahren die klassische stationäre Low-Temperature-FTS im Festbettreaktor optimiert werden kann. Das einstufige Verfahren führt zu einem geringeren Katalysatorbedarf bei gleichzeitiger Erhöhung der gewünschten Flüssigkeitsstofffraktion. Ein weiteres Optimierungspotential hinsichtlich des Katalysatorbedarfs, neben dem experimentell nachgewiesenen, erscheint realistisch.

Beim Einsatz der Hydrogenolyse zur Porenentleerung bildet sich primär Methan, was jedoch bei moderaten Entleerungszeiten von der geringeren Methanselectivität während der instationären FTS kompensiert werden kann. Bei einer weiteren Beschleunigung der Hydrogenolyse ist mit einer erhöhten Methanbildung während der Entleerung zu rechnen.

Wird diese im Füllvorgang durch die FTS nicht kompensiert, ist eine Gegenüberstellung der Selektivitätseinbuße zur Einsparung im Katalysatorbedarf notwendig. Eine Möglichkeit, die Methanbildung während des Füllvorgangs zur Kompensation zu senken, ist die Durchführung des instationären FT-Füllvorgangs in einem begrenzten unteren Porenfüllgradbereich. Die Kompensationsmöglichkeit wird jedoch durch die Füllgeschwindigkeit und die erhöhte Methanfreisetzung bei den Umschaltvorgängen begrenzt.

Unter moderaten Bedingungen konnte während der Hydrogenolysereaktion keine nennenswerte Deaktivierung durch Verkokung festgestellt werden. Lediglich bei harschen Bedingungen, d.h. einer hohen Reaktionstemperatur in Kombination mit einem niedrigen  $H_2$ -Partialdruck, ist mit einer signifikanten Verkokung zu rechnen.

Der gewählte kinetische Ansatz beschreibt sehr gut die Rate der Hydrogenolyse und durch die Verwendung einer konsekutiven Demethylierungswahrscheinlichkeit kann auch das Produktspektrum gut berechnet werden. In Kombination mit dem Verdunstungsmodell nach Rößler konnte dann die Entleerung erfolgreich modelliert werden.

In fortführenden Experimenten zum alternierenden Prozess sollte zunächst die Verteilung der Kohlenwasserstoffe im Porensystem und die Porenfüllgrade während der instationären FTS näher untersucht werden. In weiteren Entleerungsversuchen kann das Entleerungsmodell anschließend auf Basis der erhobenen Daten zur realen Wachszusammensetzung erneut validiert und gegebenenfalls optimiert werden.

Nachfolgend kann über die Entleerungssimulation eine Optimierung der Prozessparameter erfolgen um (1) eine möglichst effiziente Entleerung und (2) eine homogene Restbeladung zur Vermeidung von Hot-Spots zu gewährleisten. Die Verwendung einer normalen Festbetschüttung ist hierbei nicht zielführend, da aufgrund der Wachsablagerungen ein zerstörungsfreier Ausbau der Schüttung nicht möglich ist. Daher wird zur Untersuchung der Einsatz eines Perlenschnurreaktors empfohlen.

In Bezug auf eine weitere Produktivitätssteigerung, respektive eine Senkung des Katalysatorbedarfs, sollten Katalysatoren mit einer erhöhten Aktivmetallbeladung näher untersucht werden. Hierfür ist jedoch der Einsatz einer Festbetttemperaturregelung notwendig, um einem Durchgehen des Reaktors entgegenzuwirken.

---

## 7 Summary and Outlook

### Background

Fischer-Tropsch synthesis (FTS) is a process for the production of hydrocarbon-based, primarily liquid fuels. In the heterogeneously catalyzed synthesis reaction, CO and H<sub>2</sub> are converted to gaseous, liquid and solid (waxy) hydrocarbons due to a broad product spectrum.

Fischer-Tropsch synthesis is currently only used commercially at a few locations (e.g. South Africa and Qatar), but is gaining renewed attention due to the energy transition. This is because FTS has the potential to produce CO<sub>2</sub>-neutral fuels in a so-called power-to-liquid process. To do this, however, green hydrogen must be produced from electrolysis powered by renewable energy. In addition, CO<sub>2</sub> separated from air or from flue or process gases must be converted into CO by the reverse water-gas shift reaction. Despite the low efficiency of the overall PtL process, it is currently considered to be without alternative in the aviation sector, where liquid fuels with a high volumetric as well as gravimetric energy density are required.

Low-temperature FTS with cobalt catalysts is particularly suitable for the production of liquid fuels. The product spectrum of the FTS results from a chain growth probability during the formation of the hydrocarbons, which is comparatively high in the low-temperature FTS and thus less value-reducing, gaseous hydrocarbons (C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub>) are produced. As consequence, however, the proportion of waxy components (> C<sub>20</sub>) is higher. The waxes accumulate in the catalyst pores, which results in a reduction in pore diffusion and a corresponding reduction in the (effective) reaction rate. At the same time, the CO/H<sub>2</sub> ratio in the catalyst particle is shifted and the methane selectivity increases. Another aspect of wax formation is the introduction of a downstream process, in which the waxy hydrocarbons have to be cracked again to obtain the desired liquid fuel fraction.

### Scope and Outline

The objective of this work is divided into three parts. First, a potential assessment of a single-stage, alternating FTS process should be carried out. The alternating FTS process consists of a production phase and a regeneration phase. In the production phase, a transient low-temperature Fischer-Tropsch synthesis takes place in a fixed bed reactor, in which the pore filling degree increases continuously. In the regeneration phase, the process is switched to hydrogenolysis conditions (CO-free gas). Hydrogenolysis (HL) is a metal-catalyzed cracking reaction and served to crack the accumulated hydrocarbons in the pore system, thus emptying it again. A regeneration effect with an increase in reaction rate and a decrease in methane selectivity is expected as a result of the draining. With a suitable choice of cycle times, significant amounts of waxes then never occur at the reactor outlet due to the accumulation and cracking of the long-chain hydrocarbons in the catalyst bed. The alternating process can then also lead to an overall increase in

productivity, if the average reaction rate of the FTS increases so much compared to the classical stationary process that this overcompensates for the short non-productive hydrogenolysis phase.

The second part of this work targeted the detailed investigation of the kinetic of hydrogenolysis of hydrocarbons that are liquid under reaction conditions. Hydrogenolysis is a reaction that has not been used specifically in process technology up to now. Rather, it was an undesired, parasitic side reaction in hydrogenation processes. Consequently, the aim of this work was to provide a basic understanding of the hydrogenolysis process at FT-relevant conditions. With regard to a simulation of the alternating process, investigations on the influence of temperature, hydrogen pressure and the chain length of the reactant hydrocarbon on the product formation rates, the selectivities and on mass transfer effects were mainly placed.

Finally, the pore emptying was to be evaluated by various simulations based on the previously determined model parameters. These included a model validation and optimization based on the draining investigations, predictions on the emptying time and the resulting product spectrum as well as a description of the upscaling capability. In combination with results of previous work on FTS kinetics and evaporation kinetics, the emptying model should provide the missing module to simulate the holistic alternating process in the future.

### **Results on the alternating Fischer-Tropsch/Hydrogenolysis process**

Before investigating the alternating Fischer-Tropsch/Hydrogenolysis process, the pore filling and pore emptying phases were first considered individually.

During the initial phase of pore filling in FTS (compared to the initial phase with largely empty pores), an increased activity and lower methane selectivity could be observed. Under the selected reaction conditions (230 °C, 15 bar, H<sub>2</sub>/CO = 2), the reaction rate decreased linearly over time and the methane selectivity increased also linearly. After about 24 h steady-state operation was achieved. In stationary operation, a 1.6-fold higher methane selectivity and a CO consumption rate lowered by 30 % could be determined. This already showed the fundamental potential for FTS operation in the transient regime with incompletely filled catalyst pores. An important requirement for utilization of this potential is an efficient regeneration phase to reach a high emptying speed and low emptying duration. While the filling time had only an insignificant influence on the emptying time, the emptying speed could be significantly increased by lowering the H<sub>2</sub> partial pressure. However, this is limited by an increase in the risk of coking with low H<sub>2</sub> partial pressure.

In alternating cycle operation with different filling times and complete emptying, the expected change in product selectivity is seen with a shift in the product spectrum. With decreasing filling time, a sharp decline in the product share of long-chain hydrocarbons is observed. This is attributed to the fact that long-chain hydrocarbons remain in the pore system during FTS and are subsequently cracked by hydrogenolysis in the regeneration phase. The resulting product spectrum could be described by a double- $\alpha$  distribution.

---

After about 24 h, a breakthrough of the long-chain hydrocarbons is observed, which is attributed to the complete filling of the catalyst's pore system.

With the reaction conditions used, the best results were obtained with cycle times of 12 h<sub>FTS</sub> and 1.6 h<sub>HL</sub>. The selectivity of the C<sub>21+</sub> hydrocarbons was reduced from 9 % to 2 % and the selectivity of the liquid fuel fraction (C<sub>5</sub> - C<sub>20</sub>) was increased by 7 %. The gaseous components remained approximately the same, with a slight overall decrease in methane selectivity. With regard to the reaction rate, a productivity increase by a factor of 1.2 of the process (FTS + HL) was achieved.

By using a catalyst with higher Co loading at a reaction temperature increased by about 10 K and slightly lowering of the chain growth probability, a realistic productivity increase of up to a factor of 2 should be possible.

### **Investigations on the reaction kinetics of hydrogenolysis with the FT-Co-catalyst**

For determining of the reaction kinetic, the selectivity and product formation rates were investigated as a function of the most important influencing parameters, such as chain length of the reactant hydrocarbons (by using model substances), reaction temperature and H<sub>2</sub>-partial pressure in a batch and semi-batch reactor.

Two mechanisms were assumed to describe the selectivity of hydrogenolysis. The main reaction of hydrogenolysis is the successive cleavage of a methyl group and hydrogenation to methane. The cleavage of methyl groups can occur consecutively without desorption. Thus, the multiple cleavage of methyl groups follows a probability distribution and could be described, analogous to the Anderson-Schulz-Flory distribution in Fischer-Tropsch synthesis, by a single parameter, the consecutive demethylation probability  $\omega$ . The consecutive demethylation probability was significantly influenced by the reaction temperature and the hydrogen partial pressure. A dependency on the chain length of the reactant hydrocarbon, on the other hand, could not be determined.

The second mechanism is the so-called C<sub>2+</sub>-mechanism. This states that, in addition to a methyl group, molecular groups with more than one C-atom are also split off from reactant hydrocarbons. Compared to the methane formation rate, the formation rate of this product group is significantly lower and amounts to less than on hundredth of the methane formation rate per cleavage product. Nevertheless, this mechanism cannot be neglected with regard to the evaporation kinetics in the draining model, since the cleavage of e.g. an octyl group corresponds to an eightfold demethylation, which leads to a significantly higher increase in vapor pressure of the crack product counterpart. The product formation rates caused by this mechanism could be normalized to the methane formation rate, but otherwise showed no pattern. The selectivity of the C<sub>2+</sub>-mechanism was therefore described by an empirical polynomial function in the range C<sub>2</sub> to C<sub>13</sub>. An influence of the chain length of the reactant hydrocarbons, the reaction temperature or the H<sub>2</sub>-partial pressure could no longer be determined after normalization on the methane formation rate.

Since the selectivities could all be related to the methane formation, only the parameterization of the methane formation rate was necessary. An LHHW approach (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) was chosen to describe the reaction kinetic. The parameterization was carried out in a H<sub>2</sub>-partial pressure range of 1 to 50 bar and temperatures of 215 to 240 °C. It is worth mentioning the high activation energy of approx. 260 kJ mol<sup>-1</sup> and the negative order with respect to H<sub>2</sub>. The negative reaction order with respect to hydrogen depends on the chain length of the model hydrocarbons used and is in the range of -3,4 (hexadecane) and -4,0 (hexatriacontane) in the numerator, respectively -2,6 (hexadecane) and -3,0 (hexatriacontane) in the denominator of the LHHW approach. By interpolating the reaction order, methane formation rates for other hydrocarbons within the investigated chain length range were also determined.

### **Draining of catalyst particles filled with model wax**

The investigations of the catalyst filled with model wax in the fixed-bed reactor were intended to provide information on the draining behavior and in particular on the superimposed evaporation kinetics. In addition, these investigations formed the basis for model validation of the draining simulation. The experiments were carried out in a tubular reactor and partly in a magnetic suspension balance with a forced flow catalyst bed.

With increasing pore emptying, the methane formation rate increases due to a decrease in the average chain length of the hydrocarbons in the pore system. However, this only applies as long as monolayer coverage of the catalyst surface is guaranteed above a pore filling degree of about 25%. The increase in the methane formation rate is more pronounced at high formation rates, since the evaporation kinetic is more limited. Below a pore filling ratio of 25 %, the active surface of the catalyst decreases and overlaps the rate increase due to the decrease in the average chain length.

With an increased methane formation rate, which is brought about by an H<sub>2</sub>-partial pressure reduction or a temperature increase, the methane content in the product spectrum after complete draining rises. Consequently, the average chain length of the corresponding crack products decreases.

The use of long-chain reactant hydrocarbons also leads to an increased methane content. This is due to the fact that secondary demethylation reactions must take place more frequently until the corresponding crack product reaches a sufficient vapor pressure to evaporate from the catalyst bed. At the same time, it can also be determined that the average chain length of the product hydrocarbons decreases with increasing chain length of the reactant hydrocarbon.

---

## Simulation for emptying a catalyst bed by hydrogenolysis

The draining simulation of a fixed bed is based on the kinetic approach and selectivities determined in this work. For the description of the evaporation kinetics, the film theory was applied. The pore-filling-dependent vapor pressures of the hydrocarbons in the pore system of the catalyst were determined according to the model of Rößler [128]. In the validation process, satisfactory simulation results were achieved by introducing a temperature- and pressure-independent demethylation probability of 0.7 and a minor adjustment of the reaction kinetic parameters  $k_{m,0}$  and  $E_A$ .

The simulation of the pore filling degree and wax composition over time within the catalyst bed shows an inhomogeneous distribution within the catalyst bed. This is an undesirable situation, especially with regard to the pore filling degree. To avoid hot spots when switching to FTS operation, a homogeneous pore filling degree in the range of the monolayer pore filling degree (approx. 25 %) would be desirable. However, the pore filling level drops faster at the reactor inlet than in the rest of the catalyst bed with increasing draining time. To avoid, or at least reduce this effect, a reversal flow direction during draining is proposed to achieve a more homogeneous distribution.

In the simulation it was also found that the conversion depends on the residence time, but not on the length of the fixed bed or the volume flow rate with a constant residence time. The increase in volumetric flow rate for a constant catalyst mass leads to a higher evaporation flow rate and a corresponding reduction in the draining time. Consequently, recycling of the product gas stream would be useful to (1) recycle unused hydrogen and (2) increase the total volumetric flow rate by using inert methane.

The draining simulation with an FTS-typical hydrocarbon mixture in the catalyst pore system delivered consistent data compared to the experimental results from the alternating process. However, a detailed experimental validation of this model calculation was not possible within the scope of this work.

## Conclusion and outlook

Within the scope of the present work, it was shown that the classical steady-state low-temperature Fischer-Tropsch synthesis in a fixed-bed reactor can be optimized with an alternating Fischer-Tropsch/hydrogenolysis process. The single-stage process leads to a lower catalyst requirement with a simultaneous increase in the desired liquid fuel fraction. A further optimization with regard to the catalyst requirement, in addition to the experimentally proven one, appears realistic.

The use of hydrogenolysis for pore draining primarily forms methane, which however can be compensated by the lower methane selectivity during transient FTS if the emptying times are moderate. With a further acceleration of hydrogenolysis, an increased methane formation during the emptying process is to be expected. If this is not compensated in the filling process (FTS), it is necessary to compare the loss of selectivity with the savings in catalyst requirements. One possibility to lower the methane formation during the filling

process for compensation is to perform the transient FT filling process in a limited lower pore filling degree range. However, the compensation possibility is limited by the filling rate and the increased methane release during the switching processes.

Under moderate conditions, no significant deactivation due to coking was observed during hydrogenolysis. Only under harsh conditions, i.e. a high reaction temperature in combination with a low H<sub>2</sub>-partial pressure, deactivation has to be expected.

The parametrization of the kinetic approach for the hydrogenolysis reaction could be carried out successfully. The use of the introduced consecutive demethylation probability leads to a simplification of the calculation of the product spectrum. In combination with the evaporation model according to Rößler [128], the drainage could then be successfully modeled.

In further experiments on the alternating process, the distribution of hydrocarbons in the pore system and the pore filling degrees during the transient FTS should be investigated in more detail. The draining model can then be revalidated and, if necessary, optimized on the basis of the new data collected with a multicomponent wax filling.

The process parameters of the alternating FTS/HL process can be further optimized via the draining simulation in order to ensure (1) the most efficient draining time and (2) a homogeneous residual load to avoid hot spots. The use of a “normal” fixed-bed reactor is not recommended for this kind of investigations, since a non-destructive removal of the catalyst bed is not possible due to the wax deposits. Therefore, the use of a single pellet string reactor is suggested.

With regard to a further increase in productivity or rather a reduction in the catalyst requirement, catalysts with an increased active metal loading should be investigated more closely. However, this requires the use of an appropriate temperature control to counteract a reactor runaway.

---

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] International Energy Agency, *World energy outlook*. OECD/IEA, Paris, **2018**.
- [2] BP Plc, *Statistical Review of World Energy 2021 | 70th edition*, London, **2021**.
- [3] Deutsche Energie-Agentur GmbH, *E-FUELS - The potential of electricity-based fuels for low-emission transport in the EU*, Berlin, **2017**.
- [4] Fischer, F., Tropsch, H., *Über die Synthese hochmolekularer Paraffin-Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd*. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 60 (**1927**), 1330-1334. DOI: 10.1002/cber.19270600610.
- [5] Stranges, A. N., *A History of the Fischer-Tropsch Synthesis in Germany 1926–45*, (Hrsg.), *Fischer-Tropsch Synthesis, Catalyst and Catalysis*. Elsevier, **2007**. DOI: 10.1016/S0167-2991(07)80469-1.
- [6] Dry, M. E., *Fischer-Tropsch Synthesis - Industrial*, in: Horváth, I. (Hrsg.), *Encyclopedia of Catalysis*. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2002**. DOI: 10.1002/0471227617.eoc094.
- [7] Keith, P. C., *Gasoline from natural gas*. Oil Gas J. 45 (**1946**), 102-112.
- [8] Pichler, H., *Development of gasoline synthesis in the United States. Hydrocol process*. Brennst.-Chem. (**1949**).
- [9] Davis, B. H., *Fischer–Tropsch synthesis: Overview of reactor development and future potentialities*. Top. Catal. 32 (**2005**), 143-168. DOI: 10.1007/s11244-005-2886-5.
- [10] Dry, M. E., *The Fischer–Tropsch process: 1950–2000*. Catal. Today 71 (**2002**), 227-241. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00453-9.
- [11] Schulz, H., *Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis*. Appl. Catal. 186 (**1999**), 3-12. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00160-X.
- [12] Dry, M. E., Erasmus, H. B.d.W., *Update of the Sasol Synfuels Process*. Annu. Rev. Energy 12 (**1987**), 1-46. DOI: 10.1146/annurev.eg.12.110187.000245.
- [13] Jess, A., Wasserscheid, P., *Chemical Technology: An integral textbook*. Wiley, Weinheim, Germany, **2013**.
- [14] Guettel, R., Kunz, U., Turek, T., *Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis*. Chem. Eng. Technol. 31 (**2008**), 746-754. DOI: 10.1002/ceat.200800023.
- [15] International Business Publications, *Doing business and investing in qatar: Strategic, practical information, regulations, contacts*, **2015**.
- [16] Eilers, H., Schaub, G., *Analysis of Three-Phase Catalytic Fuel Synthesis Reactors for Flexible Operation*. Chem. Eng. Technol. 39 (**2016**), 2107-2116. DOI: 10.1002/ceat.201600193.
- [17] Forman, G. S., Hahn, T. E., Jensen, S. D., *Greenhouse Gas Emission Evaluation of the GTL Pathway*. Environ. Sci. Technol. 45 (**2011**), 9084-9092. DOI: 10.1021/es202101b.

- [18] Karlsruher Institut für Technologie, *Power-to-Liquid: 200 Liter Sprit aus Solarstrom und dem Kohlenstoffdioxid der Umgebungsluft*, Karlsruhe, **24.07.17**.
- [19] norsk e-fuel, *Norsk e-Fuel is planning Europe's first commercial plant for hydrogen-based renewable aviation fuel in Norway*, **08.08.20**.
- [20] Martin Jendrischik, *Durchbruch für Power-to-X: Sunfire nimmt erste Co-Elektrolyse in Betrieb und startet die Skalierung*, Dresden, **15.01.19**.
- [21] Marquard & Bahls, *Marquard & Bahls to participate in Nordic Blue Crude*, Hamburg, **15.01.20**.
- [22] Kirsch, H., Brübach, L., Loewert, M., Riedinger, M., Gräfenhahn, A., Böltken, T., Klumpp, M., Pfeifer, P., Dittmeyer, R., *CO<sub>2</sub>-neutrale Fischer-Tropsch-Kraftstoffe aus dezentralen modularen Anlagen: Status und Perspektiven*. Chem. Ing. Tech. 92 (**2020**), 91-99. DOI: 10.1002/cite.201900120.
- [23] Fischer, F., Tropsch, H., *Über die direkte Synthese von Erdöl-Kohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck (Zweite Mitteilung)*. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59 (**1926**), 832-836. DOI: 10.1002/cber.19260590443.
- [24] Anderson, R. B., *Physical chemistry of the Fischer-Tropsch synthesis*. Bulletin / Bureau of Mines, Vol.580. US Gov. Print. Off., Washington, **1959**.
- [25] Rofer-DePoorter, C. K., *A comprehensive mechanism for the Fischer-Tropsch synthesis*. Chem. Rev. 81 (**1981**), 447-474. DOI: 10.1021/cr00045a002.
- [26] Wojciechowski, B. W., *The Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis*. Catal. Rev. 30 (**1988**), 629-702. DOI: 10.1080/01614948808071755.
- [27] Bukur, D. B., Todic, B., Elbashir, N., *Role of water-gas-shift reaction in Fischer-Tropsch synthesis on iron catalysts: A review*. Catal. Today 275 (**2016**), 66-75. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.11.005.
- [28] Grenoble, D., *The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction*. J. Catal. 67 (**1981**), 90-102. DOI: 10.1016/0021-9517(81)90263-3.
- [29] Tavasoli, A., Sadaghiani, K., Nakhaeipour, A., Ghalbi, M., *Cobalt loading effects on the structure and activity for Fischer-Tropsch and water-gas shift reactions of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Iran J. Chem. Chem. Eng. 26 (**2007**), 1-120.
- [30] Newsome, D. S., *The Water-Gas Shift Reaction*. Catal. Rev. 21 (**1980**), 275-318. DOI: 10.1080/03602458008067535.
- [31] Dry, M.E., *The Fischer-Tropsch Synthesis*. Catal. Sci. Technol. 1 (**1981**), 159-255.
- [32] Davis, B. H., *Fischer-Tropsch synthesis: current mechanism and futuristic needs*. Fuel Process. Technol. 71 (**2001**), 157-166. DOI: 10.1016/S0378-3820(01)00144-8.
- [33] Anderson, R.B., *Kinetics and Reaction Mechanisms of the Fischer-Tropsch Synthesis*, in: Emmett, P.H. (Hrsg.), *Catalysis*. Reinhold, New York, **1956**.

- 
- [34] Chakrabarti, D., Prasad, V., de Klerk, A., *Mechanism of the Fischer-Tropsch Process*, in: Davis, B. H., Occelli, M. L. (Hrsg.), *Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis*. CRC Press, Boca Raton, **2016**.
- [35] Fischer, F., *Die Erdölsynthese bei gewöhnlichem Druck aus den Vergasungsprodukten der Kohlen*. Brennst.-Chem. 7 (**1926**), 97-104.
- [36] Asinger, F., Steiner, H. M. E., *Paraffins: Chemistry and Technology*. Elsevier Science, Burlington, **1968**.
- [37] Craxford, S. R., Rideal, E. K., *The mechanism of the synthesis of hydrocarbons from water gas*. J. Chem. Soc. (**1939**), 1604. DOI: 10.1039/JR9390001604.
- [38] Kummer, J. T., DeWitt, T. W., Emmett, P. H., *Some mechanism studies on the Fischer-Tropsch synthesis using C<sup>14</sup>*. J. Am. Chem. Soc. 70 (**1948**), 3632-3643. DOI: 10.1021/ja01191a029.
- [39] Claeys, M., Dry, M. E., van Steen, E., Du Plessis, E., van Berge, P. J., Saib, A. M., Moodley, D. J., *In situ magnetometer study on the formation and stability of cobalt carbide in Fischer-Tropsch synthesis*. J. Catal. 318 (**2014**), 193-202. DOI: 10.1016/j.jcat.2014.08.002.
- [40] Craxford, S. R., *On the mechanism of the Fischer-Tropsch reaction*. Trans. Faraday Soc. 42 (**1946**), 576. DOI: 10.1039/TF9464200576.
- [41] Warner, B. R., Derrig, M. J., Montgomery, C. W., *Catalytic Synthesis of Hydrocarbons and Oxygenated Compounds from Ketene and its Relation to the Fischer-Tropsch Synthesis*. J. Am. Chem. Soc. 68 (**1946**), 1615-1617. DOI: 10.1021/ja01212a075.
- [42] Aaraki, M., *Methanation of carbon monoxide on nickel and nickel-copper alloys*. J. Catal. 44 (**1976**), 439-448. DOI: 10.1016/0021-9517(76)90421-8.
- [43] Yamasaki, H., Kobori, Y., Naito, S., Onishi, T., Tamaru, K., *Infrared study of the reaction of H<sub>2</sub> + CO on a Ru/SiO<sub>2</sub> catalyst*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 77 (**1981**), 2913. DOI: 10.1039/F19817702913.
- [44] Quyoum, R., Berdini, V., Turner, M. L., Long, H. C., Maitlis, P. M., *Mechanistic Studies of Methylene Chain Propagation in the Fischer-Tropsch Synthesis*. J. Catal. 173 (**1998**), 355-365. DOI: 10.1006/jcat.1997.1927.
- [45] Blyholder, G., Emmett, P. H., *Fischer-Tropsch Synthesis Mechanism Studies. The Addition of Radioactive Ketene to the Synthesis Gas*. J. Phys. Chem. 63 (**1959**), 962-965. DOI: 10.1021/j150576a044.
- [46] Hindermann, J. P., Hutchings, G. J., Kiennemann, A., *Mechanistic Aspects of the Formation of Hydrocarbons and Alcohols from CO Hydrogenation*. Catal. Rev. 35 (**1993**), 1-127. DOI: 10.1080/01614949308013907.
- [47] van Dijk, H.A.J., Hoebink, J.H.B.J., Schouten, J. C., *A Mechanistic Study of the Fischer-Tropsch Synthesis Using Transient Isotopic Tracing. Part 2: Model*

- Quantification*. Top. Catal. 26 (2003), 163-171. DOI: 10.1023/B:TOCA.0000012997.25555.85.
- [48] Takeuchi, A., Katzer, J. R., *Mechanism of methanol formation*. J. Phys. Chem. 85 (1981), 937-939. DOI: 10.1021/j150608a002.
- [49] Gnanamani, M. K., Jacobs, G., Shafer, W. D., Ribeiro, M. C., Pendyala, V. R.R., Ma, W., Davis, B. H., *Fischer Tropsch synthesis: Deuterium isotopic study for the formation of oxygenates over CeO<sub>2</sub> supported Pt-Co catalysts*. Catal. Commun. 25 (2012), 12-17. DOI: 10.1016/j.catcom.2012.03.028.
- [50] Claeys, M., van Steen, E., *Basic studies*, (Hrsg.), *Fischer-Tropsch Technology*. Elsevier, 2004. DOI: 10.1016/S0167-2991(04)80465-8.
- [51] Corral Valero, M., Raybaud, P., *Cobalt Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis: Perspectives Opened by First Principles Calculations*. Catal. Lett. 143 (2013), 1-17. DOI: 10.1007/s10562-012-0930-1.
- [52] Puskas, I., Hurlbut, R.S., *Comments about the causes of deviations from the Anderson-Schulz-Flory distribution of the Fischer-Tropsch reaction products*. Catal. Today 84 (2003), 99-109. DOI: 10.1016/S0920-5861(03)00305-5.
- [53] Ponc, V., *Some Aspects of the Mechanism of Methanation and Fischer-Tropsch Synthesis*. Catal. Rev. 18 (1978), 151-171. DOI: 10.1080/03602457808067530.
- [54] Schulz, H., *Principles of Fischer-Tropsch synthesis—Constraints on essential reactions ruling FT-selectivity*. Catal. Today 214 (2013), 140-151. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.05.009.
- [55] Iglesia, E., *Transport-enhanced  $\alpha$ -olefin readsorption pathways in Ru-catalyzed hydrocarbon synthesis*. J. Catal. 129 (1991), 238-256. DOI: 10.1016/0021-9517(91)90027-2.
- [56] Schulz, H., Claeys, M., *Reactions of  $\alpha$ -olefins of different chain length added during Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst in a slurry reactor*. Appl. Catal. 186 (1999), 71-90. DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00165-9.
- [57] Iglesia, E., Reyes, S. C., Madon, R. J., Soled, S. L., *Selectivity Control and Catalyst Design in the Fischer-Tropsch Synthesis: Sites, Pellets, and Reactors*. Adv. Catal. 39 (1993), 221-302. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60579-9.
- [58] Bartholomew, C. H., Farrauto, R. J., *Fundamentals of industrial catalytic processes*. Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, 2010. DOI: 10.1002/9780471730071.
- [59] Kuipers, E. W., Vinkenburg, I. H., Oosterbeek, H., *Chain Length Dependence of  $\alpha$ -Olefin Readsorption in Fischer-Tropsch Synthesis*. J. Catal. 152 (1995), 137-146. DOI: 10.1006/jcat.1995.1068.
- [60] Patzlaff, J., Liu, Y., Graffmann, C., Gaube, J., *Interpretation and kinetic modeling of product distributions of cobalt catalyzed Fischer-Tropsch synthesis*. Catal. Today 71 (2002), 381-394. DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00465-5.

- 
- [61] Gaube, J., Klein, H.-F., *The promoter effect of alkali in Fischer-Tropsch iron and cobalt catalysts*. Appl. Catal. 350 (2008), 126-132. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.08.007.
- [62] Snel, R., *Deviations of Fischer-Tropsch products from an Anderson-Schulz-Flory distribution*. Catal. Lett. 10 (1988), 327-330. DOI: 10.1007/BF00774875.
- [63] Puskas, I., Hurlbut, R. S., Pauls, R. E., *Telomerization Model for Cobalt-Catalyzed Fischer-Tropsch Products*. J. Catal. 139 (1993), 591-601. DOI: 10.1006/jcat.1993.1052.
- [64] Weitkamp, J., *The Influence of Chain Length in Hydrocracking and Hydroisomerization of n -Alkanes*, in: Klerk, A. de, King, D. L. (Hrsg.), *Synthetic Liquids Production and Refining*. American Chemical Society, Washington, DC, 2011. DOI: 10.1021/bk-1975-0020.ch001.
- [65] Dictor, R. A., Bell, A. T., *An explanation for deviations of Fischer-Tropsch products from a Schulz-Flory distribution*. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 22 (1983), 678-681. DOI: 10.1021/i200023a024.
- [66] Jacobs, G., Das, T. K., Zhang, Y., Li, J., Racollet, G., Davis, B. H., *Fischer-Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts*. Appl. Catal. 233 (2002), 263-281. DOI: 10.1016/s0926-860x(02)00195-3.
- [67] Mahmoudi, H., Mahmoudi, M., Doustdar, O., Jahangiri, H., Tsolakis, A., Gu, S., LechWyszynski, M., *A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation*. Biofuels Engineering 2 (2017), 11-31. DOI: 10.1515/bfuel-2017-0002.
- [68] Torres Galvis, H. M., Jong, K. P. de, *Catalysts for Production of Lower Olefins from Synthesis Gas: A Review*. ACS Catal. 3 (2013), 2130-2149. DOI: 10.1021/cs4003436.
- [69] Martínez-Vargas, D. X., Sandoval-Rangel, L., Campuzano-Calderon, O., Romero-Flores, M., Lozano, F. J., Nigam, K. D.P., Mendoza, A., Montesinos-Castellanos, A., *Recent Advances in Bifunctional Catalysts for the Fischer-Tropsch Process: One-Stage Production of Liquid Hydrocarbons from Syngas*. Ind. Eng. Chem. Res. 58 (2019), 15872-15901. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b01141.
- [70] Saib, A. M., Moodley, D. J., Ciobîcă, I. M., Hauman, M. M., Sigwebela, B. H., Weststrate, C. J., Niemantsverdriet, J. W., van de Loosdrecht, J., *Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts*. Catal. Today 154 (2010), 271-282. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.02.008.
- [71] Tsakoumis, N. E., Rønning, M., Borg, Ø., Rytter, E., Holmen, A., *Deactivation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts: A review*. Catal. Today 154 (2010), 162-182. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.02.077.

- [72] van der Laan, G. P., Beenackers, A. A.C.M., *Kinetics and Selectivity of the Fischer–Tropsch Synthesis: A Literature Review*. Catal. Rev. 41 (1999), 255-318. DOI: 10.1081/CR-100101170.
- [73] Speight, J. G., *Production of syngas, synfuel, bio-oils, and biogas from coal, biomass, and opportunity fuels*, (Hrsg.), *Fuel Flexible Energy Generation*. Elsevier, 2016. DOI: 10.1016/B978-1-78242-378-2.00006-7.
- [74] de Klerk, A., *Fischer-Tropsch Refining*. Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [75] Yates, I. C., Satterfield, C. N., *Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst*. Energy Fuels 5 (1991), 168-173. DOI: 10.1021/ef00025a029.
- [76] Sarup, B., Wojciechowski, B. W., *Studies of the fischer-tropsch synthesis on a cobalt catalyst II. Kinetics of carbon monoxide conversion to methane and to higher hydrocarbons*. Can. J. Chem. Eng. 67 (1989), 62-74. DOI: 10.1002/cjce.5450670110.
- [77] Pöhlmann, F., *Zusammenspiel von chemischer Reaktion und Porendiffusion bei der kobaltkatalysierten Fischer-Tropsch-Synthese unter Einsatz von CO<sub>2</sub>-haltigem Synthesegas*, Dissertation, Universität Bayreuth, Bayreuth, 2017.
- [78] Bond, G. C., *Metal-Catalysed Reactions of Hydrocarbons*. Fundamental and Applied Catalysis. Springer Verlag, Boston, MA, 2005.
- [79] Osterloh, W. T., Cornell, M. E., Pettit, R., *On the mechanism of hydrogenolysis of linear hydrocarbons and its relationship to the Fischer-Tropsch reaction*. J. Am. Chem. Soc. 104 (1982), 3759-3761. DOI: 10.1021/ja00377a053.
- [80] Böhringer, W., Kotsiopoulos, A., Boer, M. de, Knottenbelt, C., Fletcher, J.C.Q., *Selective Fischer-Tropsch Wax Hydrocracking—Opportunity for Improvement of Overall Gas-to-Liquids Processing*, (Hrsg.), *Fischer-Tropsch Synthesis, Catalyst and Catalysis*. Elsevier, 2007. DOI: 10.1016/S0167-2991(07)80488-5.
- [81] Robota, H. J., Jones, J., Luo, M., Stewart, A., *Hexadecane Hydrotreating as a Surrogate for Fischer-Tropsch Wax Upgrading to Aviation Fuel Using a Co-MoO<sub>3</sub>-Silica-Alumina Catalyst*, in: Klerk, A. de, King, D. L. (Hrsg.), *Synthetic Liquids Production and Refining*. American Chemical Society, Washington, DC, 2011. DOI: 10.1021/bk-2011-1084.ch012.
- [82] Kulikova, M. V., Dement'eva, O. S., Kuz'min, A. E., Chudakova, M. V., *Fischer–Tropsch synthesis and hydrogenolysis of long-chain alkanes over cobalt-containing nanosized catalysts in a slurry reactor*. Pet. Chem. 56 (2016), 1140-1153. DOI: 10.1134/S0965544116120082.
- [83] Kulikova, M. V., Dement'eva, O. S., Kuz'min, A. E., *Distribution Features of Products of Long-Chain Alkane Hydrogenolysis over Unpromoted Cobalt Catalysts*. Pet. Chem. 58 (2018), 1237-1244. DOI: 10.1134/S0965544118140086.
- [84] Kuz'min, A. E., Kulikova, M. V., Dement'eva, O. S., *Hydrogenolysis of Alkanes in a Three-Phase Slurry Reactor over Cobalt Fisher–Tropsch Catalysts: A New Product Distribution Model*. Pet. Chem. 58 (2018), 557-563. DOI: 10.1134/S0965544118070058.

- 
- [85] Sinfelt, J. H., Taylor, W. F., Yates, D. J.C., *Catalysis over Supported Metals. III. Comparison of Metals of Known Surface Area for Ethane Hydrogenolysis*. J. Phys. Chem. 69 (1965), 95-101. DOI: 10.1021/j100885a016.
- [86] Kristyan, S., Szamosi, J., *Mechanistic study of the catalytic hydrogenolysis of ethane*. J. Chem. Soc. 80 (1984), 1645. DOI: 10.1039/F19848001645.
- [87] Gucci, L., Sarma, K. V., Borkó, L., *Study on deuterium exchange in surface CH<sub>x</sub> species formed from methane over platinum, ruthenium and cobalt under non-oxidative conditions*. React. Kinet. Catal. Lett. 68 (1999), 95-104. DOI: 10.1007/BF02475491.
- [88] Kemball, C., *The Catalytic Exchange of Hydrocarbons with Deuterium*. Adv. Catal. 11 (1959), 223-262. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60419-8.
- [89] Gudkov, B., *Kinetics and mechanism of ethane hydrogenolysis on silica-supported platinum and platinum-iron catalysts*. J. Catal. 74 (1982), 207-215. DOI: 10.1016/0021-9517(82)90027-6.
- [90] Gucci, L., *The mechanism of catalytic hydrogenolysis of ethane over nickel*. J. Catal. 24 (1972), 187-196. DOI: 10.1016/0021-9517(72)90061-9.
- [91] Sinfelt, J. H., *Specificity in Catalytic Hydrogenolysis by Metals*, in: Eley, D.D., Pines, H., Weisz, P. B. (Hrsg.), *Advances in Catalysis*. Elsevier, 1973. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60299-0.
- [92] Sinfelt, J. H., *Catalytic Hydrogenolysis over Supported Metals*. Catal. Rev. 3 (1969), 175-205. DOI: 10.1080/01614947008076859.
- [93] Flaherty, D. W., Iglesia, E., *Transition-state enthalpy and entropy effects on reactivity and selectivity in hydrogenolysis of n-alkanes*. J. Am. Chem. Soc. 135 (2013), 18586-18599. DOI: 10.1021/ja4093743.
- [94] Cimino, A., Boudart, M., Taylor, H., *Ethane Hydrogenation-Cracking on Iron Catalysts with and without Alkali*. J. Phys. Chem. 58 (1954), 796-800. DOI: 10.1021/j150519a022.
- [95] Sinfelt, J. H., Taylor, W. F., *Catalytic hydrogenolysis of ethane. Variation of hydrogen pressure effects with temperature*. Trans. Faraday Soc. 64 (1968), 3086. DOI: 10.1039/TF9686403086.
- [96] Sinfelt, J., *Catalytic hydrogenolysis and dehydrogenation over copper-nickel alloys*. J. Catal. 24 (1972), 283-296. DOI: 10.1016/0021-9517(72)90072-3.
- [97] Rudd, D. F., Dumesic, J. A., *Catalyst synthesis by analogy*. Catal. Today 10 (1991), 147-165. DOI: 10.1016/0920-5861(91)80062-e.
- [98] Cortright, R. D., Watwe, R. M., Spiewak, B. E., Dumesic, J. A., *Kinetics of ethane hydrogenolysis over supported platinum catalysts*. Catal. Today 53 (1999), 395-406. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00133-9.
- [99] Cortright, R. D., Watwe, R. M., Dumesic, J. A., *Ethane hydrogenolysis over platinum*. J. Mol. Catal. 163 (2000), 91-103. DOI: 10.1016/S1381-1169(00)00402-7.

- [100] Goddard, S., Admiridi, M., Rekoske, J., Cardona-Martinez, N., Dumesic, J.A., *Kinetic simulation of heterogeneous catalytic processes: Ethane hydrogenolysis over supported group VIII metals*. J. Catal. 117 (1989), 155-169. DOI: 10.1016/0021-9517(89)90228-5.
- [101] Shang, S., Kenny, C.N., *Steady-state and transient kinetic studies of ethane hydrogenolysis over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. J. Catal. 134 (1992), 134-150. DOI: 10.1016/0021-9517(92)90217-6.
- [102] Bond, G.C., *Kinetic Modeling of Metal-Catalyzed Reactions of Alkanes*. Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997), 3173-3179. DOI: 10.1021/ie960671z.
- [103] Flaherty, D. W., Hibbitts, D. D., Iglesia, E., *Metal-catalyzed C-C bond cleavage in alkanes: effects of methyl substitution on transition-state structures and stability*. J. Am. Chem. Soc. 136 (2014), 9664-9676. DOI: 10.1021/ja5037429.
- [104] Chen, Z.-X., Aleksandrov, H. A., Basaran, D., Rösch, N., *Transformations of Ethylene on the Pd(111) Surface: A Density Functional Study*. J. Phys. Chem. 114 (2010), 17683-17692. DOI: 10.1021/jp104949w.
- [105] Bond, G. C., *The role of carbon deposits in metal-catalysed reactions of hydrocarbons*. Appl. Catal. 149 (1997), 3-25. DOI: 10.1016/s0926-860x(96)00249-9.
- [106] Weitkamp, J., *Catalytic Hydrocracking—Mechanisms and Versatility of the Process*. ChemCatChem 4 (2012), 292-306. DOI: 10.1002/cctc.201100315.
- [107] Egloff, G., Morrell, J. C., Thomas, C. L., Bloch, H. S., *The Catalytic Cracking of Aliphatic Hydrocarbons*. J. Am. Chem. Soc. 61 (1939), 3571-3580. DOI: 10.1021/ja01267a104.
- [108] Coonradt, H. L., Garwood, W. E., *Mechanism of Hydrocracking. Reactions of Paraffins and Olefins*. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 3 (1964), 38-45. DOI: 10.1021/i260009a010.
- [109] Bond, G. C., Slaa, J. C., *The origin of particle size effects in supported metal catalysts: Propane hydrogenolysis on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. J. Chem. Technol. Biotechnol. 65 (1996), 15-20. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4660(199601)65:1<15:AID-JCTB387>3.0.CO;2-Z.
- [110] Oliveira, K. de, Teschner, D., Oliviero, L., Paál, Z., *The pattern of methylcyclopentane and n-hexane reactions on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in catalytic runs of various length*. React. Kinet. Catal. Lett. 75 (2002), 185-191. DOI: 10.1023/a:1014826324289.
- [111] Bond, G. C., *Modelling alkane hydrogenolysis: identification of conditions for surface polymer formation*. Top. Catal. 39 (2006), 29-33. DOI: 10.1007/s11244-006-0034-5.
- [112] Anderson, J., *Chemisorption and reactions on metallic films*. Physical chemistry a series of monographs, Vol.24. Academic Press, London, 1971.
- [113] Bond, G. C., Garcia, J. J., *Hydrogenolysis of alkanes: reactions of n-butane on Ru/zeolite catalysts*. Catal. Sci. Technol. 7 (2017), 5294-5300. DOI: 10.1039/c7cy00677b.

- 
- [114] Tavares dos Santos, L., Hawrylak Herbst, M., Maciel Pereira, M., *Nickel Activation for Hydrogenolysis Reaction on USY Zeolite*. Catal. Lett. 92 (2004), 81-86. DOI: 10.1023/B:CATL.0000011092.23914.9d.
- [115] Machiels, C. J., *Hydrogenolysis of some small paraffinic hydrocarbons on supported ruthenium*, Dissertation, McMaster University, Hamilton Ont. Canada, 1971.
- [116] Bond, G. C., Hooper, A. D., *Kinetic analysis of the hydrogenolysis of propane on ruthenium catalysts*. React. Kinet. Catal. Lett. 68 (1999), 5-14. DOI: 10.1007/BF02475482.
- [117] Thompson, S. O., Turkevich, J., Irsa, A. P., *Reaction of Deuterium with Hydrocarbons Over a Cobalt—Thoria Fischer—Tropsch Catalyst 1*. J. Am. Chem. Soc. 73 (1951), 5213-5215. DOI: 10.1021/ja01155a062.
- [118] Lesiak, B., Jablonski, A., Palczewska, W., Kulszewicz-Bajer, I., Zagórska, M., *Identification of the carbonaceous residues at nickel and platinum surfaces on the basis of the carbon KLL spectra*. Surf. Interface Anal. 18 (1992), 430-438. DOI: 10.1002/sia.740180610.
- [119] Lankhorst, P. P., Jongste, H. C. de, Ponec, V., *Particle Size and Carbon Deposition Effects in the Hexane Reforming Reactions*, (Hrsg.), *Catalyst Deactivation*. Elsevier, 1980. DOI: 10.1016/S0167-2991(08)65217-9.
- [120] Barbier, J., Corro, G., Zhang, Y., Bournonville, J. P., Franck, J. P., *Coke formation on platinum-alumina catalyst of wide varying dispersion*. Appl. Catal. 13 (1985), 245-255. DOI: 10.1016/S0166-9834(00)81143-4.
- [121] Sarkany, A., *Surface state of working Pt IN n-hexane reforming: hydrogen effect on the formation of trapped hydrocarbons*. Catal. Today 5 (1989), 173-184. DOI: 10.1016/0920-5861(89)80024-0.
- [122] Barbier, J., *Coking of Reforming Catalysts*, (Hrsg.), *Catalyst Deactivation 1987, Proceedings of the 4th International Symposium*. Elsevier, 1987. DOI: 10.1016/S0167-2991(09)60348-7.
- [123] Taylor, E. H., Taylor, H. S., *The Hydrogenation of Ethane on Cobalt Catalysts*. J. Am. Chem. Soc. 61 (1939), 503-509. DOI: 10.1021/ja01871a080.
- [124] Hibbitts, D. D., Flaherty, D. W., Iglesia, E., *Effects of Chain Length on the Mechanism and Rates of Metal-Catalyzed Hydrogenolysis of n -Alkanes*. J. Phys. Chem. 120 (2016), 8125-8138. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00323.
- [125] Huff, G. A., Satterfield, C. N., *Liquid accumulation in catalyst pores in a Fischer-Tropsch fixed-bed reactor*. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 24 (1985), 986-995. DOI: 10.1021/i200031a015.
- [126] Rößler, S., Kern, C., Jess, A., *Formation and Vaporization of Hydrocarbons During Cobalt-Catalysed Fischer-Tropsch Synthesis*. Chem. Ing. Tech. 90 (2018), 634-642. DOI: 10.1002/cite.201700142.

- [127] Rößler, S., Kern, C., Jess, A., *Accumulation of liquid hydrocarbons during cobalt-catalyzed Fischer–Tropsch synthesis - influence of activity and chain growth probability*. Catal. Sci. Technol. 9 (2019), 4047-4054. DOI: 10.1039/c9cy00671k.
- [128] Rößler, S., *Akkumulation flüssiger Kohlenwasserstoffe im Porensystem von Kobaltkatalysatoren während der Anfangsphase der Fischer-Tropsch-Synthese*, Dissertation, University of Bayreuth, Bayreuth, 2019.
- [129] Chao, K. C., Lin, H. M., *Synthesis gas solubility in Fischer-Tropsch slurry: Final report (1988)*.
- [130] Riazi, M. R., Roomi, Y. A., *A method to predict solubility of hydrogen in hydrocarbons and their mixtures*. Chem. Eng. Sci. 62 (2007), 6649-6658. DOI: 10.1016/j.ces.2007.08.005.
- [131] Safamirzaei, M., Modarress, H., *Hydrogen solubility in heavy n-alkanes; modeling and prediction by artificial neural network*. Fluid Ph. Equilibria 310 (2011), 150-155. DOI: 10.1016/j.fluid.2011.08.004.
- [132] Gao, W., Robinson, R. L., Gasem, K. A.M., *Alternate equation of state combining rules and interaction parameter generalizations for asymmetric mixtures*. Fluid Ph. Equilibria 213 (2003), 19-37. DOI: 10.1016/S0378-3812(03)00123-7.
- [133] Breman, B. B., Beenackers, A. A.C.M., Rietjens, E. W.J., Stege, R. J.H., *Gas-Liquid Solubilities of Carbon Monoxide, Carbon Dioxide, Hydrogen, Water, 1-Alcohols (1 .ltoreq. n .ltoreq. 6), and n-Paraffins (2 .ltoreq. n .ltoreq. 6) in Hexadecane, Octacosane, 1-Hexadecanol, Phenanthrene, and Tetraethylene Glycol at Pressures up to 5.5 MPa and Temperatures from 293 to 553 K*. J. Chem. Eng. Data 39 (1994), 647-666. DOI: 10.1021/je00016a004.
- [134] Ahlers, J., Gmehling, J., *Development of a Universal Group Contribution Equation of State. 2. Prediction of Vapor–Liquid Equilibria for Asymmetric Systems*. Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002), 3489-3498. DOI: 10.1021/ie020047o.
- [135] Pöhlmann, F., Kern, C., Rößler, S., Jess, A., *Accumulation of liquid hydrocarbons in catalyst pores during cobalt-catalyzed Fischer–Tropsch synthesis*. Catal. Sci. Technol. 6 (2016), 6593-6604. DOI: 10.1039/c6cy00941g.
- [136] Erkey, C., Rodden, J. B., Akgerman, A., *A correlation for predicting diffusion coefficients in alkanes*. Can. J. Chem. Eng. 68 (1990), 661-665. DOI: 10.1002/cjce.5450680418.
- [137] Makrodimitri, Z. A., Unruh, D. J.M., Economou, I. G., *Molecular simulation of diffusion of hydrogen, carbon monoxide, and water in heavy n-alkanes*. J. Phys. Chem. B 115 (2011), 1429-1439. DOI: 10.1021/jp1063269.
- [138] Bukur, D. B., Mandić, M., Todić, B., Nikačević, N., *Pore diffusion effects on catalyst effectiveness and selectivity of cobalt based Fischer-Tropsch catalyst*. Catal. Today 343 (2020), 146-155. DOI: 10.1016/j.cattod.2018.10.069.
- [139] Froment, G. F., Bischoff, K. B., *Chemical reactor analysis and design*. Wiley series in chemical engineering. Wiley, New York, 1990.

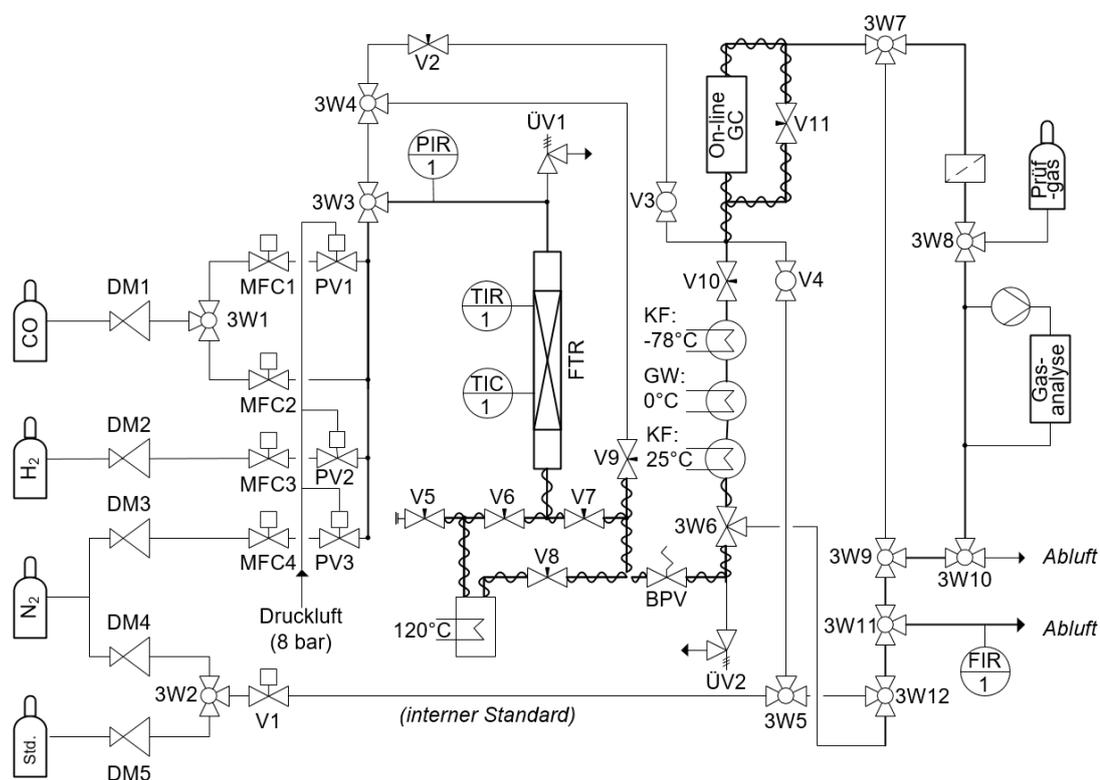
- 
- [140] Kern, C., *Verkokung und Regeneration eines Katalysators zur Reformierung von Schwerbenzin Eine Modelluntersuchung zur Kinetik des Koksabrandes im Einzelkorn und zur Reaktionstechnik der periodischen Regeneration eines Festbettreaktors*, Dissertation, RWTH Aachen, Aachen, **2003**.
- [141] Becker, H., Güttel, R., Turek, T., *Enhancing internal mass transport in Fischer–Tropsch catalyst layers utilizing transport pores*. Catal. Sci. Technol. 6 (**2016**), 275-287. DOI: 10.1039/c5cy00957j.
- [142] Fuller, E. N., Ensley, K., Giddings, J. C., *Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections*. J. Phys. Chem. 73 (**1969**), 3679-3685. DOI: 10.1021/J100845A020.
- [143] Schurm, L., Kern, C., Jess, A., *Accumulation and distribution of higher hydrocarbons in the pores of a cobalt catalyst during low-temperature Fischer–Tropsch fixed-bed synthesis*. Catal. Sci. Technol. 11 (**2021**), 6143-6154. DOI: 10.1039/D1CY01305J.
- [144] Li, J., Fischer, K., Gmehling, J., *Prediction of vapor–liquid equilibria for asymmetric systems at low and high pressures with the PSRK model*. Fluid Ph. Equilibria 143 (**1998**), 71-82. DOI: 10.1016/s0378-3812(98)00206-4.
- [145] *VDI-Wärmeatlas*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**. DOI: 10.1007/978-3-642-19981-3.
- [146] Fairbanks, D. F., Wilke, C. R., *Diffusion Coefficients in Multicomponent Gas Mixtures*. Ind. Eng. Chem. 42 (**1950**), 471-475. DOI: 10.1021/ie50483a022.
- [147] Rößler, S., Kern, C., Jess, A., *Sorption and condensation of higher hydrocarbons in a Fischer–Tropsch catalyst*. Catal. Sci. Technol. 9 (**2019**), 1902-1910. DOI: 10.1039/c8cy02551g.
- [148] Marsh, K. N., *Densities of Aliphatic Hydrocarbons \_ Alkanes*. Landolt-Börnstein, 8B. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, **1996**. DOI: 10.1007/b58738.
- [149] Seyer, W. F., Patterson, R. F., Keays, J. L., *The Density and Transition Points of the n-Paraffin Hydrocarbons*. J. Am. Chem. Soc. 66 (**1944**), 179-182. DOI: 10.1021/ja01230a004.
- [150] Hall, K. R., *Thermodynamic Properties · Vapor Pressure of Chemicals · Vapor Pressure and Antoine Constants for Hydrocarbons, and S, Se, Te, and Halogen Containing Organic Compounds*. Springer Verlag, **1999**.



## Anhang A: Ergänzungen zu den experimentellen Methoden

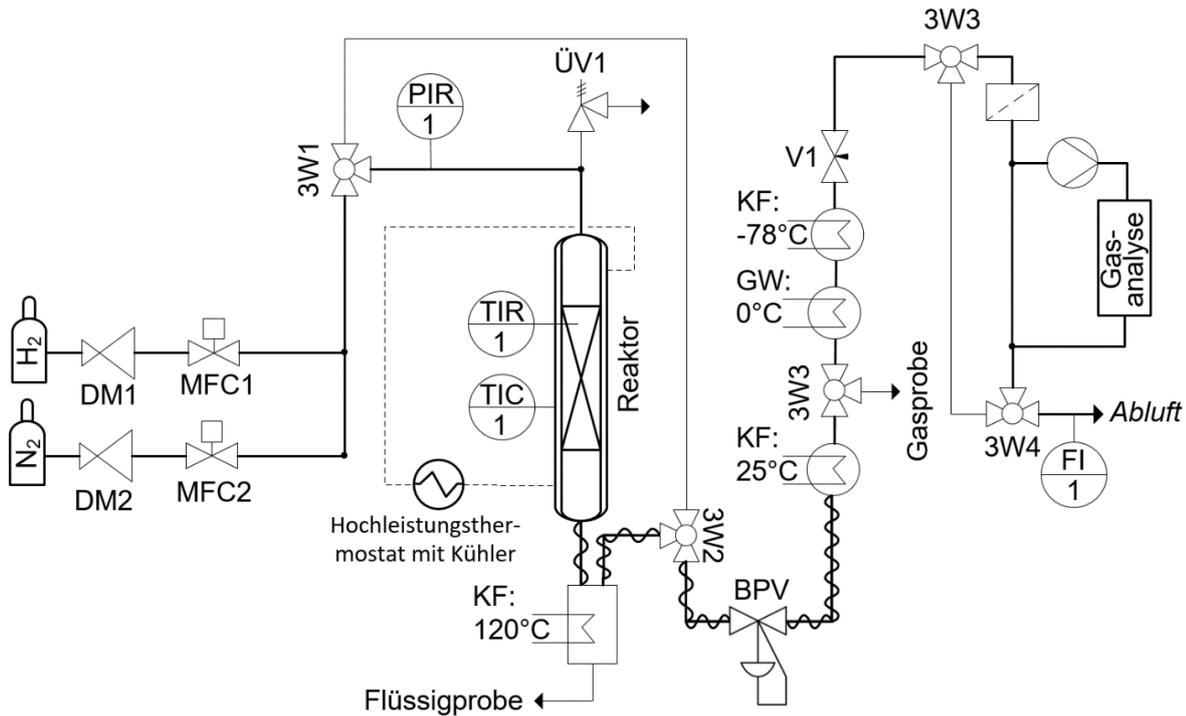
### A.1 Detaillierte Verfahrensfliessbilder der FTS- und Hydrogenolyse-Anlage

Bei dem in Kapitel 4.2.1 vorgestellten Prozessflussbild (Abb. 4.1) handelt es sich um ein vereinfachtes Flussbild für die verwendete FTS- und Hydrogenolyse-Anlage. Der Aufbau der FTS-Anlage war allerdings deutlich komplexer und ist in Abb. A.1 detaillierter dargestellt. Durch den Einsatz eines Online-GCs und einer vollständigen Automatisierung des Versuchsablaufs im alternierenden Betrieb konnten mehrtägige Untersuchungen realisiert werden. Für die Umschaltung zwischen Hydrogenolyse (HL) und FTS wurde die Gaszufuhr über die Schaltung pneumatischer Ventile gesteuert.



**Abb. A.1:** Detailliertes Verfahrensfliessbild der FTS/HL-Anlage zur Untersuchung des alternierenden Prozesses. Nomenklatur siehe Tab. 4.2.

Der Aufbau der HL-Anlage ist in Abb. A.2 dargestellt. Im Gegensatz zur FT-Anlage war der Einsatz einer Online-GC nicht zielführend. Aufgrund des schnelleren Entleerungsvorgangs mussten Gasproben in deutlich geringeren zeitlichen Abständen entnommen und quantifiziert werden als es mit der Online-GC möglich war. Die Probennahme zur Messung in der Offline-GC erfolgte dabei variabel. Über den gesamten Entleerungszeitraum wurden mindestens vier Probenbehälter gefüllt und zur Quantifizierung zurückgestellt.



**Abb. A.2:** Detailliertes Verfahrensfließbild der HL-Anlage zur Untersuchung der Entleerung eines mit modellwachs-befüllten Katalysatorbettes. Nomenklatur siehe Tab. 4.2.

## A.2 Parameter und Methoden der Gaschromatographie

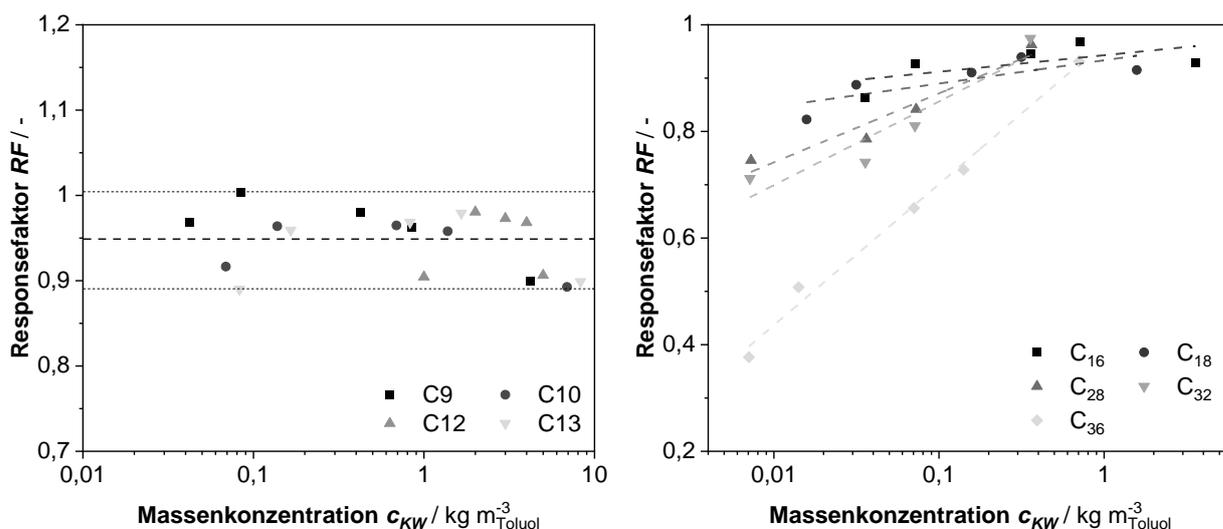
Zur vollständigen Quantifizierung des Produktspektrums bei der Hydrogenolyse als auch bei der FTS wurden insgesamt drei unterschiedliche Gaschromatographen eingesetzt. Die Quantifizierung der Kohlenwasserstoffe in der Gasphase ( $C_2 - C_{12}$ ) erfolgte im Perkin Elmer Clarus 500, die Flüssigphasenkomponenten in einem Bruker 450-GC (Gaswäscher und Trockeneiskühlfalle: ca.  $C_5 - C_{16}$ ) und die Bestandteile der Wachsphase (Hochtemperatur- und Raumtemperaturkühlfalle:  $C_{10+}$ ) wurden in einem Varian CP-3800-GC quantifiziert. Um eine vollständige Lösung der Wachsphase in der Hochtemperatur- und Raumtemperaturkühlfalle zu gewährleisten, wurden diese mit Toluol (ca. 50 ml) gespült und, nach der Zugabe des internen Standards, im geschlossenen Zustand auf ca. 50 °C erwärmt und mehrfach geschüttelt. Vor dem Öffnen der Kühlfallen zur Probenahme wurden diese wieder abgekühlt, um den Verlustanteil im Bereich der Niedrigsieder möglichst gering zu halten. Die verwendeten Gaschromatographen und deren Einstellungsparameter sind in Tab. A.1 aufgelistet.

Die in der Gasprobe quantifizierten höheren Kohlenwasserstoffe wurden teilweise in dem Spektrum der Flüssigphasenkomponenten redundant gemessen. Die Quantifizierung höherer Kohlenwasserstoffe aus dem Gasprobenbehälter ist jedoch wegen einer Kondensation der Kohlenwasserstoffe im Probenbehälter fehlerbehaftet, weshalb hier nur Kohlenwasserstoffe bis  $C_5$  berücksichtigt wurden.

**Tab. A.1:** Verwendete Gaschromatographen und Einstellungsparameter der Gasphasen-GC (Perkin Elmer Clarus 500), der Flüssigphasen-GC (Bruker 450-CG) und der Wachsphasen-GC (Varian CP-3800).

	<b>Perkin Elmer Clarus 500</b>	<b>Bruker 450-GC</b>	<b>Varian CP-3800</b>
<b>Phase</b>	Gasphase (C <sub>2</sub> – C <sub>5</sub> )	Flüssigphase (C <sub>6</sub> – C <sub>16</sub> )	Wachphase (C <sub>10+</sub> )
<b>Interner Standard</b>	Propen	Cyclooctan	Cyclooctan
<b>Säule</b>	Petrocol DH	Agilent Ultra 2	Agilent DB5
<b>Säulenmaße (l; d)</b>	100 m; 0,25 mm	50 m 0,32 mm	15 m; 0,32 mm
<b>Filmdicke</b>	0,5 µm	0,5 µm	0,1 µm
<b>Injektionsvolumina</b>	500 µl	1 µl	1 µl
<b>Injektortemperatur</b>	200 °C	250 °C	290 °C
<b>Split</b>	1:30	1:20	1:10
<b>Temperaturprogramm</b>	1. 10 min bei 0 °C 2. 5 K min <sup>-1</sup> auf 40 °C 3. 40 K min <sup>-1</sup> auf 230 °C 4. 21 min bei 230 °C	1. 2 min bei 35 °C 2. 10 K min <sup>-1</sup> auf 250 °C 3. 20 K min <sup>-1</sup> auf 320 °C 4. 5 min bei 320 °C	1. 10 min bei 35 °C 2. 20 K min <sup>-1</sup> auf 350 °C 3. 10 min bei 350 °C
<b>Trägergas, Fluss</b>	He, 2 ml min <sup>-1</sup>	He, 2 ml min <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> , 2 ml min <sup>-1</sup>
<b>Detektor</b>	FID	FID	FID
<b>Auswertungssoftware</b>	TotalChrom Workstation Ver. 6.3.1	Galaxie CDS Ver. 1.9	Star Chromatography Workstation Ver. 6.41

Im GC Varian CP-3800 konnte bei der Quantifizierung der Kohlenwasserstoffe ein konzentrationsabhängiger Responsefaktor festgestellt werden. Bis zu einer Kettenlänge von C<sub>13</sub> liegt noch ein konstanter Responsefaktor vor (siehe Abb. A.3 links).



**Abb. A.3:** (Konzentrationsabhängige) Responsefaktoren der Varian CP-3800 zur Quantifizierung der Wachphase.

Bei höheren Kettenlängen ab C<sub>16</sub> fällt der Responsefaktor jedoch mit abnehmenden Massenkonzentrationen verstärkt ab (siehe Abb. A.3 rechts). Für eine korrekte Quantifizierung der höheren Kohlenwasserstoffe war es daher notwendig die Responsefaktoren iterativ zu bestimmen.

Der Produktstoffmengenanteil in der Gasphase während der Reaktion bzw. die kumulierten Produktstoffmengen nach der Reaktion (Flüssigphase) konnte durch Zugabe des internen Standards (Tab. A.1) und der Korrelation der Peakflächen berechnet werden. Unter zusätzlicher Berücksichtigung des jeweiligen Responsefaktors gilt zur Berechnung des Produktstoffmengenanteils in der Gasphase mit dem internen Standard Propen ( $RF_{Propen} = 1$ ):

$$y_{Ci} = \frac{RF_{Propen}}{RF_{Ci}} \cdot \frac{A_{Ci/i}}{A_{Propen/3}} \cdot y_{Propen} \quad (\text{A.1})$$

Zur Berechnung der Produktmenge in der Flüssigphase wurde zur vereinfachten Auswertung die Masse  $m_{Cyclooctan}$  bzw. die Produktmassenkonzentration  $c_{Cyclooctan}$  des internen Standards im verwendeten Lösungsmittel mit bekanntem Volumen verwendet. Entsprechend nachfolgender Gleichung konnte so direkt die jeweilige Produktmasse ermittelt werden:

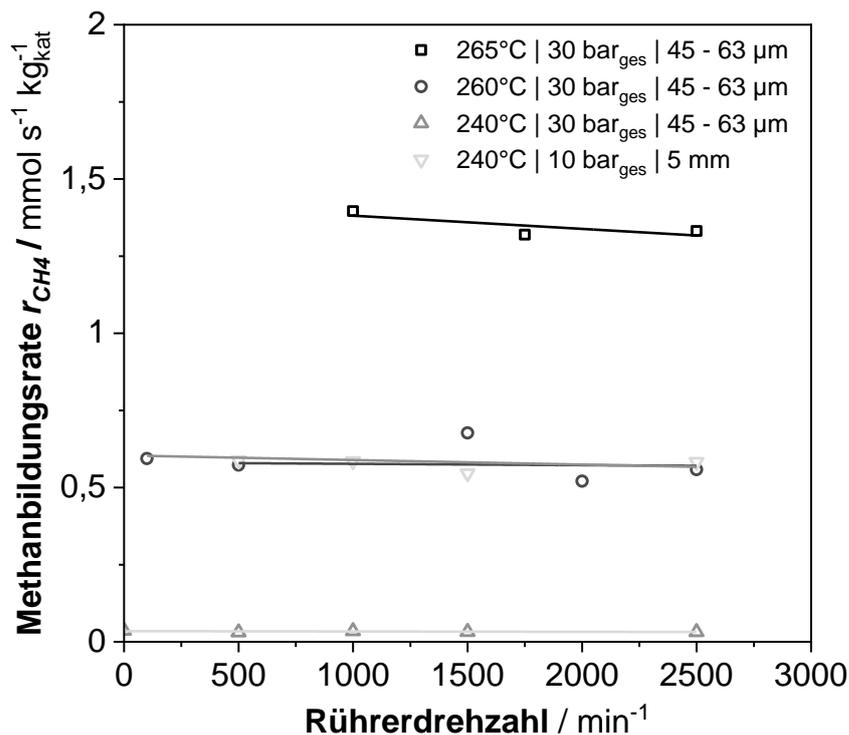
$$m_{Ci} = \frac{RF_{Cyclooctan}}{RF_{Ci}} \cdot \frac{A_{Ci}}{A_{Cyclooctan}} \cdot m_{Cyclooctan} \quad \text{mit } c = \frac{m}{V_{Toluol}} \quad (\text{A.2})$$

## Anhang B: Ergänzende Versuchsergebnisse

### B.1 Reproduzierbarkeit und Stofftransportlimitierung im Batchreaktor

Bei der Ermittlung der intrinsischen Reaktionskinetik einer heterogen-katalysierten Reaktion im Batchreaktor muss sichergestellt werden, dass die Reaktion nicht durch Stofftransportprozesse limitiert ist. Zu nennen ist hier zum einen der äußere Stofftransport durch Grenzflächendiffusion. Dabei kann sowohl der Stoffübergang an den Phasengrenzflächen zwischen der Gasphase und der Flüssigphase als auch zwischen der Flüssigphase und der Partikeloberfläche limitierend sein. Zum zweiten kann der innere Stofftransport (Porendiffusion) ursächlich sein.

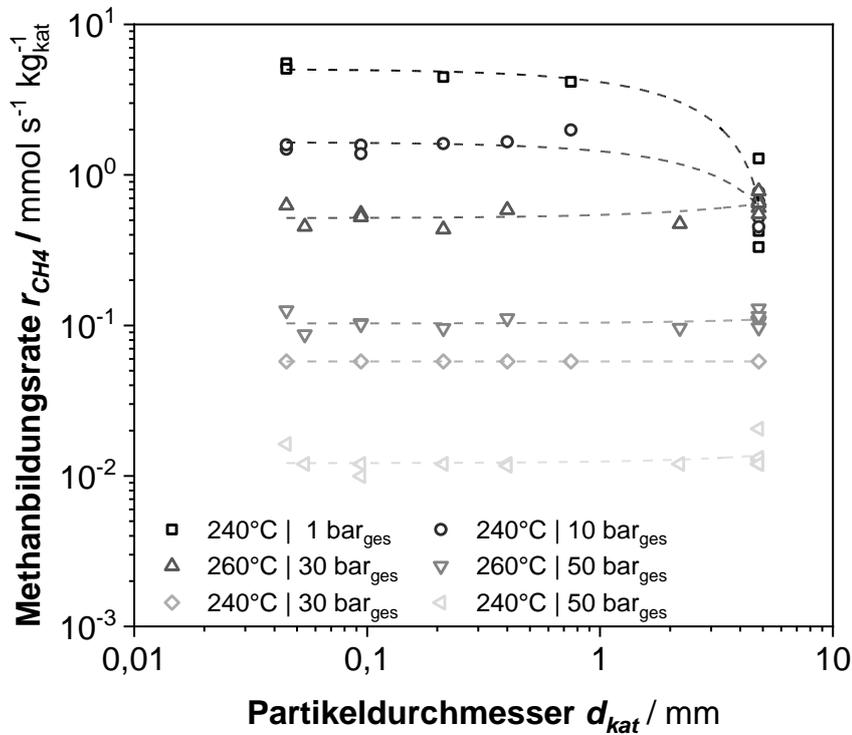
Zum Ausschluss eines äußeren Stofftransports erfolgte eine Drehzahlvariation bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen, Reaktordrücken und Partikeldurchmessern gemäß Abb. B.1. Eine Erhöhung der Rührerdrehzahl führt im Allgemeinen zu einem verbesserten äußeren Stofftransport. In Abhängigkeit der Rührerdrehzahl konnte jedoch keine signifikante Änderung der Methanbildungsrate festgestellt werden. Eine Stofftransportlimitierung durch äußeren Stofftransport konnte somit ausgeschlossen werden.



**Abb. B.1:** Drehzahlvariation zum Ausschluss einer Limitierung im äußeren Stofftransport bei den Kinetikversuchen im (Semi-)Batchreaktor.

Eine Abnahme der H<sub>2</sub>-Konzentration innerhalb des Katalysatorpartikels wird durch Porendiffusion und somit maßgeblich durch den Partikeldurchmesser beeinflusst. Zum Ausschluss einer inneren Stofftransportlimitierung erfolgte eine Partikelgrößenvariation bei verschiedenen Reaktionsbedingungen (Abb. B.2). Für Partikelgrößen  $d_p$  kleiner 2 mm kann gemäß den Untersuchungsergebnissen eine Stofftransportlimitierung durch Porendiffusion ausgeschlossen werden. Allerdings wurde bei der Verwendung der Groß-

partikel ( $d_p = 5 \text{ mm}$ ) bei hohen Methanbildungsraten ein Einbruch der Reaktionsrate festgestellt. Bei einer klassischen Reaktion mit positiver Reaktionsordnung würde dies auf eine Porendiffusionslimitierung hinweisen. Bei der Hydrogenolyse liegt jedoch eine negative Reaktionsordnung bezüglich Wasserstoffes vor. Eine wenig stark ausgeprägte  $\text{H}_2$ -Stofftransportlimitierung sollte in diesem Fall zu einer Erhöhung der Methanbildungsrate führen. Somit ist die Verringerung der Reaktionsrate bei den Großpartikeln nicht eindeutig nachvollziehbar. Es muss daher angenommen werden, dass in diesem Fall ein anderer Mechanismus vorliegt: Möglicherweise führt eine vorliegende Stofftransportlimitierung durch Porendiffusion zwar zu einer Verarmung der  $\text{H}_2$ -Konzentration innerhalb der Poren, gleichzeitig wird aber auch die Bildung stark dehydrierter Oberflächenspezies begünstigt, welche wiederum eine (reversiblen) Oberflächeninhibierung oder gar eine Deaktivierung durch Verkokung verursachen.

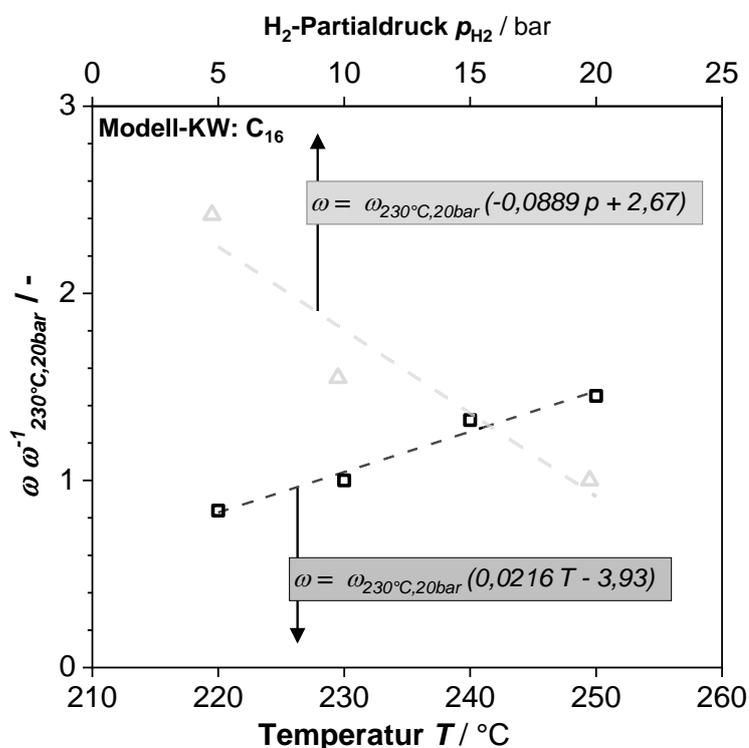


**Abb. B.2:** Variation des Partikeldurchmessers bei einer Rührerdrehzahl von  $2500 \text{ min}^{-1}$  zum Ausschluss einer Stofftransportlimitierung durch Porendiffusion bei den Kinetikversuchen im Semi-Batchreaktor.

Entsprechend der hier vorgestellten Versuchsergebnisse erfolgten die Untersuchungen im (Semi-)Batchreaktor mit der maximalen Drehzahl von  $2500 \text{ min}^{-1}$  und einem Katalysatordurchmesser von  $45 \mu\text{m}$ . Eine Stofftransportlimitierung konnte so auch bei hohen Methanbildungsraten ausgeschlossen werden.

## B.2 Ermittlung der konsekutiven Demethylierungswahrscheinlichkeit $\omega$

Innerhalb der Versuchsreihe zur konsekutiven Demethylierungswahrscheinlichkeit  $\omega$  im Semi-Batchreaktor wurde deren Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur  $T$  und dem  $H_2$ -Partialdruck  $p_{H_2}$  im Bereich von 220 bis 250 °C respektive von 5 bis 20 bar $_{H_2}$  untersucht. Die in Abb. B.3 dargestellten Versuchsergebnisse beschränken sich dabei auf den Modellkohlenwasserstoff Hexadecan ( $C_{16}H_{24}$ ), eine Kettenlängenabhängigkeit der konsekutiven Demethylierungswahrscheinlichkeit konnte gemäß Kapitel 5.2.1.2 nicht festgestellt werden. Mit zunehmender Reaktionstemperatur  $T$  konnte eine Zunahme der relativen konsekutiven Demethylierungswahrscheinlichkeit und mit steigendem  $H_2$ -Partialdruck eine abnehmende Wahrscheinlichkeit bei der sukzessiven Demethylierung beobachtet werden, welche durch einen linearen Zusammenhang beschrieben wurde (Abb. B.3).



**Abb. B.3:** Lineare Regression zur Ermittlung der konsekutiven Demethylierungswahrscheinlichkeit  $\omega$  in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  und des  $H_2$ -Partialdrucks  $p_{H_2}$  in Bezug auf die ermittelte konsekutive Crackwahrscheinlichkeit bei 230 °C und 19,8 bar $_{H_2}$  (20 bar $_{ges}$ ).

Entsprechend der linearen Regression wurde Gleichung (B.1) zur Ermittlung der temperatur- und druckabhängigen Demethylierungswahrscheinlichkeit aufgestellt. Im Rahmen der Modelloptimierung in Kapitel 5.5.2.1 wurde für die Simulation hingegen eine konstante konsekutive Demethylierungswahrscheinlichkeit angenommen, da diese zu insgesamt besseren Modellergebnissen führte. Es bleibt ungeklärt, ob mechanistische Unterschiede zwischen dem Semi-Batchreaktor und dem Festbettreaktor hierfür ursächlich

sind oder durch die Fixierung der konsekutiven Demethylierungswahrscheinlichkeit ein im Modell unberücksichtigter Einflussfaktor kompensiert wird.

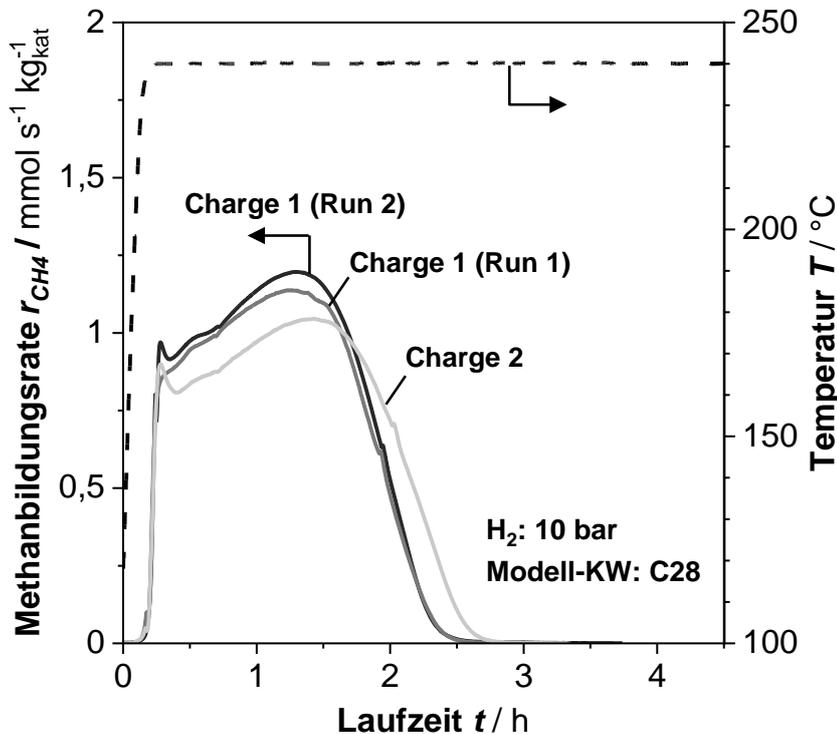
$$\omega = \omega_{230^\circ\text{C},20\text{bar}} \cdot (0,0216 \cdot T - 3,93) \cdot (2,67 - 0,0889 \cdot p_{\text{H}_2}) \quad (\text{B.1})$$

$$\omega_{230^\circ\text{C},20\text{bar}} = 0,31 \mid \text{Gültigkeitsbereich: } 220^\circ\text{C} < T < 250^\circ\text{C}$$

$$5 \text{ bar} < p_{\text{H}_2} < 20 \text{ bar und } \omega \leq 0,79$$

### B.3 Reproduktionsmessungen bei der Entleerung eines mit Modellwachs befüllten Katalysators im Festbett

Zur Validierung vergleichbarer Versuchsergebnisse bei der Entleerung einer Katalysator-schüttung durch Hydrogenolyse im Festbettreaktor wurden Wiederholungsmessungen und Vergleichsmessungen unterschiedlicher Chargen durchgeführt. In Abb. B.4 ist ein beispielhafter Vergleich der Methanbildungsraten einer Doppelmessung mit Charge 1 und einer weiteren Vergleichsmessung mit Charge 2 dargestellt.



**Abb. B.4:** Methanbildungsraten der Reproduktionsmessungen im FBR während der instationären Entleerung eines mit n-Octacosan beladenen Katalysatorbetts ( $d_p = 2,2 \text{ mm}$ ) bei 10 bar  $\text{H}_2$ -Partialdruck ( $p_{\text{ges}} = 16 \text{ bar}$ , Rest:  $\text{N}_2$ ). Vergleich zwischen Wiederholungsmessung der ersten Charge (Charge 1) und zusätzliche Vergleichsmessung mit einer zweiten Charge (Charge 2). Weitere Reaktionsbedingungen im FBR:  $m_{\text{kat}} \approx 5 \text{ g}$ ,  $\tau^* = 9581 \text{ kg}_{\text{kat}} \text{ s m}^{-3}$ ,  $U_{\text{leer, RB}} \approx 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ,  $P_0 = 90 - 95 \%$ .

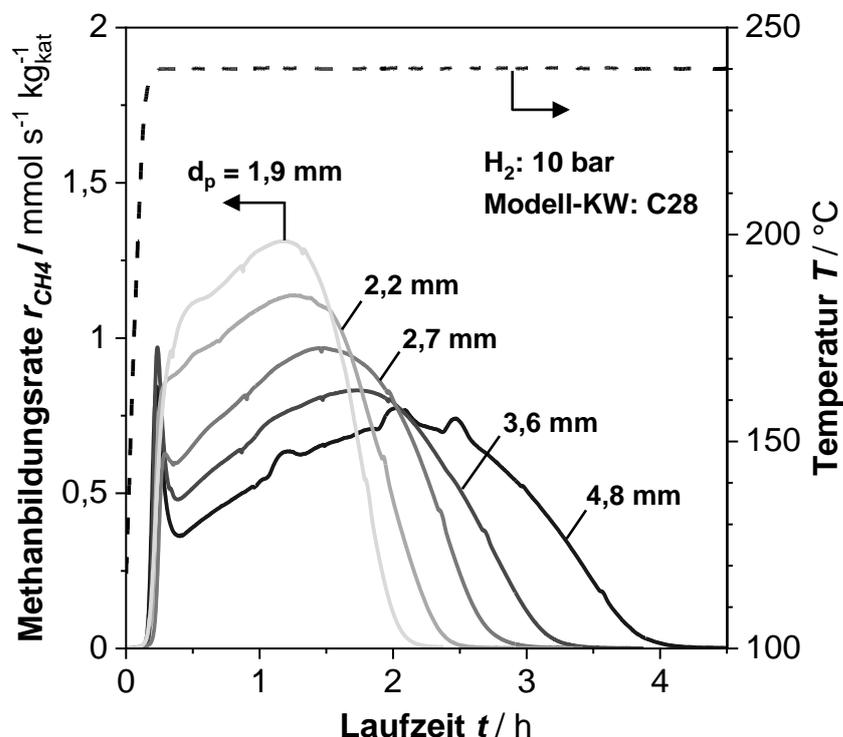
Bei der Wiederholungsmessung der Charge 1 wurde keine Abnahme in der Methanfreisetzung festgestellt, die auf eine fortschreitende Deaktivierung während des Entleerungsvorganges hindeuten würde. Die Vergleichsmessung mit Charge 2 wies eine etwas geringere Methanfreisetzungsrates auf, wobei die initiale Methanfreisetzung etwa 20 % geringer war als bei Charge 1. Mögliche Ursachen für die Abweichung sind zum Beispiel

Ungenauigkeit in den Quantifizierungsmessungen, eine nicht vollständig homogene Partikelgrößenverteilung, unvollständige Beladung mit Modellkohlenwasserstoff oder eine generelle Inhomogenität der verwendeten Katalysatorpartikel.

Im Rahmen der Messgenauigkeit wurde eine Abweichung von  $\pm 10\%$  bei der Methanbildungsrate als ausreichend befunden. Des Weiteren wurde die Verwertung der Versuchsergebnisse durch eine kohlenstoffbasierte Massenbilanz bezüglich der theoretischen Beladung (Einwaage) und der quantifizierten Produkte auf eine maximale Abweichung von  $\pm 15\%$  begrenzt. Zur Kontrolle erfolgten darüber hinaus zwischen den Versuchsreihen regelmäßige Wiederholungsmessungen bei definierten Standardbedingungen.

#### B.4 Variation der Partikelgröße bei der Entleerung eines mit Modellwachs befüllten Katalysators im Festbett

Im Rahmen der Versuchsreihen zur Untersuchung der Entleerung eines mit Modellwachs beladenen Katalysatorbettes durch Hydrogenolyse wurde neben den in Kapitel 5.3 vorgestellten Versuchsreihen auch eine Variation des Partikeldurchmessers durchgeführt. Hierzu wurden zylindrische Vollpartikel mit dem Äquivalenzdurchmesser  $d_p = 4,8$  mm durch Brechen schrittweise zerkleinert und Partikelgrößenchargen bis zu einem Durchmesser  $d_p = 1,9$  mm hergestellt. Die Methanbildungsraten während des Entleerungsvorgangs dieser Partikelgrößenvariation sind in Abb. B.5 dargestellt.



**Abb. B.5:** Methanbildungsrate im FBR bei verschiedenen Partikeldurchmessern während der instationären Entleerung des mit Modellwachs (C<sub>28</sub>) beladenen Katalysatorbettes bei 10 bar<sub>H<sub>2</sub></sub> ( $p_{\text{ges}} = 16$  bar, Rest: N<sub>2</sub>) und 240 °C. Weitere Reaktionsbedingungen:  $m_{\text{kat}} \approx 5$  g,  $\tau^* = 9581$  kg<sub>kat</sub> s m<sup>-3</sup>,  $U_{\text{leer, RB}} \approx 5,5 \cdot 10^{-3}$  m s<sup>-1</sup>,  $P_0 = 90\text{-}95\%$ .

Das Ergebnis dieser Versuchsreihe birgt einen gewissen Widerspruch zu den Schlussfolgerungen dieser Arbeit: Innerhalb dieser Messreihe konnte ein Anstieg der Methanfreisetzung mit abnehmenden Partikeldurchmessers festgestellt werden. Dabei wurde insbesondere bei großen Partikelradien ein Überschwingen der initialen Methanfreisetzung beobachtet.

Nach den bisherigen Ergebnissen kann davon ausgegangen werden, dass im isothermen Zustand keine Stofftransportlimitierung bezüglich  $H_2$  vorliegt und auch der Abtransport der Kohlenwasserstoffe keinen signifikanten Einfluss auf die Kinetik der Hydrogenolyse haben sollte. Daher wird postuliert, dass die partikelgrößenabhängige Methanfreisetzungsrates während des Entleerungsvorganges auf einen kurzzeitigen Verkokungsprozess während des Aufheizens zurückzuführen ist:

Während des Aufheizvorgangs ( $< 15$  min) wird durch eine geringere  $H_2$ -Löslichkeit und langsamere Diffusion bei niedrigen Temperaturen zunächst ein  $H_2$ -Defizit begünstigt. Durch dieses Defizit wird die Reaktionsgeschwindigkeit während der Aufheizvorgangs beschleunigt und es findet ein Überschwingen der Methanfreisetzung statt. Hierdurch entsteht kurzzeitig ein wasserstofffreier Bereich im Katalysatorzentrum, welcher zu einer örtlichen Inhibierung bzw. Verkokung des Katalysators führt. Die Ausprägung bzw. Größe des Verkokungsbereichs wird durch größere Partikelradien begünstigt. Ein ähnliches, aber deutlich stärker ausgeprägtes Katalysatordeaktivierungsverhalten konnte beobachtet werden, wenn zunächst in einer reinen Stickstoffatmosphäre aufgeheizt wird. Hier fand während des Aufheizvorganges eine leichte Methanfreisetzung statt und nach dem Umschalten vom Stickstoff- auf den Wasserstoffeed konnte eine deutlich verringerte Aktivität beobachtet werden.

## Anhang C: Nebenrechnungen und Modellierungsergebnisse

### C.1 Äußerer Stofftransport an der Partikeloberfläche

In Kapitel 5.4 wurde der mögliche stofftransportlimitierende Einfluss der Porendiffusion, dessen Auswirkungen auf das intrapartikuläre H<sub>2</sub>-Konzentrationsprofil und auf die effektive Methanbildungsrate analysiert. Hierbei wurde postuliert, dass im Festbettreaktor eine Limitierung durch äußeren Stofftransport ausgeschlossen werden kann. Die Richtigkeit dieser Annahme wird nachfolgend gezeigt:

Im stationären Zustand entspricht die intrapartikuläre H<sub>2</sub>-Verbrauchsrate der Hydrogenolyse-reaktion gemäß Gl. (C.1) dem äußeren Stoffübergang an der Partikelgrenzschicht. Dabei wird vereinfachend angenommen, dass die H<sub>2</sub>-Verbrauchsrate der Methanbildungsrate entspricht ( $r_{m,CH_4} = r_{m,H_2}$ ). Die Transportgeschwindigkeit durch die Grenzschicht wird durch den Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$ , die spez. Oberfläche  $A_m$  sowie dem H<sub>2</sub>-Konzentrationsgradienten, d.h. der Differenz zwischen Bulkkonzentration  $c_{H_2,g}$  und der Oberflächenkonzentration  $c_{H_2,s}$ , bestimmt.

$$r_{mH_2,eff} = \beta_{H_2} \cdot A_m (c_{H_2,g} - c_{H_2,s}) \quad (C.1)$$

Für eine Worst-Case-Abschätzung wird der Sauterdurchmesser des technischen Katalysatorpartikels ( $d_{p,\ddot{a}qu} = 4,8 \text{ mm}$ ,  $A_m = 0,86 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ ) verwendet und die Reaktionsrate  $r_{mH_2,eff}$  mit  $10 \text{ mmol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  angenommen. Eine derart hohe Rate wurde lediglich während der kinetischen Untersuchungen im Semi-Batchreaktor erreicht. Im Festbettreaktor lagen die Reaktionsraten bedingt durch die zu geringe Wärmeabfuhr im unverdünnten Festbett unterhalb von  $3 \text{ mmol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  und waren somit deutlich niedriger.

Der Stoffübergangskoeffizient  $\beta_{H_2}$  kann aus der Sherwood-Zahl  $Sh_{bed}$  der Schüttung, dem binären Diffusionskoeffizienten  $D_{H_2,N_2}$  ( $= 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  bei  $240 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $16 \text{ bar}$ ) und der charakteristischen Länge  $d_p$  ermittelt werden:

$$\beta_{H_2} = Sh_{bed} \cdot \frac{D_{H_2,N_2}}{d_p} \quad (C.2)$$

Die Sherwood-Zahl  $Sh_{bed}$  der Schüttung berechnet sich wie folgt aus der Schmidt-Zahl  $Sc$  und der schüttungsbezogenen Reynolds-Zahl  $Re_{p,bed}$  (Details siehe [13]):

$$Sh_{bed} = (1 + 1,5 \cdot (1 - \varepsilon_{schüttung})) \cdot (2 + 0,664 \cdot Re_{p,bed}^{0,5} \cdot Sc^{1/3}) \quad (C.3)$$

$$Sc = \frac{v_g}{D_{H_2,N_2}} \quad (C.4)$$

Bei einer Leerrohrgeschwindigkeit von  $0,0034 \text{ m s}^{-1}$  und einer kinematischen Viskosität  $v_g$  der Gasphase (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 5:3) von  $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  ist der Stoffübergangskoeffizient  $\beta_{H_2}$   $0,041 \text{ m s}^{-1}$ . Entsprechend Gl. (C.5) ergibt dies bei  $10 \text{ bar}_{H_2}$  ein Konzentrationsverhältnis  $c_{H_2,s} \cdot c_{H_2,g}^{-1}$  von  $0,999$  und auch bei einem unrealistisch niedrigen H<sub>2</sub>-Partialdruck von  $1 \text{ bar}_{H_2}$  liegt noch ein Verhältnis von  $0,989$  vor.

$$\frac{c_{H_2,s}}{c_{H_2,g}} = 1 - \frac{r_{mH_2,eff}}{\beta_{H_2} \cdot A_m \cdot c_{H_2,g}} \quad (C.5)$$

Eine Stofftransportlimitierung durch äußeren Stofftransport kann somit auch bei harschen Reaktionsbedingungen ausgeschlossen werden.

## C.2 Modellierung der Festbettentleerung mittels Hydrogenolyse

*In Kapitel 5.5.2 wurde das optimierte Simulationsmodell vorgestellt und angewandt. Im Optimierungsprozess zu diesem Simulationsmodell wurde unter anderem die Modellannahme zum Monolagen-Porenfüllgrad, zur Crackwahrscheinlichkeit und zum  $S_{C_2+}$ -Crackmechanismus näher untersucht. Die Ergebnisse der entsprechenden Sensitivitätsanalysen werden nachfolgend vorgestellt. Auf Basis der optimierten Modellparameter wird im Anschluss ein vollständiger Abgleich der Modellergebnisse zu den experimentell ermittelten Daten aus den Entleerungsversuchen gezeigt, welcher in Kapitel 5.5.2.1 nur auszugsweise gegeben ist.*

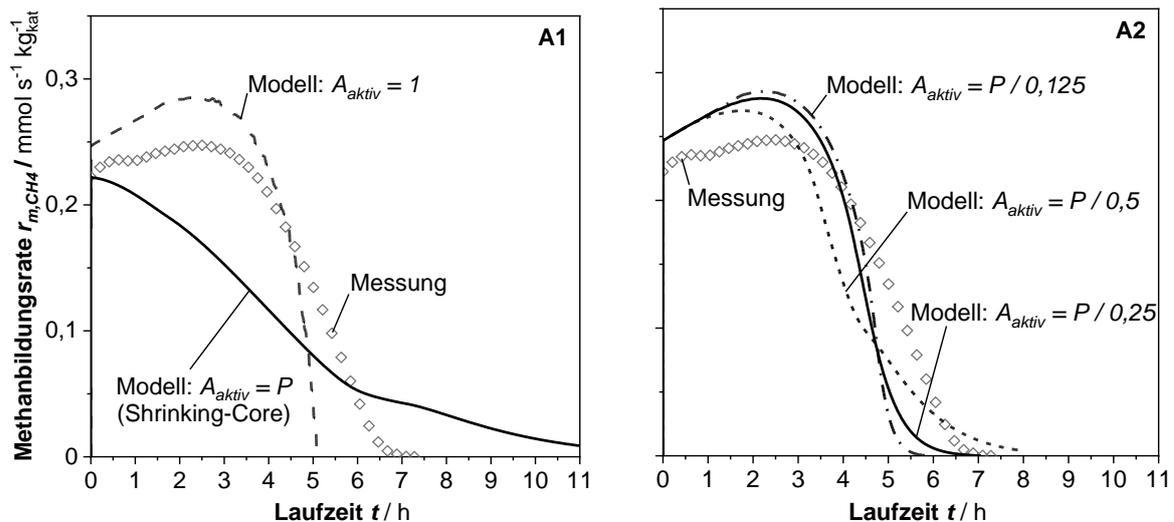
### C.2.1 Sensitivitätsanalysen

#### Monolagen-Porenfüllgrades

Im Rahmen der Modelloptimierung wurden verschiedene Modellannahmen evaluiert. Bei der Beschreibung der aktiven Katalysatoroberfläche während des Entleerungsvorgangs wurde gemäß Rößler [128] angenommen, dass die Katalysatoroberfläche bis zum Erreichen eines Grenz-Porenfüllgrades vollständig benetzt ist. Der Grenz-Porenfüllgrad wird dabei mit der Monolagenbedeckung korreliert. Nimmt der Porenfüllgrad weiter ab, ist eine vollständige Oberflächenbenetzung nicht mehr gegeben. Unter der Annahme, dass eine Gasphasenreaktion in den Poren vernachlässigbar ist, gilt für die aktive Oberfläche unterhalb der Monolagenbedeckung folglich  $A_{aktiv} = P \cdot P_{Mono}^{-1}$ . Theoretisch wären auch zwei weitere Szenarien bei der Entleerung vorstellbar: (1) Es bildet sich keine Monolage aus sondern, die Entleerung findet von außen nach innen entsprechend dem Shrinking-Core-Modell statt ( $A_{aktiv} = P$ ) oder (2) die Gasphasenreaktion in den Katalysatorporen ist nicht vernachlässigbar und erfolgt auf einem ähnlichen Geschwindigkeitsniveau wie die Flüssigphasenreaktion. Unter dieser Annahme wäre der Benetzungsgrad irrelevant und es gilt  $A_{aktiv} = 1$ . Der Einfluss der unterschiedlichen Modellannahmen zur Beschreibung der aktiven Oberfläche auf die Methanbildungsrate während des Entleerungsvorgangs und der Produktverteilung sind in Abb. C.1 und Abb. C.2 dargestellt. Die weiteren Modellparameter entsprechen denen des nicht optimierten Simulationsmodell gemäß Kapitel 5.5.1.

In Abb. C.1 (A1) ist sofort erkennbar, dass das Simulationsmodell mit dem Shrinking-Core-Ansatz nicht geeignet ist, den realen Verlauf der Methanfreisetzung abzubilden. Die modellierte Methanbildungsrate beim Shrinking-Core-Modell fällt sofort zu Beginn des Entleerungsvorgangs sukzessive ab. Sie weist somit einen deutlich anderen Verlauf im Vergleich zur experimentell ermittelten Methanfreisetzungsrates auf, welche im Verlauf der Entleerung zunächst zunimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei dieser Modellannahme die sofortige Abnahme der aktiven Oberfläche in Abhängigkeit des Porenfüllgrades einen starken negativen Einfluss auf die modellierte Reaktionsgeschwindigkeit hat. Im Vergleich ist der reaktionsbeschleunigende Effekt durch Senkung der mittleren Kettenlänge der Eduktkohlenwasserstoffe weniger stark ausgeprägt. Bei etwa sechs Stunden Laufzeit wird die Abnahme der Methanbildungsrate zudem deutlich verlangsamt und

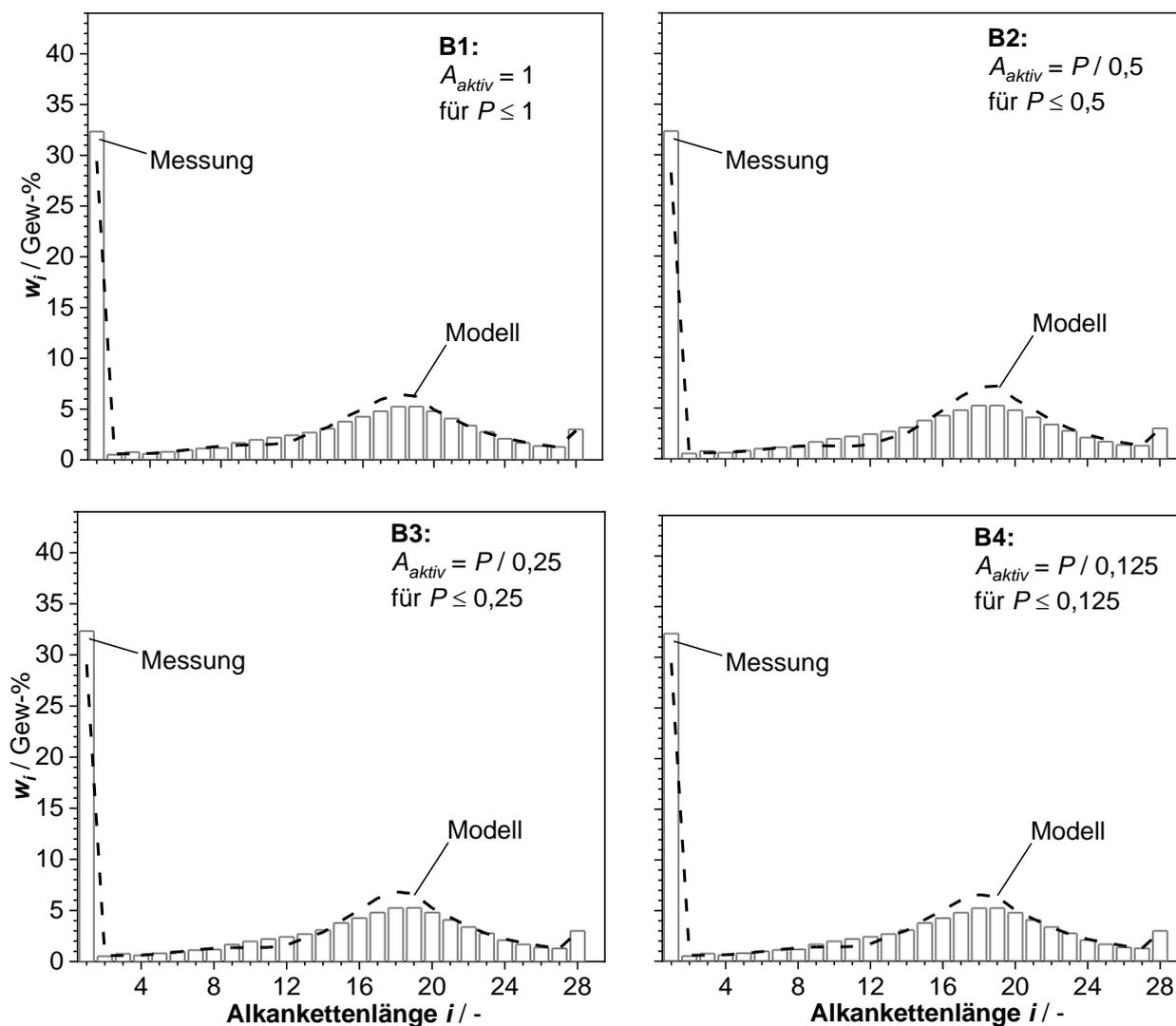
kann wie folgt erklärt werden: Aufgrund einer sprunghaften Abnahme des Relativdampfdrucks im Porenfüllgradbereich von 20 bis 30 % (Abb. 2.12) wird der Abtransport der Kohlenwasserstoffe im Modell nach Rößler [128] stark gehemmt. Hierdurch nimmt die mittlere Kettenlänge der Eduktkohlenwasserstoffe aufgrund der nicht beeinflussten Hydrogenolysereaktion stärker ab und führt zu einem quasi autokatalytischen Anstieg der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit, wodurch die Abnahme der beobachtbaren Methanfreisetzungsrates gehemmt wird. Folglich steht mindestens im oberen Porenfüllgradbereich die vollständige Katalysatoroberfläche für die Hydrogenolysereaktion zur Verfügung. Sowohl die Modellierungen mit verschiedenen Grenz-Porenfüllgraden ( $P_{Mono}$ : von 12,5 % bis 50 %) bis zum Erreichen der Monolage, als auch die Annahme einer durchgehend vollständig zur Verfügung stehenden Katalysatoroberfläche ( $A_{aktiv} = 1$ ) bilden den Anstieg der Methanbildungsrate zu Beginn der Entleerung entsprechend gut ab (vgl. Abb. C.1 A1 und A2) und auch die Produktverteilungen nach der Entleerung (Abb. C.2: B1 - B4) unterscheiden sich kaum. Bei der Annahme einer vollständig zur Verfügung stehenden Oberfläche fällt die Methanbildungsrate nach dem Durchlaufen des Maximums jedoch am stärksten ab und läuft zum Ende hin nicht aus.



**Abb. C.1:** Sensitivitätsanalyse zur Methanbildungsrate bezüglich des Monolagen-Porenfüllgrads  $P$  bzw. dem dazu korrelierenden Bedeckungsgrad der aktiven Katalysatoroberfläche  $A_{aktiv}$ . Vergleich verschiedener Modellannahmen: (1) Porenfüllgradunabhängige aktive Katalysatoroberfläche:  $A_{aktiv} = 1$ , (2) Porenfüllgradabhängige aktive Oberfläche unterhalb eines Monolagen-Porenfüllgrads:  $A_{aktiv} = P \cdot P_{Mono}^{-1}$  und (3) Shrinking-Core:  $A_{aktiv} = P$ . Modellgrundlage gemäß Kapitel 5.5.1 ohne optimierte Modellparameter. Reaktions- und Modellbedingungen:  $T = 240 \text{ °C}$ ,  $p_{ges} = 16 \text{ bar}$ ,  $p_{H_2} = 16 \text{ bar}$ ,  $m_{kat} = 5 \text{ g}$ ,  $\tau^* = 9581 \text{ kg}_{\text{kat}} \text{ s m}^{-3}$ ,  $U_{leer,RB} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ,  $P_0 \approx 90 \text{ %}$ .

Die langsamere Abnahme der Methanbildungsrate bei niedrigen Porenfüllgraden ist jedoch charakteristisch bei den experimentellen Versuchsergebnissen und wird somit nur durch das Monolagen-Modell abgebildet. Das beste Ergebnis bei der Porenentleerung mittels Hydrogenolyse kann hier ebenfalls mit dem von Rößler [128] ermittelten Wert von

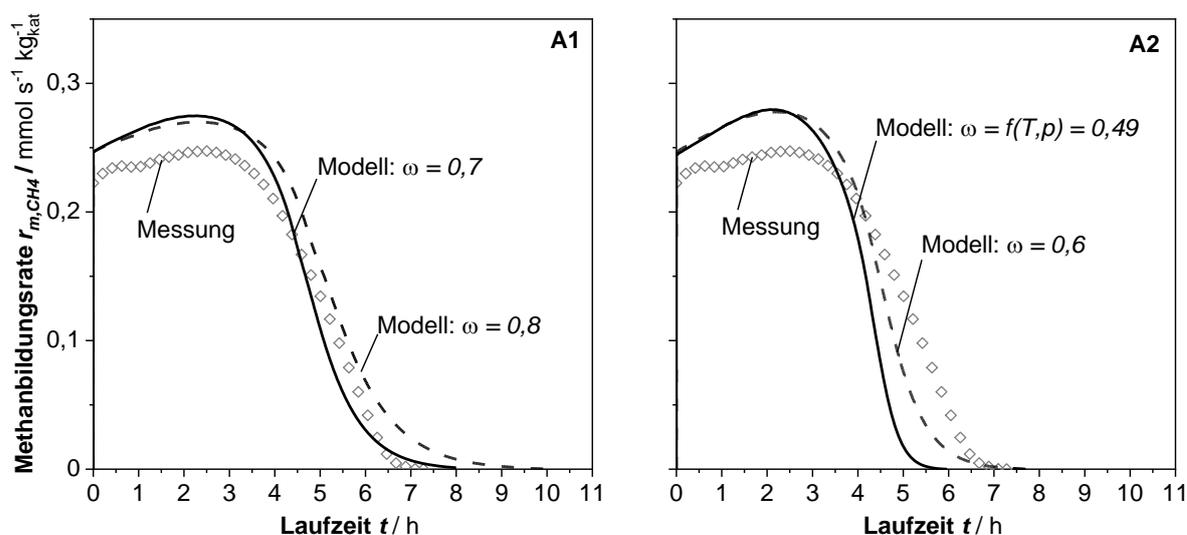
25 % bezüglich des Monolagen-Porenfüllgrads bei langkettigen Kohlenwasserstoffen erzielt werden.



**Abb. C.2:** Sensitivitätsanalyse zur Produktverteilung bezüglich des Monolagen-Porenfüllgrads  $P$  bzw. dem dazu korrelierenden Bedeckungsgrad der aktiven Katalysatoroberfläche  $A_{aktiv}$ . Vergleich verschiedener Modellannahmen gemäß Abb. C.1.

## Konsequente Demethylierungswahrscheinlichkeit $\omega$

Im Rahmen der Untersuchung zur konsekutiven Demethylierungswahrscheinlichkeit im Batchreaktor wurde eine empirische Korrelation aufgestellt, welche die konsekutive Demethylierungswahrscheinlichkeit  $\omega$  in Abhängigkeit der Temperatur und des H<sub>2</sub>-Partialdrucks ausdrückt. Diese beruhte primär auf Untersuchungen mit Hexadekan im Temperaturbereich von 220 bis 250 °C und einem H<sub>2</sub>-Partialdruckbereich von 5 bis 20 bar. Eine Abhängigkeit der konsekutiven Demethylierungswahrscheinlichkeit von der Alkankettenlänge konnte im Rahmen der Untersuchung von Hexadekan, Octacosan und Hexatriacontan nicht festgestellt werden.



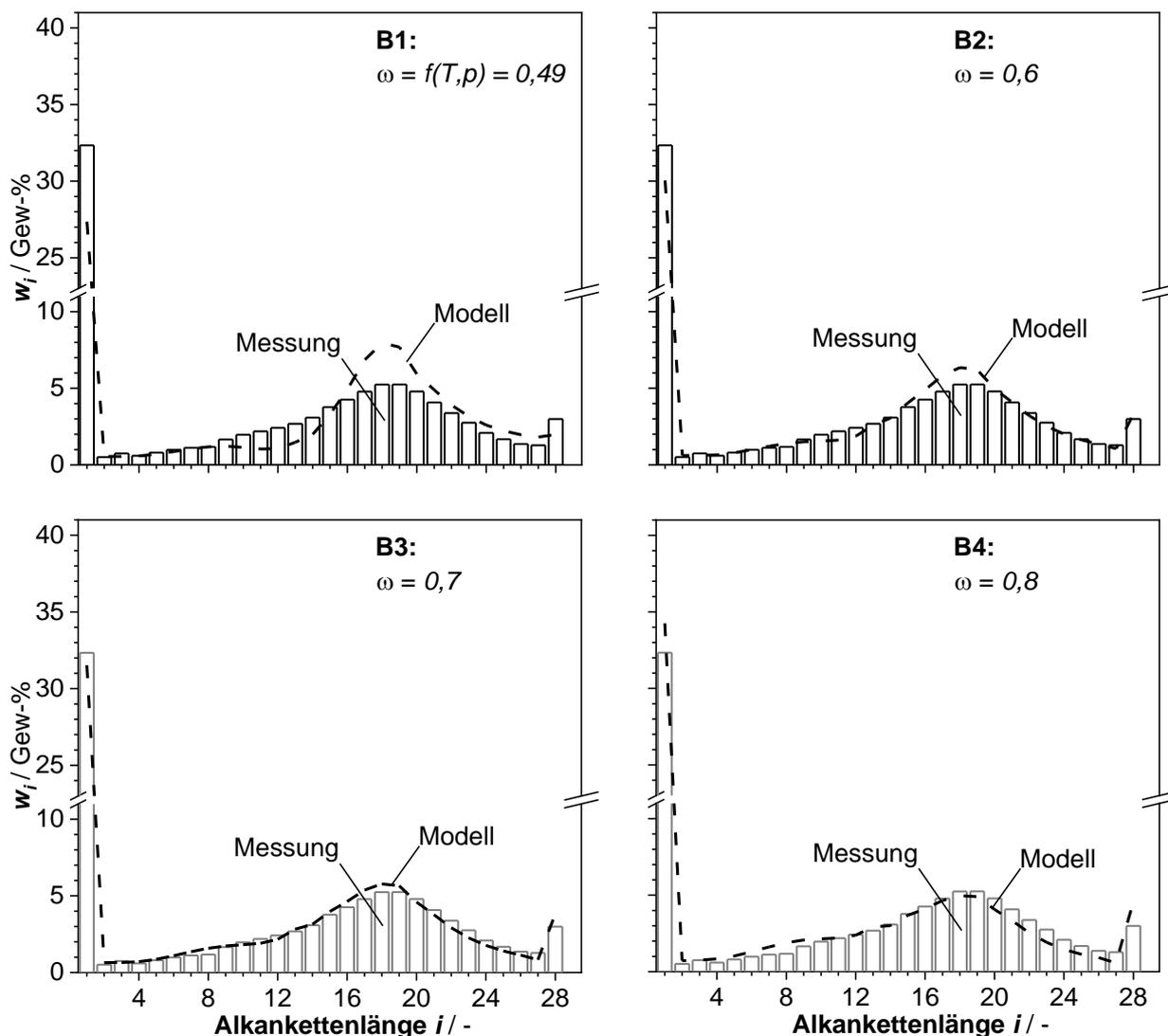
**Abb. C.3:** Sensitivitätsanalyse zur Methanbildungsrate bezüglich der konsekutiven Demethylierungswahrscheinlichkeit  $\omega$  zur Beschreibung der sukzessiven Demehtylierung. Modellgrundlage gemäß Kapitel 5.5.1 ohne optimierte Modellparameter. Reaktions- und Modellbedingungen siehe Abb. C.1.

Eine zunehmende konsekutive Demethylierungswahrscheinlichkeit führt gemäß der Sensitivitätsanalyse Abb. C.3 (A1 und A2) zu einem späteren Abfall in der Methanbildungsrate. Dies ist insofern interessant, da durch die höhere konsekutive Demethylierungswahrscheinlichkeit zwar frühzeitiger kurzkettige Kohlenwasserstoffe gebildet werden, aber nur geringere Mengen des Modellkohlenwasserstoffs abgebaut werden. Dies führt aufgrund der höheren mittleren Kettenlänge zu einer etwas niedrigeren Methanbildungsrate. Wesentlich ausgeprägter ist der Einfluss auf die Produktverteilung nach der vollständigen Entleerung (vgl. Abb. C.4: B1 – B4). Unter Annahme einer höheren konsekutiven Demethylierungswahrscheinlichkeit zeigt sich eine bessere Übereinstimmung zwischen der modellierten und der experimentell ermittelten Produktverteilung.

Im Rahmen der Optimierung des Simulationsmodells zur Festbettentleerung durch Hydrogenolyse konnte bei der Sensitivitätsanalyse unter Annahme einer konstanten Demethylierungswahrscheinlichkeit von  $\omega = 0,7$  eine grundsätzlich bessere Übereinstimmung zwischen den modellierten und experimentell ermittelten Entleerungsversuchen festge-

stellt werden. Dies zeigte sich insbesondere in Kombination mit einer zusätzlichen Anpassung der Aktivierungsenergie und dem Häufigkeitsfaktor.

Eine exakte Klärung der Diskrepanz zwischen den experimentellen Untersuchungen zur Selektivität und Reaktionskinetik im (Semi-)Batchreaktor und den Entleerungsversuchen im Festbettreaktor war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

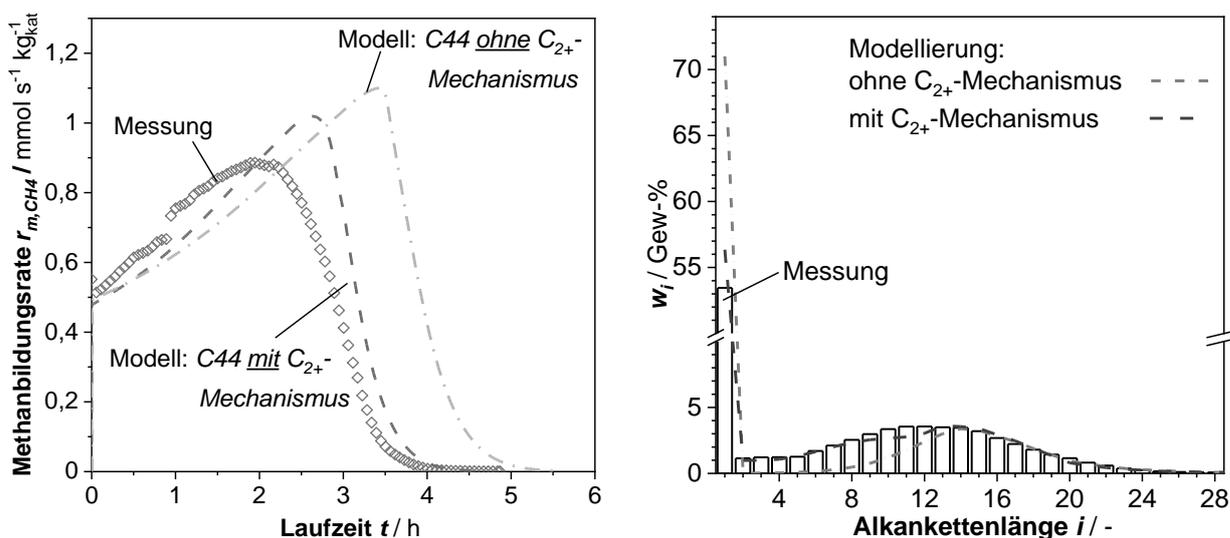


**Abb. C.4:** Sensitivitätsanalyse zur Produktverteilung bezüglich der Demethylierungswahrscheinlichkeit  $\omega$  zur Beschreibung der sukzessiven Demethylierung. Modellgrundlage gemäß Kapitel 5.5.1 ohne optimierte Modellparameter. Reaktions- und Modellbedingungen siehe Abb. C.1.

### **S<sub>C<sub>2+</sub></sub>-Crackmechanismus**

Der S<sub>C<sub>2+</sub></sub>-Crackmechanismus ist nach der Demethylierung der zweitwichtigste Crackmechanismus zur Beschreibung der Hydrogenolyse von linearen Kohlenwasserstoffen mit dem in dieser Arbeit verwendeten Pt-dotierten Kobaltkatalysator auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Entsprechend den Ergebnissen aus Kapitel 5.2.1.1 beträgt die Bildungswahrscheinlichkeit der einzelnen Produkte nach dem C<sub>2+</sub>-Reaktionspfad weniger als 1,5 % bezogen auf die Methanfreisetzung. Wie Abb. C.5 zeigt, darf dieser Mechanismus trotz seiner vergleichs-

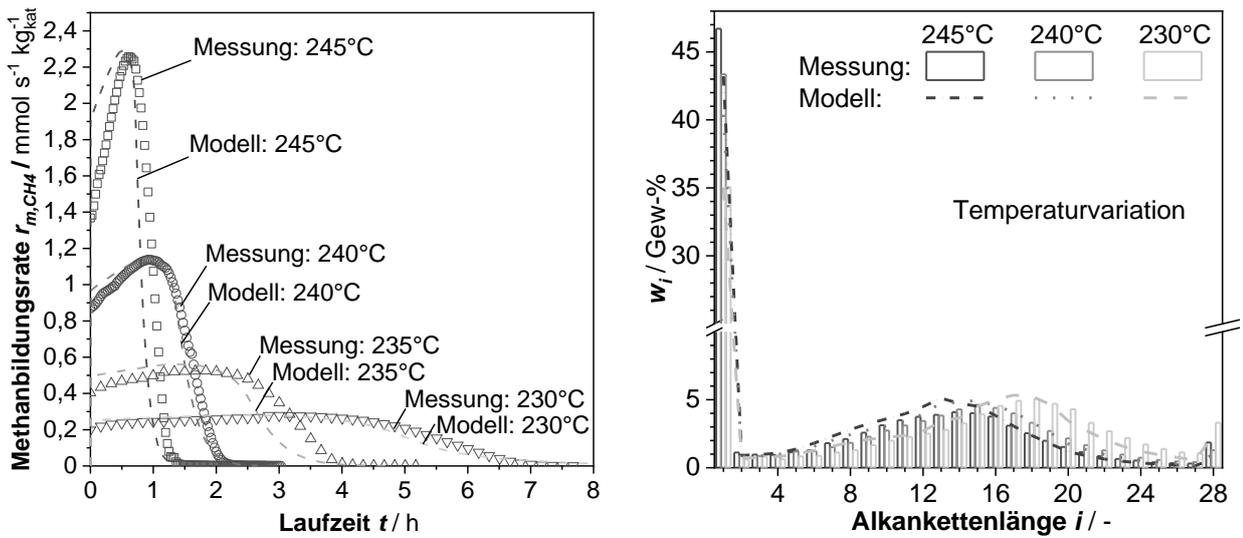
weisen geringen Ausprägung nicht vernachlässigt werden. Die Simulationen zeigen, dass (I) die Entleerungsdauer durch den  $C_{2+}$ -Crackmechanismus (s. Abb. C.5 links) deutlich verkürzt wird und (II) die Produktzusammensetzung der kumulierten Kohlenwasserstoffe nach der vollständigen Entleerung im Bereich  $C_2$ - $C_{12}$  stark durch diesen geprägt wird (s. Abb. C.5 rechts). Der Einfluss ist insbesondere bei langkettigen Modellkohlenwasserstoffen ausgeprägt und muss daher stets berücksichtigt werden.



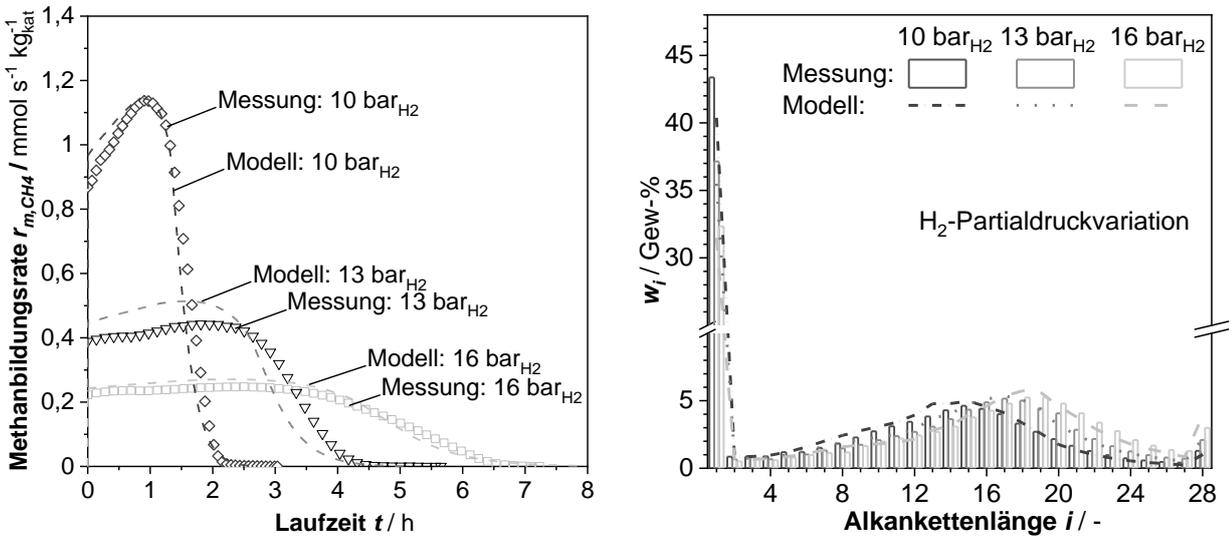
**Abb. C.5:** Sensitivitätsanalyse zum  $C_{2+}$ -Mechanismus am Beispiel eines mit Modellwachs  $C_{44}$  beladenen Festbetttschüttung. Vergleich mit und ohne Berücksichtigung des  $C_{2+}$ -Crackmechanismus. Modellgrundlage gemäß Kapitel 5.5.1 ohne optimierte Modellparameter. Reaktions- und Modellbedingungen:  $T = 240 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{ges}} = 16 \text{ bar}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 10 \text{ bar}$ ,  $m_{\text{kat}} = 5 \text{ g}$ , Modellkohlenwasserstoff:  $C_{44}H_{90}$ ,  $\tau^* = 9581 \text{ kg}_{\text{kat}} \text{ s m}^{-3}$ ,  $U_{\text{leer,RB}} = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ,  $P_0 \approx 90 \text{ \%}$ .

## C.2.2 Detaillierte Modellvalidierung nach der Parameteroptimierung

Die ganzheitliche Optimierung der Festbettentleerung durch Hydrogenolyse stellte hinsichtlich der porenfüllgrad- und kettenlängenabhängigen Methanfreisetzungsrates, der Entleerungsdauer und der Produktverteilung nach der vollständigen Entleerung eine große Herausforderung dar. Das im Rahmen dieser Arbeit genaueste Simulationsergebnis im Temperaturbereich von 230 bis 245  $^\circ\text{C}$  und im  $\text{H}_2$ -Partialdruckbereich von 10 bis 16 bar wurde durch eine Fixierung der konsekutiven Demethylierungswahrscheinlichkeit auf  $\omega = 0,7$  und einer Anpassung der Reaktionsparameter ( $k_{m,0} = 3,42 \cdot 10^{27} \text{ mol}^{-m} \text{ m}^{3(1+m)} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1}$  und  $E_A = 290 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) erreicht. Insbesondere die Simulationsergebnisse zur Temperaturvariation in Abb. C.6 und der  $\text{H}_2$ -Partialdruckvariation in Abb. C.7 weisen dadurch eine äußerst zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten auf.

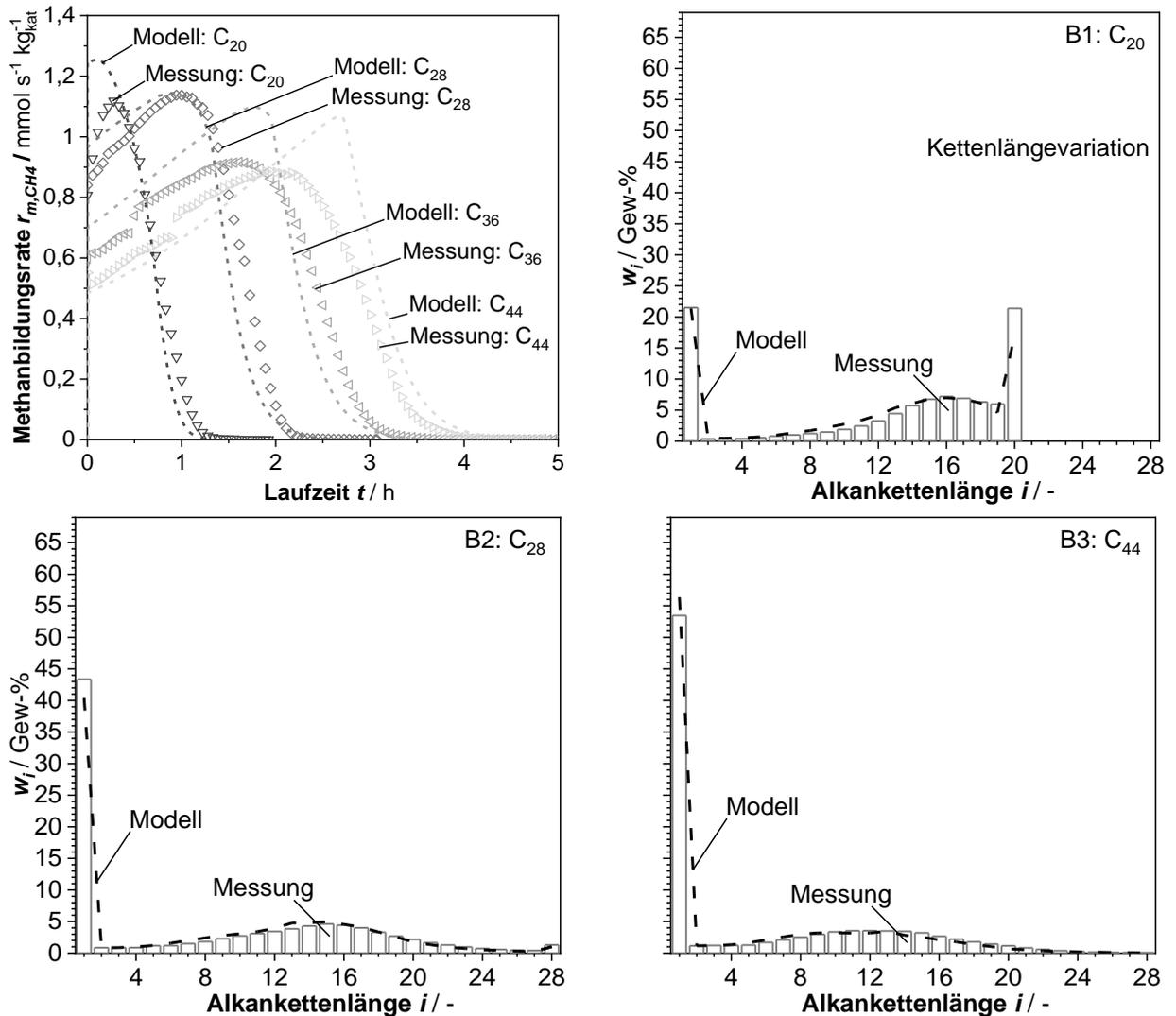


**Abb. C.6:** Validierung der Modellierung entsprechend der Parameteroptimierung (Kapitel 5.5.2.1) zur Entleerung eines mit Modellwachs gefüllten Festbettes durch Hydrogenolyse: 1. Vergleich der Methanbildung und Entleerungszeit (links) und 2. Vergleich der Produktverteilung (rechts). Versuchsergebnisse entsprechend Kapitel 5.3.2. Bedingungen der Modellierung:  $T = 230 - 245$  °C (isotherm),  $p_{\text{ges}} = 16$  bar,  $p_{\text{H}_2} = 10$  bar,  $m_{\text{Kat}} = 5$  g,  $V_{\text{STP}} = 16$  l h<sup>-1</sup>,  $P_0 = 90$  %, Modell-KW: C<sub>28</sub>. Optimierte Modellierungsparameter: konsekutive Demethylierungswahrscheinlichkeit  $\omega = 0,7$  (konstant), Reaktionsparameter  $k_{m,0} = 3,42 \cdot 10^{27} \text{ mol}^{-m} \text{ m}^{3(1+m)} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1}$  und  $E_A = 290 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



**Abb. C.7:** Validierung der Modellierung entsprechend der Parameteroptimierung (Kapitel 5.5.2.1) zur Entleerung eines mit Modellwachs gefüllten Festbettes durch Hydrogenolyse: 1. Vergleich der Methanbildung und Entleerungszeit (links) und 2. Vergleich der Produktverteilung (rechts). Versuchsergebnisse entsprechend Kapitel 5.3.2. Bedingungen der Modellierung:  $p_{\text{H}_2} = 10-16$  bar,  $T = 240$  °C (isotherm),  $p_{\text{ges}} = 16$  bar,  $m_{\text{Kat}} = 5$  g,  $V_{\text{STP}} = 16$  l h<sup>-1</sup>,  $P_0 = 90$  %, Modell-KW: C<sub>28</sub>. Optimierte Modellierungsparameter: konsekutive Demethylierungswahrscheinlichkeit  $\omega = 0,7$  (konstant), Reaktionsparameter  $k_{m,0} = 3,42 \cdot 10^{27} \text{ mol}^{-m} \text{ m}^{3(1+m)} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{kat}}^{-1}$  und  $E_A = 290 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Hinsichtlich der Kettenlängenvariation in Abb. C.8 besteht allerdings noch ein gewisses Verbesserungspotential, da der Anstieg der Methanfreisetzungsraten und das sich ausbildende Maximum durch das Simulationsmodell überschätzt wird. Die Produktverteilungen nach der vollständigen Entleerung und die Entleerungsdauer werden hingegen ausreichend genau dargestellt.



**Abb. C.8:** Validierung der Modellierung entsprechend der Parameteroptimierung (Kapitel 5.5.2.1) zur Entleerung eines mit Modellwachs gefüllten Festbettes durch Hydrogenolyse: 1. Vergleich der Methanbildung und Entleerungszeit (A) und 2. Vergleich der Produktverteilung (B1 – B3). Versuchsergebnisse entsprechend Kapitel 5.3.2. Bedingungen der Modellierung: Kettenlänge von C<sub>20</sub>-C<sub>44</sub>, 240 °C (isotherm),  $p_{\text{ges}} = 16$  bar,  $m_{\text{Kat}} = 5$  g,  $p_{\text{H}_2} = 10$  bar,  $V_{\text{STP}} = 16$  l h<sup>-1</sup>,  $P_0 = 90$  %. Optimierte Modellparameter: konsekutive Demethylierungswahrscheinlichkeit  $\omega = 0,7$  (konstant), Reaktionsparameter  $k_{m,0} = 3,42 \cdot 10^{27} \text{ mol}^{-m} \text{ m}^{3(1+m)} \text{ s}^{-1} \text{ kg}_{\text{Kat}}^{-1}$  und  $E_A = 290$  kJ mol<sup>-1</sup>.

Eine weitere Optimierung des Verlaufs der Methanfreisetzungsrates bei den unterschiedlichen Modellkohlenwasserstoffen war im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht zielführend. Interessanterweise impliziert das breitere Produktspektrum bei langkettigen Modellkohlenwasserstoffen und dessen Verschiebung in einen niedrigeren C-Bereich durchaus auch eine erhöhte Methanfreisetzungsrates wie sie durch das Modell abgebildet wird, da hierdurch davon auszugehen ist, dass die mittlere Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe im teilentleerten Porensystem ebenfalls niedriger ist. Überlagernde Effekte sind hierbei allerdings die sukzessive Entleerung des Katalysatorbettes und die Reabsorption von Kohlenwasserstoffen aus der Bulkphase im Porensystem des Katalysators. Des Weiteren basiert die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit über die kettenlängenabhängige

Reaktionsordnung bezüglich des Wasserstoffes auf lediglich drei Untersuchungen zu Modellkohlenwasserstoffen (Bereich: C<sub>16</sub> – C<sub>36</sub>) im Semi-Batchreaktor und einer weiteren Untersuchung im Festbettreaktor (C<sub>44</sub>) zur Extrapolation in den höheren Kettenlängenbereich. Detailliertere Untersuchungen mit weiteren Kohlenwasserstoffen zur Optimierung dieser Korrelation könnten aufgrund der hohen Sensitivität der Reaktionsordnung zu einer weiteren Verbesserung im Simulationsmodell führen.

### C.2.3 Berechnungsbeispiel zur Ermittlung der Produktbildungs- und Eduktabbauraten bei der Hydrogenolyse

Im Kapitel 5.5.1 wurde die Berechnung der Produktbildungs- und der Eduktabbauraten der Hydrogenolyse vorgestellt. Zum besseren Verständnis wird nachfolgend beispielhaft diese Berechnung für ein einfaches ternäres System erläutert.

Für diese Beispielrechnung wird ein Abschnitt der Katalysatorschüttung betrachtet, bei dem die Poren der Katalysatorpartikel homogen mit nur drei Alkanen, C<sub>20</sub> ( $x_{C20} = 0,1$ ), C<sub>24</sub> ( $x_{C24} = 0,2$ ) und C<sub>28</sub> ( $x_{C28} = 0,7$ ), gefüllt sind. Der Porenfüllgrad  $P$  soll 20 % sein. Die Temperatur der Hydrogenolyse beträgt 240°C und der H<sub>2</sub>-Partialdruck 8 bar (16 bar Gesamtdruck, Rest: N<sub>2</sub>). Für die konsekutive Demethylierungswahrscheinlichkeit  $\omega$  wird ein Wert von 0,7 angenommen. Berechnet werden nachfolgend beispielhaft nur die Produktbildungs- und Eduktabbaurate der Hydrogenolyse bezüglich des Alkans C<sub>24</sub>.

#### 1. Ermittlung der effektiven Methanbildungsrate

Berechnung der mittlere Kettenlänge  $e$ :

$$e = x_{C20} \cdot i_{C20} + x_{C24} \cdot i_{C24} + x_{C28} \cdot i_{C28} = 0,1 \cdot 20 + 0,2 \cdot 24 + 0,8 \cdot 28 = 26,4 \quad (C.6)$$

Ermittlung der Eduktkonzentrationen:

Die Berechnung der mittleren Alkankonzentration  $\bar{c}_{Alk,fl}$  bei 240°C erfolgt über die Dichtekorrelation nach Marsh [148] und Seyer [149].

$$\begin{aligned} \bar{c}_{Alk,fl} &= \left( \frac{x_{C20} M_{C20}}{\rho_{C20}} + \frac{x_{C24} M_{C24}}{\rho_{C24}} + \frac{x_{C28} M_{C28}}{\rho_{C28}} \right)^{-1} \\ &= \left( \frac{0,1 \cdot 282 \frac{g}{mol}}{639 \frac{g}{l}} + \frac{0,2 \cdot 338 \frac{g}{mol}}{656 \frac{g}{l}} + \frac{0,7 \cdot 394 \frac{g}{mol}}{666 \frac{g}{l}} \right)^{-1} = 1,782 \frac{mol}{l} = 1782 \frac{mol}{m^3} \end{aligned} \quad (C.7)$$

Ermittlung der Konzentration des gelösten Wasserstoffs  $c_{H_2,fl}$ :

Die H<sub>2</sub>-Konzentration in der Flüssigphase bei 8 bar<sub>H<sub>2</sub></sub>, 16 bar<sub>ges</sub> und einer mittleren Molmasse der Alkanmischung von 371 g mol<sup>-1</sup> ist 27 mol m<sup>-3</sup> (Korrelation von Riazi [130]).

### Berechnung der H<sub>2</sub>-Reaktionsordnungen $m_{H_2,Ce}$ und $n_{H_2,Ce}$ :

Die H<sub>2</sub>-Reaktionsordnungen  $m_{H_2,Ce}$  und  $n_{H_2,Ce}$  für den formalkinetischen LHHW-Ansatz (siehe unten Gl. (C.12)) werden über die mittlere Kettenlänge  $e$  des Multikomponentensystems nach den ermittelten Korrelationen in Abb. 5.38 berechnet:

$$m_{H_2,Ce} = -0,0125 \cdot e - 2,49 = -0,0125 \cdot 26,4 - 2,49 = -2,82 \quad (C.8)$$

$$n_{H_2,Ce} = -0,0278 \cdot e - 2,90 = -0,0278 \cdot 26,4 - 2,90 = -3,63 \quad (C.9)$$

### Berechnung der Methanfreisetzungsrates nach dem formalkinetischen LHHW-Ansatz:

Für die Beispielrechnung werden die optimierten Reaktionsparameter aus Kapitel 5.5.2.1 verwendet. Die zur Berechnung von  $k_m$  und  $K_1$  verwendeten Parameter zeigt Tab. C.1.

**Tab. C.1:** Optimierte Reaktionsparameter zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_m$  und der Gleichgewichtskonstante  $K_1$  im formalkinetischen LHHW-Ansatz.

Reaktionsparameter	Wert	Einheit
$k_{m,0}$	$3,42 \cdot 10^{27}$	$\text{mol}^{-m} \text{m}^{3(1+m)} \text{s}^{-1} \text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$
$E_A$	290	$\text{kJ mol}^{-1}$
$K_{1,0}$	$8,97 \cdot 10^{21}$	$\text{mol}^{-(1+n)} \text{m}^{3(1+n)}$
$\Delta H_{K1}$	207,7	$\text{kJ mol}^{-1}$

$$k_m = k_{m,0} e^{-\frac{E_A}{RT}} = 10,3 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^{3(1+m_{H_2,Ce})}}{\text{mol}^{m_{H_2,Ce}} \text{s kg}_{\text{kat}}} \quad (C.10)$$

$$K_1 = K_{1,0} e^{-\frac{\Delta H_{K1}}{RT}} = 6,45 \frac{\text{m}^{3(1+n_{H_2,Ce})}}{\text{mol}^{-(1+n_{H_2,Ce})} \text{kg}_{\text{kat}}} \quad (C.11)$$

Die gesamte Methanbildungsrate ergibt sich dann für den LHHW-Ansatz (Gl. (5.16)) für die mittlere Kettenlänge  $e$  und die mittlere Alkankonzentration  $\bar{c}_{Alk,fl}$  wie folgt:

$$r_{m,CH_4,LHHW} = \frac{k_m \cdot \bar{c}_{Alk,fl} \cdot c_{H_2,fl}^{m_{H_2,Ce}}}{1 + K_1 \cdot \bar{c}_{Alk,fl} \cdot c_{H_2,fl}^{n_{H_2,Ce}}} = 1,56 \frac{\text{mmol}}{\text{kg}_{\text{kat}} \text{s}} \quad (C.12)$$

### Berechnung der effektiven Methanbildungsrate:

Zur Ermittlung der (gesamten) effektiven Methanbildungsrate muss die mit Kohlenwasserstoffen benetzte Katalysatoroberfläche  $A_{aktiv}$  beachtet werden. Unterhalb eines Porenfüllgrads von 25 % (wie hier im Beispiel mit  $P = 20$  %) ist die Benetzung der Oberfläche unvollständig. Dies muss entsprechend für die effektive Methanbildungsrate berücksichtigt werden:

$$r_{m,CH_4,LHHW,eff} = A_{aktiv} r_{m,CH_4,LHHW} = \frac{P}{0,25} r_{m,CH_4,LHHW} = 1,25 \frac{\text{mmol}}{\text{kg}_{\text{kat}} \text{s}} \quad (C.13)$$

## 2. Berechnung der Abbauraten von C<sub>24</sub> und C<sub>28</sub>

### Ermittlung der anteiligen Methanbildungsrate durch Demethylierung von C<sub>24</sub> und C<sub>28</sub>:

Zur Berechnung der Abbauraten der jeweils vorliegenden Kohlenwasserstoffe muss die anteilige Methanbildungsrate bei der Demethylierung von C<sub>24</sub> und C<sub>28</sub> berechnet werden. Diese ergibt sich aus dem Stoffmengenanteil  $x_{Ci}$  und der effektiven Methanbildungsrate  $r_{m,CH_4,LHHW,eff}$ .

$$r_{m,CH_4,C_{24},LHHW} = x_{C_{24}} \cdot r_{m,CH_4,LHHW,eff} = 0,2 \cdot 1,25 \frac{mmol}{kg_{kat} \cdot s} = 0,25 \frac{mmol}{kg_{kat} \cdot s} \quad (C.14)$$

$$r_{m,CH_4,C_{28},LHHW} = x_{C_{28}} \cdot r_{m,CH_4,LHHW,eff} = 0,87 \frac{mmol}{kg_{kat} \cdot s} \quad (C.15)$$

Eine Berechnung der Abbauraten von C<sub>20</sub> ist an dieser Stelle nicht notwendig, da naturgemäß beim Abbau von C<sub>20</sub> keine Bildung von C<sub>24</sub> stattfindet. Bei der Ermittlung der Bildungsrate von C<sub>24</sub> aus der Abbauraten höherer Kohlenwasserstoffe ist C<sub>20</sub> somit irrelevant.

### Berechnung der Abbauraten von C<sub>24</sub> und C<sub>28</sub> durch Demethylierung:

Basierend auf der anteiligen Methanbildungsrate von C<sub>24</sub> und C<sub>28</sub> (Gl. (C.14) und Gl. (C.15)) und der konsekutiven Demethylierungswahrscheinlichkeit  $\omega = 0,7$  ergibt sich durch Umstellung von Gl. (5.40) deren jeweilige Abbauraten durch Demethylierung:

$$r_{m,C_i, Dem., Abbau} = \left( \frac{1 - (i-1)\omega^{(i-2)} + (i-2)\omega^{(i-1)}}{1-\omega} + i\omega^{(i-2)} \right)^{-1} r_{m,CH_4,C_i,LHHW} \quad (C.16)$$

Für C<sub>24</sub> gilt  $i = 24$  und es folgt:

$$r_{m,C_{24}, Dem., Abbau} = \left( \frac{1 - 23 \cdot 0,7^{22} + 22 \cdot 0,7^{23}}{0,3} + 24 \cdot 0,7^{22} \right)^{-1} 0,25 \frac{mmol_{CH_4}}{kg_{kat} \cdot s} = 0,075 \frac{mmol_{C_{24}}}{kg_{kat} \cdot s} \quad (C.17)$$

Für C<sub>28</sub> folgt entsprechend:

$$r_{m,C_{28}, Dem., Abbau} = \left( \frac{1 - 27 \cdot \omega^{(26)} + 26 \cdot \omega^{27}}{0,3} + 28 \cdot 0,7^{26} \right)^{-1} 0,87 \frac{mmol_{CH_4}}{kg_{kat} \cdot s} = 0,262 \frac{mmol_{C_{28}}}{kg_{kat} \cdot s} \quad (C.18)$$

Bei der konsekutiven Demethylierung ist die Abbauraten eines Kohlenwasserstoffs mit der Kettenlänge  $i$  stets kleiner als die Summe der Methanfreisetzungsraten aller Demethylierungsschritte (=  $r_{m,CH_4,C_i,LHHW}$ ). Dies resultiert daraus, dass bei den einzelnen Demethylierungsschritten  $> 1$  stöchiometrisch mehr Methan (mit abnehmender Wahrscheinlichkeit) gebildet wird. Nur bei der nicht-konsekutiven Demethylierung ( $\omega = 0$ ) entspricht die Abbauraten den Produktbildungsraten des gebildeten Methans und des demethylierten Kohlenwasserstoffs, da nur ein Demethylierungsschritt erfolgt (Abb. 2.5).

Nachfolgend (Pkt. 3) wird nur noch die Abbauraten von C<sub>28</sub> durch Demethylierung (Gl. (C.18)) zur Ermittlung der daraus resultierenden Produktbildung von C<sub>24</sub> benötigt, da nur diese - wie oben bereits erwähnt - hier beispielhaft betrachtet wird.

### Berechnung der Abbauraten von C<sub>24</sub> durch den C<sub>2+</sub>-Mechanismus:

Die Abbauraten von C<sub>24</sub> durch den C<sub>2+</sub>-Mechanismus berechnet sich über die summierte relative Produktbildungsrate der  $\alpha$ -Spaltprodukte, dem Stoffmengenanteil  $x_{C_{24},C_{15+}}$  von C<sub>24</sub> in der Alkanfraktion mit  $i \geq 15$  und der effektiven Methanbildungsrate  $r_{m,CH_4,LHHW,eff}$

(siehe Gl. (5.44)). Die Summe der relativen Produktbildungsrate ist dabei konstant und beträgt  $0,059 \text{ mol mol}_{\text{CH}_4}^{-1}$ . Da im beispielhaften ternären System keine Kohlenwasserstoffe kleiner  $\text{C}_{15}$  enthalten sind, gilt  $x_{\text{C}_{24},\text{C}_{15+}} = x_{\text{C}_{24}}$ :

$$r_{m,\text{C}_{24},\text{C}_{2+},\text{Abbau}} = 0,059 \frac{\text{mmol}_{\text{C}_{15+},\text{ges}}}{\text{mmol}_{\text{CH}_4}} \cdot x_{\text{C}_{24},\text{C}_{15+}} \cdot r_{m,\text{CH}_4,\text{LHHW},\text{eff}} = 0,015 \frac{\text{mmol}_{\text{C}_{24}}}{\text{kg}_{\text{kat}} \text{ s}} \quad (\text{C.19})$$

Ermittlung der Gesamtabbaurrate von  $\text{C}_{24}$  durch Hydrogenolyse:

Entsprechend Gl. (5.45) gilt für die Gesamtabbaurrate von  $\text{C}_{24}$  durch Hydrogenolyse:

$$r_{m,\text{C}_{24},\text{Edukt}} = r_{m,\text{C}_{24},\text{Dem.},\text{Abbau}} + r_{m,\text{C}_{24},\text{C}_{2+},\text{Abbau}} = 0,09 \frac{\text{mmol}_{\text{C}_{24}}}{\text{kg}_{\text{kat}} \text{ s}} \quad (\text{C.20})$$

### 3. Berechnung der Bildungsrate von $\text{C}_{24}$

Berechnung der Bildungsrate von  $\text{C}_{24}$  durch Demethylierung von  $\text{C}_{28}$ :

Da im beispielhaften ternären System nur  $\text{C}_{28}$  ( $n = 28$ ) eine höhere Kettenlänge als  $\text{C}_{24}$  ( $i = 24$ ) aufweist, kann nur die Hydrogenolyse von  $\text{C}_{28}$  zur Bildung von  $\text{C}_{24}$  führen. Die Berechnung der Produktbildungsrate aus der Demethylierung erfolgt dabei durch die konsequente Demethylierung von  $\text{C}_{28}$  zu  $\text{C}_{24}$  und wird nach Gl. (5.48) wie folgt berechnet:

$$\begin{aligned} r_{m,\text{C}_{24},\text{Dem.},\text{Bildung}} &= r_{m,\text{C}_{28},\text{Dem.},\text{Abbau}} \cdot \left( \omega^{(n-i-1)} \cdot (1 - \omega) \right) \\ &= 0,262 \frac{\text{mmol}_{\text{C}_{28}}}{\text{kg}_{\text{kat}} \text{ s}} \cdot \left( 0,7^{(28-24-1)} \cdot 0,3 \right) \frac{\text{mmol}_{\text{C}_{24}}}{\text{mmol}_{\text{C}_{28}}} = 0,027 \frac{\text{mmol}_{\text{C}_{24}}}{\text{kg}_{\text{kat}} \text{ s}} \end{aligned} \quad (\text{C.21})$$

Berechnung der Bildungsrate von  $\text{C}_{24}$  durch den  $\text{C}_{2+}$ -Mechanismus:

Die Produktverteilung des  $\text{C}_{2+}$ -Mechanismus ergibt sich aus der Produktverteilung der  $\alpha$ -Spaltprodukte und der komplementären  $\beta$ -Spaltprodukte (Kapitel 5.5.1.2 und 5.5.1.3). Die Produktverteilung der  $\alpha$ -Spaltprodukte wird unabhängig von der Mischung betrachtet und verteilt sich auf die vorhandenen Kohlenwasserstoffe im Multikomponentensystem. Das Produktspektrum der  $\alpha$ -Spaltprodukte liegt immer im Bereich von  $\text{C}_2$  bis  $\text{C}_{13}$  und wird mit nachfolgender empirischer Gleichung berechnet (vergl. Abb. 5.40):

$$\delta_{\text{C}_k,\alpha-\text{C}_{2+},\text{spez}} = 0,0283 - 0,0135 \cdot k + 0,00291 \cdot k^2 - 2,60 \cdot 10^4 \cdot k^3 + 8,02 \cdot 10^{-6} \cdot k^4 \quad (\text{C.22})$$

für  $2 < k \leq 15$  und  $i = k$

Gl. (C.22) muss bei der Produktbildungsrate nur dann direkt berücksichtigt werden, wenn der zu bilanzierende Kohlenwasserstoff im Bereich von  $\text{C}_2$  bis  $\text{C}_{13}$  liegt. In dem Fall berechnet sich die Bildungsrate der jeweiligen  $\alpha$ -Spaltprodukte wie folgt:

$$r_{m,\text{C}_i,\alpha-\text{C}_{2+},\text{Bildung}} = \delta_{k,\alpha-\text{C}_{2+},\text{spez}} \cdot r_{m,\text{CH}_4,\text{LHHW},\text{eff}} \quad (\text{C.23})$$

für  $i = k$  und  $2 \leq k \leq 13$

Da der hier betrachtete Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{24}$  oberhalb dieses Bereichs ( $i > 13$ ) liegt, kann dieser nicht Bestandteil der  $\alpha$ -Spaltproduktverteilung sein. Jedoch entsteht  $\text{C}_{24}$  durch die Bildung des  $\alpha$ -Spaltprodukts  $\text{C}_4$  aus dem Edukt  $\text{C}_{28}$ . Hier gilt  $k = (n - i)$  mit  $n = 28$  und  $i = 24$ , und es folgt  $k = 4$ . Zu berücksichtigen ist hier aber, dass das  $\alpha$ -Spaltprodukt

C<sub>4</sub> auch bei der Spaltung von C<sub>20</sub> und C<sub>24</sub> gebildet wird. Eine entsprechende Gewichtung erfolgt über den Stoffmengenanteil  $x_{C_{28},C_{15+}}$  von C<sub>28</sub> in der Kohlenwasserstofffraktion  $i \geq 15$  ( $\delta_{20, \beta-C_{2+},spez} = x_{C_{28},C_{15+}} \cdot \delta_{4, \alpha-C_{2+},spez}$ ):

$$\begin{aligned} r_{m,C_{24},\beta-C_{2+},Bildung} &= r_{m,CH_4,LHHW,eff} \cdot \delta_{4,\alpha-C_{2+},spez} \cdot x_{C_{28},C_{15+}} \\ &= 1,25 \frac{mmol_{CH_4}}{kg_{kat} s} \cdot 0,006 \frac{mmol_{C_4,ges}}{mmol_{CH_4}} \cdot 0,7 \frac{mmol_{C_{24}}}{mmol_{C_4,ges}} = 0,005 \frac{mmol_{C_{24}}}{kg_{kat} s} \end{aligned} \quad (C.24)$$

Da keine direkten  $\alpha$ -Spaltprodukte berücksichtigt werden müssen, gilt:

$$r_{m,C_{24},C_{2+},Bildung} = r_{m,C_{24},\beta-C_{2+},Bildung} = 0,005 \frac{mmol_{C_{24}}}{kg_{kat} s} \quad (C.25)$$

#### Ermittlung der Gesamtbildungsrate von C<sub>24</sub> durch Hydrogenolyse von C<sub>28</sub>:

Die Gesamtbildungsrate von C<sub>24</sub> durch Hydrogenolyse setzt sich zusammen aus der C<sub>24</sub>-Bildungsrate durch Demethylierung und der C<sub>24</sub>-Bildungsrate durch Spaltung nach dem C<sub>2+</sub>-Mechanismus und berechnet sich abschließend wie folgt:

$$r_{m,C_{24},Produkt} = r_{m,C_{24},Dem.,Bildung} + r_{m,C_{24},C_{2+},Bildung} = \dots = 0,032 \frac{mmol_{C_{24}}}{kg_{kat} s} \quad (C.26)$$

Bei der vorstehend dargestellten, noch recht einfachen Beispielberechnung wurden lediglich die Bildungs- und Abbaurate bezüglich des Kohlenwasserstoffs C<sub>24</sub> im ersten Zeitschritt der Hydrogenolyse betrachtet. Für eine Beschreibung im nachfolgenden differentiellen Zeitabschnitt muss zunächst die im ersten Zeitabschnitt geänderte Zusammensetzung der gesamten Flüssigphase in den Katalysatorporen bestimmt werden. Diese enthält im Beispielfall dann nicht mehr nur die Edukt-Alkane C<sub>20</sub>, C<sub>24</sub> und C<sub>28</sub> (=  $i_{max}$ ), sondern ist eine Mischung aller Alkane von C<sub>28</sub> bis etwa C<sub>13</sub> (u.U. mit geringen Anteile noch kürzerkettiger Alkane), also alle Edukte (Restanteile) und alle Spaltprodukte, sofern diese nicht (wie kurzkettige KWe) durch Verdunstung sehr schnell und daher quasi vollständig in die Gasphase (Gl.(5.25)) gelangen, Abb. 5.33 und Abb. 5.47.

Bei der Modellierung der Entleerung einer Katalysatorschüttung durch Hydrogenolyse müssen die oben beschriebenen Schritte für jeden Zeitschritt  $dt$  und für jedes Element der Katalysatorschüttung  $dI$  durchgeführt werden, bis schließlich die Poren aller Partikel in der Schüttung praktisch vollständig entleert sind.

## **Anhang D: Verwendete Stoffdaten der Reinstoffkomponenten**

*Die in dieser Arbeit verwendeten Stoffdaten basieren auf Messwerten bzw. Korrelationen aus der Literatur oder Berechnungen über reale Zustandsgleichungen und werden nachfolgend beschrieben.*

### **Wasserstofflöslichkeit in Alkanen und ihren Mischungen**

Die Wasserstofflöslichkeiten in Kohlenwasserstoffen und ihren Mischungen wurde nach der Korrelation von Riazi [130] ermittelt. Diese basiert auf 400 experimentell ermittelten Datenpunkten in Reinsubstanzen und ihren Mischungen in einem Kettenlängenbereich von 6 bis 46 bezogen auf die mittlere Kettenlänge der Flüssigphase. Sie besitzt Gültigkeit im Temperaturbereich von 10 bis 350 °C und einem Druckbereich von 1 bis 60 bar und wird mit einer Genauigkeit bezüglich der absoluten Abweichung von  $\pm 5$  % im Durchschnitt angegeben.

### **Diffusionskoeffizienten in der Gas- und Flüssigphase**

Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten in der Gasphase basiert auf der etablierten Berechnung der binären Diffusionskoeffizienten nach Fuller [142]. Zur Beschreibung von Multikomponentensystemen wurde die Berechnung nach Fuller mit der Berechnung von Diffusionskoeffizienten im Multikomponentensystem nach Wilke kombiniert [146]. Eine Zusammenfassung hierzu kann dem VDI-Wärmeatlas entnommen werden [145].

Zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten in der Flüssigphase wurde die Korrelation nach Erkey et al. [136] verwendet. Diese basieren auf Messungen bis zu einer Kettenlänge von 28, allerdings gibt Erkey auch die Möglichkeit einer Extrapolation in einen höheren Kettenlängenbereich an. Die durchschnittliche, absolute Abweichung bei dieser Korrelation beträgt nach Erkey 6 %.

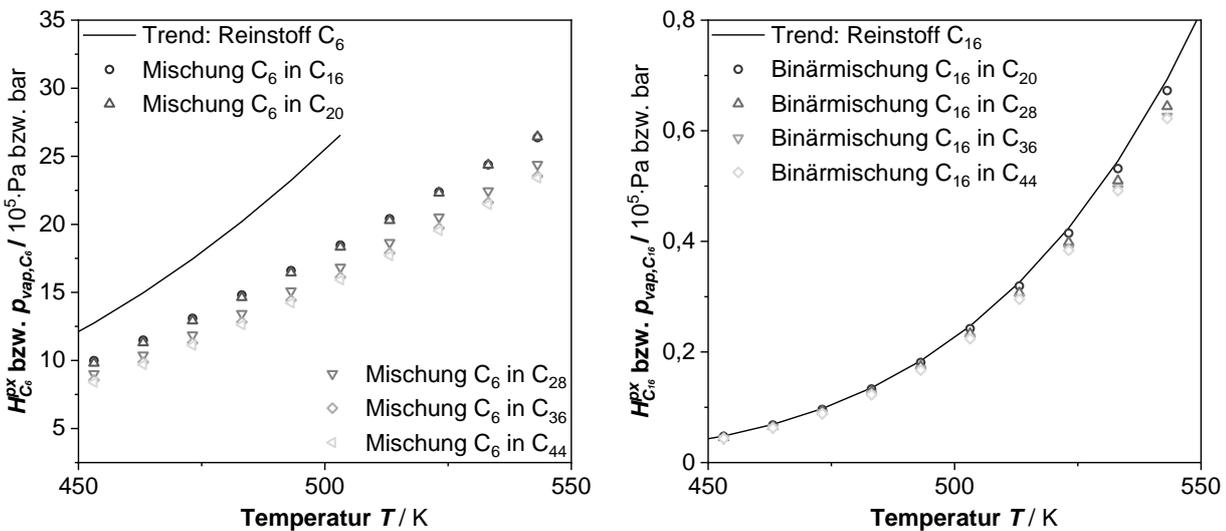
### **Dichte von Alkanen**

Die Berechnung der Alkandichte von Reinsubstanzen und ihren Mischungen basiert auf zwei verschiedene Korrelationen: Für den Kettenlängenbereich von 7 bis 28 erfolgte die Berechnung nach den von Marsh im Landolt-Börnstein gegebenen Korrelationen [148]. Für den Kettenlängenbereich oberhalb von C<sub>28</sub> wurde die Dichtekorrelation von n-Alkanen nach Seyer et al. verwendet [149]. Die Dichte eines Mehrkomponentensystems erfolgte unter Annahme einer idealen Mischung entsprechend ihrer Stoffmengen Zusammensetzung.

### **Dampfdrücke von Alkanen und ihren Mischungen**

Die Dampfdruckberechnung der Alkane und ihren Mischungen basiert auf zwei unterschiedliche Methoden. Bei Kohlenwasserstoffen mit einer Kettenlänge größer 16 erfolgte die Berechnung über die Dampfdruckdaten der Reinsubstanzen nach Landolt-Börnstein [150]. Der Partialdruck innerhalb einer Mischung wurden anschließend nach Raoult berechnet.

Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge kleiner gleich 16 wurden hingegen über die SRK-Zustandsgleichung in Chemcad (*Firma Chemstation*) ermittelt. Die Unterscheidung hinsichtlich der Kettenlänge ist zum einen darin begründet, dass der Anteil der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe innerhalb der Mischung vergleichsweise gering ist und Raoult streng genommen nur bei hohen Stoffmengenanteilen Gültigkeit besitzt. Entscheidender für diese Herangehensweise war jedoch die Problematik, den kettenlängenabhängigen, sprunghaften Übergangsbereich zwischen der Behandlung eines Alkans als gasförmig ( $T > T_{krit}$ ) und entsprechender Berechnung nach Henry, sowie flüssig ( $T < T_{krit}$ ), und der damit verbundenen Berechnung nach Raoult. Hierdurch kam es zu irrationalen Sprüngen in der modellierten Produktverteilungen nach der vollständigen Entleerung.



**Abb. D.1:** Abgeleiteter Dampfdruck der Reinstoffkomponente  $C_6$  (links),  $C_{16}$  (rechts) bzw. abgeleiteter Henry-Flüchtigkeitskoeffizienten  $H^{p^x}$  in verschiedenen Binärmischungen bei einem Stoffmengenanteil  $x \leq 0,3$  gemäß den  $TP_{xy}$ -Daten nach der SRK-Zustandsgleichung in Chemcad (*Firma Chemstation*).

Zur Berechnung der Dampfdrücke im Bereich  $C_2$  bis  $C_{16}$  wurden in Chemcad die VLE-Daten verschiedener binärer Mischungen im Bereich  $C_2$  bis  $C_{44}$  nach der SRK Zustandsgleichung analysiert. Zur einfachen Implementierung in Matlab wurden aus den resultierenden  $TP_{xy}$ -Daten die Henry-Flüchtigkeitskoeffizienten abgeleitet, welche bis zu einem Stoffmengenanteil von  $x \leq 0,3$  anwendbar sind. In Abb. D.1 sind beispielsweise die abgeleiteten Reinstoff-Dampfdrücke  $p_{vap}$  respektive die Henry-Flüchtigkeitskoeffizienten  $H^{p^x}$  von Hexan (links) und Hexadekan (rechts) mit verschiedenen binären Mischungspartnern dargestellt. Hierbei zeigt sich auch, dass mit steigender Kettenlänge der Henry-Flüchtigkeitskoeffizient zunehmend dem Dampfdruck der Reinstoffkomponente entspricht und somit oberhalb dieses Bereichs eine vereinfachte Berechnung über Raoult zu einem ausreichend genauen Ergebnis führt. Im Sinn der Betrachtung von Aktivitätskoeffizienten, die bei einer idealen Mischung stets den Wert 1 annehmen, verdeutlicht Abb. D1, dass der Aktivitätskoeffizient  $\gamma$  für  $C_{16}$  (Abb. D1 rechts) auch in der realen Mischung praktisch 1 beträgt; dies gilt ganz allgemein für höhere Kohlenwasserstoffe ( $> C_{16}$ ). Im Gegensatz dazu ist bei kurzkettigen Kohlenwasserstoffen (hier z.B. Hexan in Abb. D1 (links)) der

Aktivitätskoeffizient in der realen Mischung stets kleiner 1 (bei 503 K für C<sub>6</sub> in C<sub>28</sub> ist  $\gamma = 16,8 \text{ bar} / 26,8 \text{ bar} = 0,63$ ).

Für den Temperaturbereich von 230 bis 270 °C konnte eine kettenlängen- und temperaturabhängige, lineare Korrelation zur Ermittlung der abgeleiteten Henry-Flüchtigkeitskoeffizienten  $H^{px}$  aufgestellt werden, welche eine Abweichung kleiner  $\pm 10\%$  aufweist:

$$H_{Ci}^{px} = (m_{m,i} \cdot T + t_{m,i}) \cdot k + (t_{m,i} \cdot T + t_{t,i}) \quad (\text{D.1})$$

Mit Gleichung D.1 kann somit der Henry-Flüchtigkeitskoeffizient der Komponente  $i$  in Abhängigkeit der Kettenlänge  $k$  des Mischungspartners im binären Alkansystem und der Temperatur (in Kelvin) berechnet werden. Die hierfür benötigten Parameter sind in Tab. D.1 aufgelistet:

**Tab. D.1:** Parameter zur Abschätzung des Henry-Flüchtigkeitskoeffizienten  $H^{px}$  im (pseudo)-binären System nach Gleichung D.1. Gültigkeitsbereich: Stoffmengenanteil  $x_i < 0,3$  und  $230 \text{ °C} \leq T \leq 270 \text{ °C}$ .

Kettenlänge $i$	$m_{m,i} / \text{Pa K}^{-1}$	$t_{m,i} / \text{Pa}$	$m_{t,i} / \text{Pa K}^{-1}$	$t_{t,i} / \text{Pa}$
2	$5,44 \cdot 10^2$	$-3,66 \cdot 10^5$	$1,48 \cdot 10^4$	$8,99 \cdot 10^6$
3	$1,56 \cdot 10^2$	$-1,30 \cdot 10^5$	$2,54 \cdot 10^4$	$-3,79 \cdot 10^6$
4	1,85	$-3,18 \cdot 10^4$	$2,78 \cdot 10^4$	$-8,65 \cdot 10^6$
5	-52,3	$7,40 \cdot 10^3$	$2,54 \cdot 10^4$	$-9,49 \cdot 10^6$
6	-63,7	$2,07 \cdot 10^4$	$2,05 \cdot 10^4$	$-8,28 \cdot 10^6$
7	-64,8	$2,52 \cdot 10^4$	$1,64 \cdot 10^4$	$-6,95 \cdot 10^6$
8	-52,8	$2,19 \cdot 10^4$	$1,18 \cdot 10^4$	$-5,06 \cdot 10^6$
9	-43,9	$1,91 \cdot 10^4$	$9,55 \cdot 10^3$	$-4,26 \cdot 10^6$
10	-33,2	$1,48 \cdot 10^4$	$7,10 \cdot 10^3$	$-3,22 \cdot 10^6$
11	-25,9	$1,18 \cdot 10^4$	$5,32 \cdot 10^3$	$-2,44 \cdot 10^6$
12	-20,0	$9,32 \cdot 10^3$	$4,21 \cdot 10^3$	$-1,97 \cdot 10^6$
13	-14,3	$6,71 \cdot 10^3$	$2,88 \cdot 10^3$	$-1,35 \cdot 10^6$
14	-11,5	$5,51 \cdot 10^3$	$2,32 \cdot 10^3$	$-1,11 \cdot 10^6$
15	-10,4	$5,10 \cdot 10^3$	$2,04 \cdot 10^3$	$-9,92 \cdot 10^5$
16	-4,07	$1,96 \cdot 10^3$	$1,15 \cdot 10^3$	$-5,54 \cdot 10^5$

Im Multikomponentensystem wurde vereinfacht die mittlere Kettenlänge der Mischung  $e$  als Kettenlänge  $k$  (Gl. D.1) zur pseudo-binären Betrachtung und Berechnung der Henry-Flüchtigkeitskoeffizienten  $H^{px}$  verwendet.