



ICEBE
IMAGINEERING
NATURE

Diplomarbeit

Recherche über Einsatzmöglichkeiten von hochmolekularem Fischer-Tropsch-Wachs inklusive labortechnischer Charakterisierung

ausgeführt zum Zweck der Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik
und technische Biowissenschaften E166

unter der Leitung von
Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Alexander Reichhold

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von

Johannes Niel
Matrikelnummer: 1027508

Gloriettegasse 17-19/2/9
A-1130 Wien

Wien, am 7. November 2017

.....
(Johannes Niel)

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen von mir selbstständig erstellt wurde. Alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, sind in dieser Arbeit genannt und aufgelistet. Die aus den Quellen wörtlich entnommen Stellen, sind als solche kenntlich gemacht.

Das Thema dieser Arbeit wurde von mir bisher weder in In- noch Ausland einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt.

Wien, 7. November 2017

Danksagung

Für die Ermöglichung in seiner Forschungsgruppe mitzuarbeiten, die durchgehende Betreuung, die fachliche Unterstützung und das entgegengebrachte Vertrauen in dieser Zeit, möchte ich Ass. Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Alexander Reichhold danken. Bei Dipl.-Ing. Hannes Gruber möchte ich mich für seine hervorragende Betreuung und Hilfe während und nach den Versuchsdurchführungen, sowie für das Ermöglichen einer Mitarbeit an einer wissenschaftlichen Publikation danken.

Bei BioEnergie2020+ möchte ich mich für die Bereitstellung der Wachsproben sowie von Labormaterialien herzlichst bedanken. Mein Dank gilt auch Dipl.-Ing. Matthias Swoboda, der mich bei der Suche nach Antworten auf theoretische Fragen immer hilfreich unterstützt hat.

Mein Dank gilt besonders meinem Diplomarbeitskollegen David Wahringer BSc., der mich bei Versuchsdurchführungen und Recherchen unterstützt hat. Ebenso möchte ich mich bei Cyrus Gitinaward für die Hintergrundrecherche von möglichen Wachsenanwendungsgebieten und bei Oliver Koller für die tatkräftige Unterstützung bei Durchführungen und Vorbereitungen von Versuchen bedanken. Bei Dipl.-Ing. Marco Büchele, Jose Zhao BSc. und Florian Klaus bedanke ich mich für ihre kritischen Stellungnahmen zu Versuchsaufbauten und Versuchsdurchführungen. Ein herzliches Dankeschön an Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Reinhard Rauch, der diese Arbeit phasenweise unterstützte.

Univ. Ass. Dipl.-Ing. Dr. techn. Thomas Laminger möchte ich für die Bereitstellung des Rotationsviskosimeters und für die Unterstützung bei der Suche nach Versuchsaapparaturen im Instituts Keller danken. Wolfgang Ipsmiller und Dipl.-Ing. Stephan Beisl danke ich für die Bereitstellung von Labormaterialien. Olga Liske MSc. und Dipl.-Ing. Stefan Helfert möchte ich für ihre Fachexpertise und die durchgeführten STA-Messungen danken. Bei Dipl.-Ing. Markus Hosbodka möchte ich mich für die Bereitstellung des Nadelpenetrometers und verschiedener kommerzieller FT-Wachse bedanken. Der Projektgruppe „Vergasung und Staubabscheidung“ danke ich für die Möglichkeit der Benützung ihrer Analyseinstrumente im Technikum. Bei der Firma Semperit AG möchte ich mich für die Durchführung von dynamischen und statischen Prüfverfahren der Rissbildungsneigung unter Ozonatmosphäre bedanken. Der Firma Gasser GmbH danke ich für die Durchführung von Versuchen mit zwei verschiedenen Wachsproben im Bereich der Kerzenherstellung. Allen Mitarbeitern der Werkstätten und der Glasbläserei danke ich für die zuverlässige und schnelle Durchführung zahlreicher Arbeiten.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, die mir durch ihre Unterstützung das Studium der Verfahrenstechnik ermöglicht haben. Meinen Geschwistern und Freunden möchte ich mich für ihren Rückhalt, ihre Unterstützung, ihre Geduld und dafür, dass sie mich gelegentlich auf andere Gedanken gebracht haben, bedanken.

Kurzfassung

In einem Slurry Bubble Column Reaktor (SBCR) können mit Hilfe der Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) Kohlenwasserstoffe synthetisch hergestellt werden. Die Produkte der FTS finden Anwendung als Kraftstoff und als Grundstoff in der chemischen Industrie. Das verwendete Synthesegas wurde vom kommerziell betriebenen Combined Heat and Power (CHP) Biomassevergaserkraftwerk Güssing bereitgestellt. Bei der FTS entstehen hauptsächlich Wachs-, Mitteldestillat-, Naptha- und Wasserfraktionen. Zu Beginn der Arbeit wurde durch eine Literaturrecherche erhoben, welche chemischen und physikalischen Eigenschaften für technische Wachsapplikationen notwendig sind. Danach wurden labortechnische Untersuchungen mit den Wachsproben durchgeführt.

Bei drei verschiedenen Messreihen am SBCR wurde jeweils ein anderer vorindustrieller cobaltbasierter Katalysator eingesetzt. Die Versuche der Messreihen wurden mit konstantem und schwankendem Feedstrom durchgeführt. Die untersuchten Wachsproben wurden bei sechs verschiedenen Prozessbedingungen hergestellt. Auswirkungen auf Wachseigenschaften unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen und Co-Katalysatoren wurden geprüft.

Mit der Suche nach möglichen Anwendungen von FT-Wachsen wurden relevante Eigenschaften von Wachse erhoben. Diese ausgewählten Eigenschaften wurden bei den FT-Wachsen untersucht. Speziell wurde die Dichte, die Viskosität, die Nadeleindringtiefe, die Säurezahl, der Aschegehalt, das Schmelz- und das Erstarrungsverhalten der Proben bestimmt und mit kommerziell erhältlichen Wachsproben verglichen.

Einige mögliche Anwendungsgebiete werden für die getesteten Wachsproben in Aussicht gestellt. Diese erfüllen die Qualitäten von einzelnen Produkten in der Kerzenherstellung und in der Kautschukverarbeitung. Ideen für neue Einsatzmöglichkeiten der FT-Wachse gibt es. Ihre Realisierung setzt zusätzliche Untersuchungen voraus. Es gibt noch offene Fragen in Hinblick auf Lagerung und Transport der untersuchten FT-Wachse.

Aus den Untersuchungen dieser Arbeit geht hervor, dass die Dichte, der Aschegehalt und die Säurezahl bei allen sechs Proben jeweils sehr ähnlich sind und somit nicht von der Wahl des Katalysators oder von einem schwankenden bzw. konstanten Feedstrom abhängen. Die Versuche zeigen auch, dass das Viskositäts-, das Schmelz- und das Erstarrungsverhalten von der Wahl des Katalysators abhängen. Durch Veränderung der Kopftemperatur bei der Vakuumdestillation wurden merkliche Änderungen der Nadeleindringtiefe, der Viskosität und des Flammpunkts bei den Wachsproben festgestellt. Im Vergleich zu handelsüblichen FT-Wachsen, besitzen die untersuchten Wachse sehr ähnliche Werte mit Ausnahme der Nadeleindringtiefe und des Schmelzverhaltens.

Abstract

In a Slurry Bubble Column Reactor (SBCR) hydrocarbons can be produced by Fischer-Tropsch-Synthesis (FTS). The products generated through FTS are used as fuel and as feed material by the chemical industry. The lab scale SBCR runs on syngas from a nearby Combined Heat and Power biomass plant in Güssing, which is powered by wood chips. The FTS generates fractions of wax, water, naphtha, and diesel. At the beginning of this manuscript, a literature search was carried out to ascertain which chemical and physical properties are necessary for technical wax applications. Thereafter, laboratory tests were performed with the FT-wax samples

In each of three different series of measurements at the SBCR, a different pre-industrial cobalt-based catalysts was used. The experiments of the series of measurements were carried out with constant and switching feed-rates. The investigated wax samples were produced under six different process conditions. Effects on wax properties under different operating conditions and co-catalysts were examined.

Based on the current knowledge, possible applications for the waxes have been identified, which include candle production and rubber processing. To broaden the usage of these waxes further investigations are necessary, especially as some waxes require further optimization for the respective application.

These investigations demonstrate that density, ash content and acid number were similar between the six different waxes. Thus, these parameters are not affected by the choice of catalysts or variation of feed rate. The experiments demonstrate, however, that viscosity, congealing and melting behavior do depend on the choice of the catalyst. Significant property changes are observed on viscosity, flash point and needle penetration depth by shifting the head temperature at the vacuum distillation. In comparison available FT-waxes, the waxes studied have very similar values, with the exception of the needle penetration depths and the melting behavior.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung.....	I
Danksagung	II
Kurzfassung	III
Abstract	IV
Inhaltsverzeichnis	V
1. Motivation.....	1
2. Aufgabenstellung	2
3. Stand der Technik zur Fischer-Tropsch-Synthese	3
3.1 Definition	3
3.2 Geschichtliches	3
3.3 Reaktionen.....	5
3.4 Verfahrensvarianten.....	6
3.4.1 Niedertemperaturverfahren (LTFT).....	6
3.4.2 Hochtemperaturverfahren (HTFT)	6
3.4.3 Mitteltemperaturverfahren (MTFT).....	7
3.4.4 Vergleich zwischen LTFT und HTFT	7
3.5 Fischer-Tropsch-Produkte	8
3.6 ASF-Verteilung	8
3.7 Katalysatoren.....	9
3.7.1 Cobaltkatalysator	10
3.7.2 Eisenkatalysator	10
3.7.3 Trägermaterial.....	11
3.7.4 Promotoren	11
3.8 Reaktortypen	12
3.8.1 Festbettreaktor	12
3.8.2 Wirbelschichtreaktor.....	12
3.8.3 Slurry Bubble Column Reactor	13
3.8.4 Mikrokanalreaktor.....	13
3.8.5 Gegenüberstellung SBC-, Wirbelschicht- und Festbett-Reaktor.....	14
3.9 Forschungsarbeit an der Fischer-Tropsch-Synthese in Güssing.....	15

3.10	Wachse	17
3.10.1	Einteilung	18
3.10.2	Natürliche Wachse	18
3.10.3	Synthetische Wachse	21
3.10.5	Anwendungsgebiete des Fischer-Tropsch-Wachs	22
4	Material und Methoden.....	25
4.1	Probenbeschreibung.....	25
4.2	Viskosität	27
4.2.1	Allgemeines	27
4.2.2	Versuchsaufbau	29
4.2.3	Versuchsdurchführung.....	29
4.2.4	Auswertung	30
4.3	Dichte.....	31
4.3.1	Allgemeines.....	31
4.3.2	Versuchsaufbau	31
4.3.3	Versuchsdurchführung.....	31
4.3.4	Diskussion über Aufbau und Ablauf des Dichteversuchs.....	32
4.3.5	Auswertung	32
4.4	Flammpunkt.....	34
4.4.1	Versuchsaufbau	35
4.4.2	Versuchsdurchführung.....	35
4.4.3	Auswertung	36
4.5	Säurezahl	36
4.5.1	Versuchsaufbau	36
4.5.2	Versuchsdurchführung.....	36
4.5.3	Auswertung	37
4.6	Nadelpenetration	38
4.6.1	Versuchsaufbau	38
4.6.2	Versuchsdurchführung.....	38
4.6.3	Auswertung	39
4.7	Erstarrungs- und Schmelzverhalten	39
4.7.1	Cloudpoint.....	39

4.7.2	Versuchsaufbau	39
4.7.3	Versuchsdurchführung	40
4.7.4	Auswertung	40
4.7.5	Oberer Schmelzbereich	40
4.7.6	Versuchsdurchführung und Auswertung	40
4.7.7	Cloudpoint-Bestimmung mit Kofler-Mikroskop	41
4.7.8	Probenpräparation	41
4.7.9	Versuchsdurchführung und Auswertung	41
4.7.10	Simultane thermische Analyse (STA)	41
4.7.11	Versuchsdurchführung und Auswertung	42
4.8	Aschegehalt der FT-Wachse	43
4.8.1	Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	43
4.8.2	Auswertung	43
4.9	Prüfmethoden von Naturkautschuk	44
4.9.1	Statische Prüfverfahren	44
4.9.2	Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung	44
4.9.3	Auswertung	45
4.9.4	Dynamisches Prüfverfahren	46
4.9.5	Versuchsaufbau und Versuchsbeschreibung	46
4.9.6	Auswertung	46
4.10	Prüfmethode für Kerzenwachse	46
4.10.1	Rußindex	47
5	Ergebnisse und Diskussionen	48
5.1	Viskosität	48
5.1.1	Vergleich der unterschiedlichen Wachsproben	54
5.1.2	Zusammenfassung der Ergebnisse	59
5.2	Dichte	59
5.3	Flammpunkt	60
5.4	Säurezahl	61
5.5	Nadelpenetration	61
5.6	Erstarrungs- und Schmelzverhalten	63
5.6.1	Cloudpoint	63

5.6.2	Cloudpoint-Bestimmung mit Kofler-Mikroskop.....	66
5.6.3	Oberer Schmelzbereich.....	66
5.6.4	Simultane thermische Analyse (STA)	67
5.6.5	Zusammenfassung der Untersuchungen über das Erstarrungs- und Schmelzverhalten	70
5.7	Aschegehalt	70
5.8	Prüfmethoden für Naturkautschuk	71
5.8.1	Statisches Prüfverfahren	71
5.8.2	Dynamisches Prüfverfahren	72
5.9	Prüfmethode für Kerzenwachs	72
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	74
7	Anhang A: Messergebnisse	76
8	Literaturverzeichnis	80
9	Abbildungsverzeichnis	86
10	Tabellenverzeichnis	87
11	Formelzeichen	88
12	Abkürzungsverzeichnis.....	88

1. Motivation

Mit der Formulierung der Klimaziele der UN-Klimakonferenz in Paris gibt es einen bedeutenden politischen Anlass, die derzeitige Energiewirtschaft zu ändern. Dabei soll unter anderem die Verbrennung von fossilen Energieträgern 2040 komplett eingestellt werden. Die Energieversorgung soll auf alternative Energiequellen umgestellt und der CO₂-Verbrauch reduziert werden [1].

In Anbetracht der Tatsache, dass die Reserven an fossilen Energieträgern begrenzt sind, ist eine Änderung des bisherigen Energiesystems auf erneuerbare Energieträger sinnvoll. Derzeit liegt, nach Angaben der Statistik Austria, der österreichische Mineralölverbrauch bei über einem Drittel des gesamten österreichischen Energieverbrauchs. Mineralöle kommen größtenteils in den Bereichen Verkehr und Landwirtschaft zum Einsatz. Die gesamte österreichische CO₂-Bilanz wird maßgeblich durch die Verbrennung fossiler Mineralöle beeinflusst [2]. In Europa wird zusätzlich aufgrund des Abgasskandals („Dieselgate“) der Ausstieg aus der Dieseltechnologie diskutiert [3].

Diese Gründe sind der wissenschaftliche Antrieb für die Suche nach Alternativen. Mit der FTS und der Prozessvariante Biomass to Liquid (BtL) ist eine Möglichkeit gefunden worden, die gesamte CO₂-Bilanz zu verbessern. Dabei entsteht eine breite Produktpalette. Diese besteht aus einer Naphtha-, Diesel- und Wachsfraktion. Es ist eine übliche Methode bei der FTS langkettige FT-Wachse mittels Hydroprocessing zu Mitteldestillats-Kraftstoffen umzuwandeln. Die Hauptüberlegung dieser Arbeit ist es, diesen Prozessschritt zu vermeiden und FT-Wachse direkt in verschiedenen Produkten zu nutzen. Hierfür wurden Einsatzmöglichkeiten für Wachse erforscht, welche Wachseigenschaften dafür essentiell sind.

Derzeit haben fossile Wachse den größten Marktanteil am Wachssektor. Fossile Wachse werden aus Rohöl und Kohlevorkommen gewonnen. Die Versorgung und der Preis hängen direkt von schwankenden Rohölpreisen und der Nachfrage nach rohölbasierten Produkten ab [3]. Die BtL-FTS wirkt dieser Abhängigkeit entgegen.

FT-Wachse können in vielen Anwendungsfällen fossile Wachse ersetzen. Nach Angaben einer Studie, welche von der USDA (United States Department of Agriculture) in Auftrag gegeben wurde, lag der Marktanteil an fossilen Wachsen in den USA 2006 bei rund 97%, jener der Fischer-Tropsch-Wachse (FT-Wachse) bei ca. 1%. Diese Studie prognostiziert, dass bis 2020 der gesamte Wachsverbrauch der USA steigen wird. Dabei wird der Verbrauch von fossilen Wachsen zurückgehen. Der Anteil des Verbrauchs von FT-Wachsen wird auf 6% (etwa 300.000 t pro Jahr) steigen [4].

Mit der BtL-FTS können, neben Kraftstoffen, flüssige und gasförmige chemische Grundbausteine und eine feste, hochmolekulare Wachsfraktion produziert werden. Ein vermehrter Einsatz dieser Technologie wäre ein erfolgversprechender Schritt in Richtung der Erfüllung der Klimaziele von Paris.

2. Aufgabenstellung

Der SBCR produziert ein reiches Produktspektrum an unterschiedlichen Kohlenwasserstoffen. Diese werden in den in Serie geschalteten Kondensatoren (1, 2 und 3) gewonnen und stofflich getrennt. Hierfür werden im Kondensator 1 bei 120-130°C die Wachsfraktion und teilweise die Dieselfraktion, im Kondensator 2 bei rund 70°C die Dieselfraktion und im Kondensator 3 bei rund 10-20°C die Naphtha- und Wasserfraktion gewonnen. In Abbildung 2-1 ist das Fließbild der Anlage abgebildet. Neben der Wachsfraktion entsteht ein großer Anteil an Kraftstoffen. Dieser BtL-Diesel besitzt eine hohe Cetanzahl und kann als Blendingkomponente beigemischt werden. Um ein besseres Kälteverhalten zu erhalten muss die Dieselfraktion isomerisiert werden. Die Naphthafraktion besitzt sehr geringe Oktanzahlen.

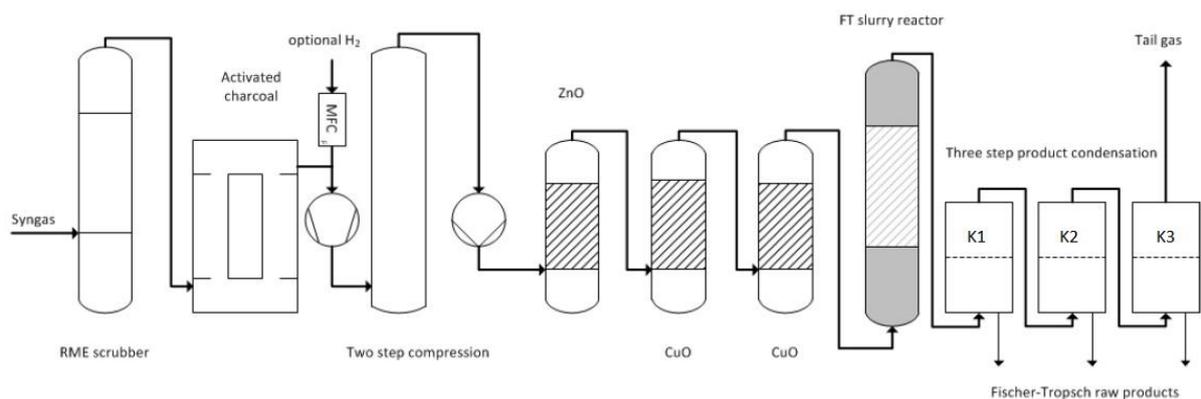


Abbildung 2-1 Fließbild FTS-Anlage [5]

Ziel dieser Arbeit ist es, potentielle Einsatzgebiete für diese FT-Wachsfraktionen zu finden. Dabei soll von der Weiterverarbeitung zu Dieselmotorkraftstoffen abgesehen werden. Bei den unterschiedlichen FT-Wachsanwendungen sollen die essentiellen Eigenschaften ermittelt werden. Diese Rechercheergebnisse sollen in weiterer Folge bei den unter unterschiedlichen Prozessbedingungen entstandenen Wachsen erhoben werden. Es sollen anschließend die Eigenschaften der produzierten FT-Wachse mit kommerziell erhältlichen Wachsen verglichen werden, um mögliche Anwendungsgebiete für diese Wachse zu finden.

Ebenfalls sollen die Auswirkungen der Feedlastwechsel bei der FT-Synthese auf chemische und physikalische Eigenschaften der FT-Wachse untersucht werden. Weiters soll geklärt werden, ob sich die Katalysatorwahl entscheidend auf wichtige Eigenschaften der Wachsfraktion auswirkt.

3. Stand der Technik zur Fischer-Tropsch-Synthese

3.1 Definition

Unter der Fischer-Tropsch-Synthese versteht man die Umwandlung eines Synthesegases zu Kohlenwasserstoffen. Dabei kommen metallische Katalysatoren zum Einsatz.

3.2 Geschichtliches

1920 entwickelten Franz Fischer und Hans Tropsch ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen aus Synthesegas. Dieses Verfahren ist eine Weiterentwicklung des Bergius-Pier-Verfahrens, das anstelle von Kohlenmonoxid direkt Kohle als Ausgangsstoff nutzt. In Deutschland waren von 1936 bis zum Ende des zweiten Weltkrieges neun kommerzielle Anlagen in Betrieb, Ausgangsmaterialien waren Stein- und Braunkohle. Der günstige Ölpreis zwang die Fischer-Tropsch-Anlagen (FT-Anlagen) nach Kriegsende zum Produktionsstopp. Bis heute hängt die Rentabilität des Verfahrens vom Ölpreis ab [6]. Im Zuge der Ölkrise in den 1970er-Jahren wurden weitere Anlagen geplant und gebaut, die jedoch spätestens in den 1980er-Jahren wieder heruntergefahren werden mussten. Im Gegensatz zur Entwicklung in Deutschland wird die FTS in Südafrika bis heute großtechnisch betrieben. Das südafrikanische Unternehmen Sasol (*South African Synthetic Oil Limited*) gehört heute zu den größten Herstellern von Kraftstoffen und Grundchemikalien, die über die FTS hergestellt werden. Das Unternehmen Shell betreibt seit 1993 einen Festbettreaktor mit Low-Temperature-Fischer-Tropsch (LTFT)-Verfahrensweise (siehe Kapitel 3.4) und verwendete diese Anlagenbauart für die Produktion von Mitteldestillate. Petro SA betreibt seit 2005 den ersten Statoil Cobald-Based-Slurry-Bubble Column-Reactor (Co-SBCR) mit LTFT-Verfahrensweise als Demonstrationsanlage (per Column 1000 bpd (barrels per day)) [7]. Tabelle 3-1 zeigt einen Überblick über die in Betrieb befindlichen und abgeschalteten FT-Anlagen, die technologische Neuheiten implizierten. Esso und Syntsar sind weitere Unternehmen, die FT-Anlagen betreiben, welche mit den eben beschriebenen Technologien betrieben werden. Einige Anlagen werden in Qatar, China und Afrika betrieben. [7]. Eine der größten Anlagen steht in Qatar in Ras Laffan, welche von Shell betrieben wird. Diese GtL-Anlage besitzt eine Kapazität von 140.000 bpd [8]. Cevron Nigeria Limited (CNL) und Nigarian National Petroleum Company (NNPC) haben eine GtL-Anlage (Escaros Gas-To Liquid EGtL) bei Escarvosin Nigeria gebaut. Die derzeitige Produktionsleistung beträgt 30.000 bpd. Eine geplante Steigerung der Produktion auf 120.000 bpd ist schon in Planung [9].

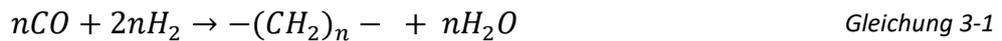
Tabelle 3-1 erste industrielle Anwendungen von weiterentwickelten FT-Technologien (Stand 2012) [7] [10]

FT-Technologie	Katalysator	FT-Typ	Reaktortyp	Inbetriebnahme	in Betrieb
Normaldruck Synthese	Co	LTFT	Festbett (Lamellenofen)	1936	Nein
Mitteldruck Synthese	Co	LTFT	Festbett (Doppelrohrföfen)	1937	Nein
Hydrocol	Fe	HTFT	stationäre Wirbelschichtreaktor	1951	Nein
Arbeitsgemeinschaft Ruhrchemie-Lurgi (ARGE)	Fe	LTFT	Festbett (Lamellenofen)	1955	Ja
Kellogg Synthol**	Fe	HTFL	zirkulierende Wirbelschicht	1955	Nein
Sasol Synthol**	Fe	HTFL	zirkulierende Wirbelschicht	1980	Ja
Shell Middle Destillate Synthesis (SMDS)	Co	LTFT	Festbett (Rohrbündel)	1993	Ja
Sasol advanced Synthol (SAS)	Fe	HTFL	stationäre Wirbelschicht	1993	ja
Iron Sasol slurry bed process (Fe-SSBP)	Fe	LTFT	SBCR	1995*	Ja
Statoil cobald slurry bubble column prozess	Co	LTFT	SBCR	2005*	Ja
Cobald Sasol Slurrybed process (Co-SSBP)	Co	LTFT	SBCR	2007	Ja
High Tempratur Slurry FT Process (HTSFTP)	Fe	MTFT	SBCR	2008*	Ja

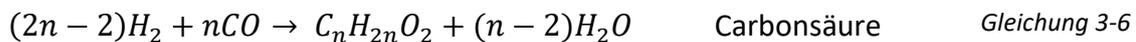
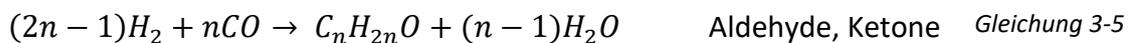
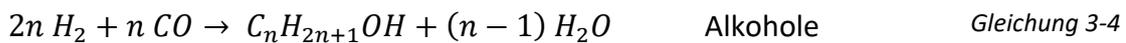
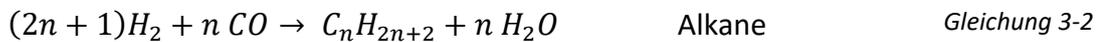
*Demoanlagen, jedoch ist Produktionsleistung so hoch wie von FT-Anlagen von vor 1970 (1000-4000bbl/Tag)
 ** bei 20-30 bar [11]

3.3 Reaktionen

Die FTS ist eine Kettenwachstumsreaktion. Als Edukt benötigt man Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Mit Hilfe eines Katalysators und bei entsprechenden Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck und Verweilzeit) werden Kohlenwasserstoffe hergestellt. Die Kettenlänge und Form der Kohlenwasserstoffe kann unter entsprechenden Prozessbedingungen variiert werden [12]. Die chemischen Reaktionen bei der FTS sind stark exotherm. Bei einer Synthesegaszusammensetzung ($H_2:CO$) von 2:1 lautet die allgemeine Reaktionsgleichung der FTS wie folgt [13]:



Die produzierten Substanzklassen der FTS können mit den folgenden stöchiometrischen Gleichungen [14] beschrieben werden:



Der Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) ist bis heute nicht vollständig geklärt. Drei verschiedene Mechanismen zur Beschreibung der FTS werden in der Literatur diskutiert (Carbidmechanismus, Enol- oder Kondensationsmechanismus und CO-Insertionsmechanismus). Sehr wahrscheinlich enthält der reale FT-Mechanismus alle drei Mechanismen, die in Abhängigkeit von Katalysator und Zusätzen unterschiedlich häufig auftreten. Die oben genannten Mechanismen folgen dem gleichen Prinzip. Die FTS startet mit einer Adsorption der Edukte an der Katalysatoroberfläche, anschließend folgen Initiations-, Kettenwachstums- und Abbruchsreaktionen und am Ende des Reaktionsablaufs werden die entstandenen Produkte desorbiert. Folgereaktionen der desorbierten Stoffe werden bei den Mechanismus-Vorschlägen berücksichtigt [12] [15] [16].

Weitere wichtige parallel ablaufende Reaktionen sind die Wassergas-Shift Reaktion (WGS) (Gleichung 3-7), Boudouard-Gleichgewicht (Gleichung 3-8) und die Koksbildung (Gleichung 3-9) Diese Reaktionen können das Verhältnis von H_2/CO und die Ausbeute an Produkten entscheidend beeinflussen. Die Bildung von CO_2 und elementarem Kohlenstoff bei der FTS ist meistens unerwünscht, da diese Stoffe zu einer Deaktivierung des Katalysators führen können [7] [17].



3.4 Verfahrensvarianten

Die beiden wesentlichen Verfahrensprinzipien bei der FTS sind die Hochtemperatur- (High Temperature Fischer-Tropsch-Synthese, HTFT) und Niedertemperatursynthese (Low Temperature Fischer-Tropsch-Synthese, LTFT). Eine neu aufkommende Verfahrensvariante ist das Mitteltemperaturverfahren (Medium Temperatur Fischer-Tropsch-Synthese, MTFT). Der wesentliche Unterschied zwischen den Verfahrensprinzipien ist die Synthesetemperatur.

3.4.1 Niedertemperaturverfahren (LTFT)

Die Niedertemperatursynthese erfolgt bei Temperaturen unter $250^\circ C$ und bei einem Druck von ca. 20 bar und dient vor allem der Herstellung von langkettigen Kohlenwasserstoffen. Bei dieser Art des Verfahrens werden Festbett- und SBCRen verwendet [7]. Oft wird die LTFT-Synthese zusätzlich nach dem eingesetzten Katalysator (Eisen bzw. Cobalt) unterschieden.

3.4.2 Hochtemperaturverfahren (HTFT)

Beim Hochtemperaturprozess werden hauptsächlich kurzkettige Kohlenwasserstoffe hergestellt. Diese dienen in der petrochemischen Industrie als Grundstoffe. Das Verfahren findet bei über $320^\circ C$ und zwischen 20 und 40 bar statt, wobei ausschließlich Eisenkatalysatoren verwendet werden [7].

Bei der HTFT-Verfahrensweise kommen Wirbelschichtreaktoren zum Einsatz. Im Gegensatz zu den früher verwendeten zirkulierenden Wirbelschichtreaktoren, werden bei modernen Anlagen stationäre Wirbelschichtreaktoren eingesetzt [7].

3.4.3 Mitteltemperaturverfahren (MTFT)

Bei diesem Verfahren beträgt die Synthesetemperatur rund 270°C. Dieses Verfahren wurde erst in den letzten 10 Jahren entwickelt. Seit 2008 werden mit der MTFT-Verfahrensweise Pilotanlagen in China betrieben. Bei der MTFT Verfahrensweise kommen bevorzugt SBCR zum Einsatz. Durch höhere Temperaturen im SBCR ist die Wärmeabfuhr besser und das Produktspektrum verschiebt sich im Vergleich zur LTFT-Verfahrensweise in Richtung kurzkettige Kohlenwasserstoffe. Das Produktspektrum ist jenem der Fe-LTFT-Synthese ähnlich [7].

3.4.4 Vergleich zwischen LTFT und HTFT

Mit den von Maitlis und De Klerk angegebenen Daten [7] ist eine Übersichtstabelle (siehe Tabelle 3-2) zusammengestellt worden. Diese stellt Auswirkungen unterschiedlicher Verfahrensvarianten auf die Produktzusammensetzung dar. Durch das LTFT-Verfahren werden vor allem Kohlenwasserstoffe mit Kettenlängen im Diesel- und Wachsereich gebildet, bei HTFT-Verfahren Naphtha und kurzkettigere Fraktionen. Beim LTFT-Verfahren werden bevorzugt Alkene gebildet. Durch den Einsatz von Co-Katalysatoren bilden sich im Vergleich zu Fe-Katalysatoren weniger Sauerstoffverbindungen und wässrige Produkte (z.B.: Alkohole, Carbonyle und Carboxylsäuren), darüber hinaus bilden sich vermehrt gesättigte Kohlenwasserstoffe und nur im geringen Maß Sauerstoffverbindungen und wässrige Produkte.

Tabelle 3-2 Produktvergleich von Fe-HTFT, Fe-LTFT und Co-LTFT (Daten von Quelle [7])

		Fe-HTFT	Fe-LTFT	Co-LTFT
Chemische Verbindung [% gg ⁻¹]	Alkane	26%	73%	86%
	Alkene	59%	21%	12%
	Aromaten	3%	0%	0%
	Sauerstoffverbindungen	2%	2%	0%
	Wässrige Produkte*	10%	4%	2%
Fraktion [% gg ⁻¹]	Tailgas (C ₁ -C ₂)	23%	6%	7%
	LPG (C ₃ -C ₄)	24%	8%	5%
	Benzin (C ₅ -C ₁₀)	33%	12%	20%
	Diesel (C ₁₁ -C ₂₂)	7%	20%	22%
	Wachs (C ₂₂₊)	3%	50%	45%
	Wässrige Produkte*	10%	4%	2%
*Alkohole, Carbonyle, Carbonsäure				

3.5 Fischer-Tropsch-Produkte

Bei der FTS kommt es immer zu einer breiten Produktpalette. Je nach Verfahrensweise können unterschiedliche qualitativ hochwertige Treibstoffe und vielfältige, schwefelfreie Ausgangsmaterialien für die chemische Industrie produziert werden [11] [14]. Bei der HTFT kann aufgrund des hohen Anteils an relativ kurzen (C_1 - C_{10}) und ungesättigten Kohlenwasserstoffen Benzin hergestellt werden. Dabei entstehen überdies Ethen, Propen und Buten, die wieder als Einsatzstoff für viele unterschiedliche Anwendungen verwendet werden können [18].

Beim LTFT-Verfahren entstehen vermehrt gesättigte langkettige Kohlenwasserstoffe. Durch Hydroprocessing der Dieselfraktion kann Diesel mit hoher Cetanzahl produziert werden. FT-Diesel wird dadurch als Blendingkomponente verwendet [12]. LTFT-Wachs besitzt ein höheres n/iso-Alkanverhältnis als HTFT-Wachs. Aus diesem Grund erstarrt LTFT-Wachs bei niedrigeren Temperaturen. FT-Wachse zeichnen sich oft durch ein gelbliches bis braunes Aussehen und einem leichten Eigengeruch aus. Durch eine Hydrierung des Wachses kann sowohl eine Aufhellung als auch eine Geruchsneutralisierung sowie eine höhere Oxidationsstabilität erreicht werden [14].

3.6 ASF-Verteilung

Unter der ASF-Verteilung versteht man eine mathematische Beschreibung der FTS-Produktverteilungen, welche von Anderson, Schulz und Flor entwickelt wurde. Gleichung 3-10 stellt diese dar. x_i entspricht dem Stoffmengenanteil eines Kohlenwasserstoffs i mit der Kettenlänge n . α beschreibt die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit. Aus dieser Gleichung geht hervor, dass mit einer steigenden Kettenlänge der Stoffmengenanteil des jeweiligen Kohlenwasserstoffes zurückgeht. Methan wird unabhängig von der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit am häufigsten gebildet. Im Gegensatz zu den Stoffmengenanteilen kann ein Maximum bei der Massenverteilung bei höhermolekularen Kohlenwasserstoffen liegen. Die molare Masse nimmt bei Molekülen mit steigender Kettenlänge zu [12].

$$x_i = (1 - \alpha) \cdot \alpha^{n-1}$$

Gleichung 3-10

3.7 Katalysatoren

Für die FTS sind die Metalle Eisen, Cobalt, Ruthenium und Nickel katalytisch aktiv. Nickel ist im Gegensatz zu Cobalt und Ruthenium deutlich preisgünstiger, jedoch entsteht mit nickelhaltigen Katalysatoren hauptsächlich Methan. Ruthenium besitzt eine hohe FT-Aktivität, ist aber aufgrund der hohen Materialkosten für den industriellen Einsatz unwirtschaftlich. Aus diesem Grund werden in der technischen FTS vorzugsweise Eisen- und Cobalt-Katalysatoren eingesetzt. Cobalt ist in der Anschaffung teurer als Eisen und zeichnet sich durch eine höhere katalytische Wirkung (ungefähr dreimal aktiver als Eisen-Katalysatoren) und Robustheit bei gleichzeitig kaum vorhandener Wassergas-Shift-Aktivität (WGS-Aktivität) aus. Co-Katalysatoren können mehrere Jahre verwendet und regeneriert werden. Bei Eisen-Katalysatoren werden hohe Temperaturen benötigt, um eine ausreichend hohe katalytische Aktivität zu erzeugen. Fe-Katalysatoren besitzen eine hohe Selektivität zu Olefinen und sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen. Die WGS-Reaktion wird durch Fe-Katalysatoren begünstigt. Im Vergleich zu Co-Katalysatoren werden Fe-Katalysatoren schneller deaktiviert und müssen öfters getauscht werden [12] [14] [19].

In Tabelle 3-3 sind die Vor- und Nachteile verschiedener FT-Katalysatoren abgebildet. In Tabelle 3-4 sind die notwendigen Betriebsbedingungen und deren Produktspektrum zu sehen.

Tabelle 3-3 Vor- und Nachteile von verschiedenen Fischer-Tropsch-Katalysatoren [12]

Katalysator	Vorteile	Nachteile
Nickel	- Geringer Preis - Relativ hohe Aktivität	- Bildung von Carbonylen - Hohe Methanbildung
Ruthenium	- Hohe Aktivität - Niedrige Reaktionstemperatur	- Sehr hoher Preis
Cobalt	- Lange Lebensdauer	- Hoher Preis - Niedrige WGS-Aktivität
Eisen	- Geringer Preis	- Relativ geringe Fischer-Tropsch-Aktivität

Tabelle 3-4 Betriebsbedingungen und Produktpalette von FT-Katalysatoren [14]

Katalysator	Temperatur [°C]	Druck [MPa]	Produkte
Fe	200-250	1,0 -3,0	Alkane, Alkene, Oxygenate
	320-340	1,0-3,0	Alkane, Alkene, Aromaten, Oxygenate
Co	170-220	0,5 - 3,0	Alkane, wenige Alkene und Oxygenate
Ru	150-250	10 - 100	Paraffinwachs
ThO ₂	300-450	10 -100	Isoalkane
Ni	170-205	0,1*	Alkane, wenige Alkene

*bei höherem Druck, Nickelverlust durch Ni(CO)₄ zu hoch

3.7.1 Cobaltkatalysator

Die Verwendung von Cobalt-basierten Katalysatoren (Co-Katalysatoren) ist auf die Low Temperature Fischer Tropsch-Verfahrensweise (LTFT-Verfahrensweise, siehe Kapitel 3.4.1) beschränkt. Mit zunehmender Temperatur verschlechtert sich die FT-Selektivität, sodass vermehrt Methan und weniger langkettige Moleküle entstehen. Häufige Trägermaterialien bei Co-Katalysatoren sind Al_2O_3 , SiO_2 und TiO_2 . Als chemisch und physikalisch wirkende Promotoren werden Paltingruppenmetalle (PGM), wie Ruthenium, Platin oder Palladium, verwendet [16] [17].

Cobalt muss in metallischer Form vorliegen, damit es als Katalysator für die FTS eingesetzt werden kann. Aus diesem Grund müssen Co-Katalysatoren für eine Aktivierung reduziert werden. Deaktivierte Co-Katalysatoren liegen in oxidiertem Zustand vor und werden durch eine Reduzierung wieder aktiviert und können wiederverwendet werden. Durch Zugabe von Promotoren wird die Reaktionstemperatur bei der Reduktion der Cobaltverbindungen mit Wasserstoff auf 400°C gesenkt, wodurch Sinterungen des Cobalts verhindert werden können. Die durch Sinterung gebildeten Verbindungen besitzen schlechte katalytische Eigenschaften für die FTS. Durch die Temperaturniedrigung bei der Reduktion des Katalysators wird die Hydriergeschwindigkeit des Kohlenmonoxids erhöht, die Selektivität bleibt unverändert [7] [20].

Die Deaktivierungsvorgänge des Co-Katalysators haben aufgrund des hohen Co-Preises eine wichtige Bedeutung. Der derzeitige Cobaltpreis liegt bei ca. 46.000 €/t [21]. Ablagerungen von Kohlenstoff oder das Vorhandensein von hohem H_2O -Partialdrücken können Aktivitätsverluste hervorrufen. Dies kann zu Sinterungs- und Oxidationsreaktionen am Co-Katalysator führen. Diese gebildeten Verbindungen besitzen keine katalytische Wirkung bei der FTS. Oxidations- und Sinterreaktionen sind wiederum stark von der Zusammensetzung und Größe des Katalysators abhängig. Außerdem ist die Aktivität des Co-Katalysators gegenüber Schwefelverunreinigungen sehr empfindlich. Um die Lebensdauer des Katalysators zu erhöhen, wird er in regelmäßigen Abständen durch thermische Behandlung mit Wasserstoff regeneriert [7] [14] [17].

Co-basierte Katalysatoren sind empfindlich gegenüber Änderungen der Betriebsbedingungen wie der Temperatur, des Drucks und der Synthesegaszusammensetzung (H_2/CO -Verhältnis). Dies wirkt sich in weiterer Folge auf die Produktverteilung entscheidend aus [7] [22].

3.7.2 Eisenkatalysator

Fe-basierte Katalysatoren sind aufgrund des geringen Preises eine interessante Möglichkeit. Die Fe-High-Temperature-Fischer-Tropsch-Verfahrensweise (HTFT-Verfahrensweise, siehe Kapitel 3.4.2) produziert hohe Ausbeuten an kurzkettigen Olefinen und oxidierten Kohlenwasserstoffen. Jedoch können mit Fe-Katalysatoren bei einer LTFT-Verfahrensweise höhermolekulare Kohlenwasserstoffe erzeugt werden. Sowohl bei einem Wasserstoffmangel

als auch bei einem Kohlendioxidüberschuss im Synthesegas kann durch die WGS-Aktivität von Eisen das entsprechende Synthesegasverhältnis eingestellt werden [18] [23].

Eine Aktivitätssteigerung der Fe-Katalysatoren wird durch Zugabe von Promotoren erreicht, welche für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses relevant ist. Die bedeutendsten Zusatzstoffe sind Alkalimetalle, die sich wie chemisch wirkende Promotoren verhalten (siehe Kapitel 3.7.4). Die richtige Konzentration von Alkalimetallen an der Katalysator-Oberfläche führt zu einer Unterdrückung der Methanbildung und zu einer Erhöhung der Kettenlänge [16] [24]. Dies wirkt sich bei der mathematischen Beschreibung der Produktverteilung durch die ASF-Verteilung auf den α -Wert aus. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit steigt.

3.7.3 Trägermaterial

Das Trägermaterial dient als Trägermedium von Promotoren und katalytisch wirkenden Metallen. Die Porosität und die Wahl des Trägermaterials besitzen entscheidenden Einfluss auf Dispergierung, Wechselwirkung und Reduzierbarkeit von Promotoren und Metallen mit katalytischer Wirkung. Die Selektivität und Aktivität des gesamten Katalysatorsystems wird durch die Wahl des Trägermaterials entscheidend beeinflusst. Übliche Trägermaterialien sind Silikate, verschiedenen Aluminium- und Titanverbindungen und verschiedene Carbide [25].

Eine zu starke Katalysator-Trägermaterial-Interaktion ist zu vermeiden, weil hierbei der Anteil an reduziertem Metall sinkt und somit die katalytische Leistung abnimmt. Eine zu schwache Trägermaterial-Interaktion erzeugt größere Metallpartikel, die wiederum eine Veränderung der Aktivität und Selektivität mit sich bringen [25].

Bei einer hohen Basizität des Trägermittels (z.B.: Al_2O_3 , SiO_2) entstehen überwiegend lineare Produkte, während bei Trägermaterialien mit starke Azidität (z.B.: Zeolithe) bevorzugt verzweigte Alkane und Aromaten gebildet werden [25].

3.7.4 Promotoren

Es wird zwischen physikalisch und chemisch wirkenden Promotoren unterschieden. Physikalisch wirkende Promotoren beeinflussen die Porenstruktur und vergrößern die Katalysatoroberfläche, jedoch nicht die Selektivität des Katalysators. Oft werden Metalloxide wie Al_2O_3 , SiO_2 und TiO_2 als physikalisch wirkende Promotoren eingesetzt [7].

Chemisch wirkende Promotoren beeinflussen die Produktselektivität, indem sie die lokale Elektronendichte auf der Katalysator-Oberfläche verändern und damit die Adsorption der Reaktanden beeinflussen. Hierfür werden Metalle, die eine erhöhte Basizität an der Oberfläche erzeugen, verwendet. Übliche Vertreter von chemisch wirkenden Promotoren sind Pt, Pd, Ru, Rh, K_2O , MgO, MnO, ZrO, La_2O_3 und CeO_2 [26] [27].

3.8 Reaktortypen

Es gibt verschiedene Reaktortypen, die für die kommerzielle FTS angewendet werden. In Abbildung 3-1 sind diese Reaktortypen schematisch dargestellt. In den folgenden Unterkapiteln werden die Unterschiede der Reaktoren beschrieben.

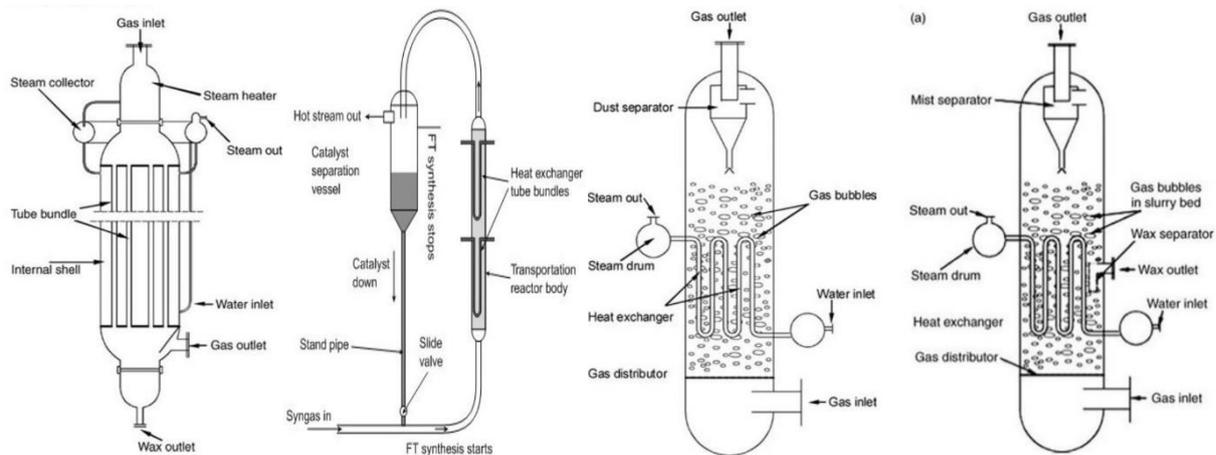


Abbildung 3-1 Reaktortypen, v.l.n.r.: Festbett-, zirkulierende Wirbelschicht-, stationärer Wirbelschichtreaktor und SBCR [5]

3.8.1 Festbettreaktor

Festbettreaktoren waren die ersten Reaktoren, mit denen die FTS im kommerziellen Maßstab realisiert wurde. Durch die Verwendung von Lamellenöfen konnte die Wärmeabfuhr innerhalb des Reaktors verbessert werden. Ein Scale-Up dieser Reaktoren ist relativ einfach zu realisieren. Ein kontinuierlicher Katalysatorwechsel ist jedoch bei diesem Reaktortyp nicht möglich. Aus diesem Grund werden diese Reaktoren bevorzugt mit Katalysatoren betrieben, die eine lange Lebenszeit besitzen. Diese Reaktoren sind aktuell noch in Verwendung [10] [7] [18] [28]. Einige in Betrieb befindliche Festbettreaktoren sind in Tabelle 3-1 dargestellt.

3.8.2 Wirbelschichtreaktor

Bei HTFT-Verfahren (siehe Kapitel 3.4.2) werden ausschließlich Wirbelschichtreaktoren mit zirkulierender oder stationärer Wirbelschicht eingesetzt. Aufgrund der hohen Temperaturen ist ausschließlich ein Zwei-Phasen-System, bestehend aus einer Gas- und einer festen Katalysatorphase, vorhanden. Die Temperaturführung ist mit Hilfe der guten Fluidisierung einfach zu regulieren. Der Katalysator wird beim Synthhol-Reaktor (zirkulierende Wirbelschicht) mit dem einströmenden Synthesegas in die Reaktionszone befördert. Die Abtrennung der Produkte vom Katalysator erfolgt im nachgeschalteten Zyklon. Die erhaltenen Produkte beschränken sich dabei ausschließlich auf niedermolekulare Fraktionen (Naphtha und noch kurzkettigeren Fraktionen). Ein Scale-Up solcher Wirbelschichtreaktoren ist meist aufwendig [7] [16].

Der stationäre FT-Wirbelschichtreaktor (beispielsweise Sasol Advanced Synthol (SAS)-Reaktor) ist eine Weiterentwicklung des Synthol-Reaktors. Er zeichnet sich aufgrund der einfachen Bauweise durch geringe Investitions-, Betriebs- und Instandhaltungskosten, geringere Druck- sowie Katalysatorverluste und kleinere Bauweise aus (siehe Tabelle 3-6). Im Gegensatz zum zirkulierenden Wirbelschichtreaktor wird der Katalysator als stationäre Wirbelschicht fluidisiert. Wegen der langsameren Gasgeschwindigkeit im SAS-Reaktor ist mit geringeren Abrasionen des Katalysators zu rechnen. Ein Katalysatoraustausch während des Betriebs ist bei beiden Reaktordesigns möglich [7] [16] [28] [29].

3.8.3 Slurry Bubble Column Reactor

Im Slurry Bubble Column Reactor (SBCR) bildet der Katalysator (Partikeldurchmesser $<0,2\text{mm}$ [7], bei Fe-Katalysator bei rund $50\mu\text{m}$ [30]) mit flüssigem Wachs eine Suspension. Das Synthesegas wird von unten über einen Verteilerboden der Suspension zugeführt. Durch eingebaute Wärmeaustauschrohre innerhalb des Reaktors erfolgt die Wärmeabfuhr [7].

Der Vorteil eines SBCRs ist die gute Durchmischbarkeit des Dreiphasensystems und der daraus resultierende geringe Temperaturgradient innerhalb des Reaktors. Durch einen kontinuierlichen Katalysatoraustausch kann eine höhere Produktqualität erreicht werden. Die einfache und günstige Bauweise ist außerdem vorteilhaft. Nachteile des SBCRs sind unter anderem die hohe Empfindlichkeit des Katalysators gegenüber Verunreinigungen, die mechanische Belastung und das Abtrennen von Katalysatorrückständen aus der Wachsfraktion. Aufgrund hydrodynamischer Effekte ist ein Scale-up dieses Reaktorentyps anspruchsvoll. Die erste Demonstrationsanlage wird von Sasol seit 1995 mit einem Eisenkatalysator betrieben. Bei den nachfolgenden SBCR-Pilotanlagen kommen Co-Katalysatoren zum Einsatz. Alle bis dahin eingesetzten SBCRen wurden nach dem LTFT-Verfahren betrieben. 2008 nahm Sasol einen SBCR mit der Middle-Temperature-Fischer-Tropsch-Verfahrensweise (MTFT-Verfahrensweise) (siehe Kapitel 3.4.3) in Betrieb [7] [16] [28] [31].

3.8.4 Mikrokanalreaktor

Eine neue Technologie ist der Mikrokanalreaktor, der für die FTS erprobt wird. Dabei sind im Reaktor viele parallele Kanäle angeordnet, welche einen Durchmesser von unter einem Millimeter aufweisen. Diese Kanäle sind mit einem Katalysator beschichtet. Aufgrund des guten Wärmeübergangs in den Kanälen erlaubt diese Bauweise eine isotherme Arbeitsweise [32].

Der Mikrokanalreaktor besitzt von allen Reaktortypen den besten Katalysatorausnutzungsgrad und somit eine hohe Produktivität. Eine Skalierung des Reaktors ist durch eine Parallelschaltung sehr einfach zu realisieren und benötigt diesbezüglich kaum

weiteren Forschungsaufwand. Ein Nachteil dieser Technologie ist derzeit die teure Fertigung und der aufwändige Katalysator austausch [25] [33].

3.8.5 Gegenüberstellung SBC-, Wirbelschicht- und Festbett-Reaktor

Murzin [13] vergleicht die Auswirkungen der Wahl des Reaktortyps, der Reaktionstemperatur und des Drucks innerhalb des Reaktors auf die Produktzusammensetzung (siehe Tabelle 3-5). Neben diesen Betriebsparametern sind wirtschaftliche und auslegungsspezifische Aspekte bei der Reaktorwahl von hohem Interesse. Aufgrund der stark exothermen Reaktion bei der FTS muss auf die Wärmeabführung großes Augenmerk gelegt werden. Auswirkungen von Lastschwankungen, Katalysatordeaktivierungen und das finanzielle Risiko für den Betreiber sind weitere wichtige Gesichtspunkte. Martlis und de Klerk gehen genauer auf diese Aspekte ein (siehe Tabelle 3-6) [7].

Tabelle 3-5 Vergleich FT-Reaktorgrundtypen [13]

		SBCR	zirkulierende Wirbelschicht	Festbett
Reaktions- bedingungen	Tein/Taus [°C]	260/265	320/325	223/236
	Druck [bar]	15	23	25
	Umsatz [%]	87	85	60-66
Produkte [%(gg ⁻¹)]	CH ₄	6,8	10	2
	C ₂	4,4	8	1,9
	C ₃	9,3	13,7	4,4
	C ₄	8	11,3	4,5
	C ₅ -C ₁₁ (Benzin)	18,6	40	18
	C ₁₂ -C ₁₈ (Diesel)	14,3	7	14
	C ₁₉₊ (Wachse)	37,6	4	52
	Oxigenate	1	6	3,2

Tabelle 3-6 Gegenüberstellung üblicher Fischer-Tropsch-Reaktoren [7]

Discription	Fixed bed		SBCR	Fluidized bed	
	Multitubular	Microchannel		Fixed fluidized	Circulating
Nature of the reactor	PFR*	PFR*	CSTR**	CSTR**	CSTR**
Reaction phase***	g or g+1	g or g+1	g+1	g	g
Catalyst particle size [mm]	>2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Mass transfer limitation	High	Low	Medium	Medium-low	Medium-low
Heat transfer limitation	High	Low	Low	Medium-low	Medium-low
On-line catalyst replacement	No	No	Possible	Possible	Possible
Catalyst mechanical strength	Low	Low	Medium	High	High
Catalyst -product separation	Easy	Easy	Difficult	Fairly easy	Fairly easy
Scale up risk (lab to plant)	Low	Low	Medium	Medium	Medium
Scale up economy of scale	Medium-Low	Low	High	Very high	High
Feed poisoning	Local	Local	Global	Global	Global

Feed turn down limitation	None	None	Catalyst settling	Defluidization	Defluidization
* Plug Flow Reactor ** Continuously Stirred Tank Reactor, *** g= Gas Phase					

3.9 Forschungsarbeit an der Fischer-Tropsch-Synthese in Güssing

Die FT-Versuchsanlage im Labormaßstab besteht aus einem SBCR und einer technisch erprobten Gasreinigung für biomassenbasiertes Synthesegas. Das biobasierte Synthesegas wird vom kommerziell betriebenen „Combined Heat and Power“ (CHP) Vergasungskraftwerk in Güssing zur Verfügung gestellt. Der Vergaser besteht aus einer zirkulierenden Zweibettwirbelschicht und wird mit Hackschnitzel betrieben. In Abbildung 3-2 ist eine schematische Skizze des Biomassevergasers dargestellt.

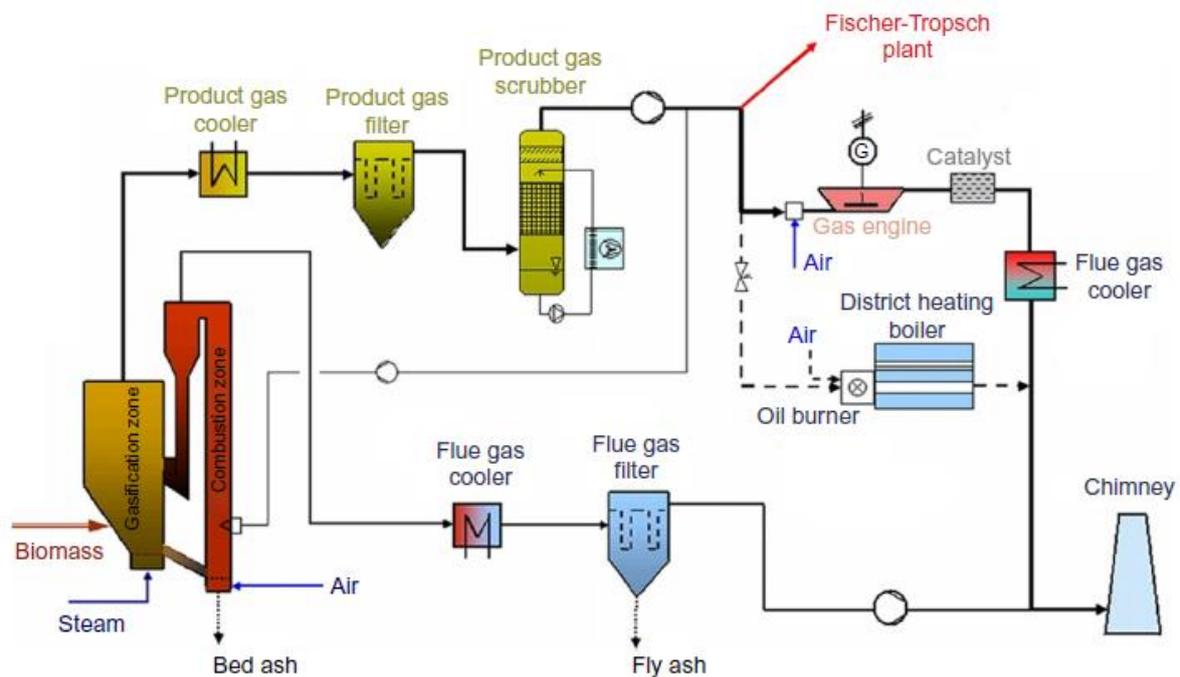


Abbildung 3-2 Schematische Darstellung des Biomassevergasers in Güssing [25]

Der Vergaser wird mit Hackschnitzel beschickt und mit heißem Wasserdampf fluidisiert. Durch das Einstellen geeigneter Betriebsparameter kann daraus ein wasserstoff- und kohlenmonoxid reiches Gas produziert werden [25].

Die erste Grobpartikelabscheidung nach dem Vergaser erfolgt durch einen Filter. Anschließend werden vom Produktgas mit Hilfe eines RME-Wäschers (Rapsmethylester-Wäscher) restliche Teere, Partikel und BTX (Benzol, Toluol, Xylol) abgetrennt [34]. Danach fließt das Produktgas durch einen Aktivkohlefilter, um letzte Teerrückstände und Schwefelverbindungen abzuscheiden. Um einen kontinuierlichen Betrieb gewährleisten zu können, sind zwei Aktivkohlefilter vorhanden, die abwechselnd regeneriert werden. In einer zweistufigen Verdichtung wird das Produktgas auf 20 bar verdichtet. Danach wird das komprimierte Produktgas in einen Zinkoxidadsorber geleitet, um letzte Schwefelverbindungen chemisch zu binden. Als letzter Schritt der Aufreinigung des

Synthesegases dient ein Kupferoxid-Adsorber. Dieser dient als Polizeifilter [25]. Die erlaubten Verunreinigungen des Synthesegases liegen im Bereich von ppb (parts per billion) [35]. In Abbildung 3-3 ist das Verfahrensschema der Fischer-Tropsch-Anlage zu sehen [25].

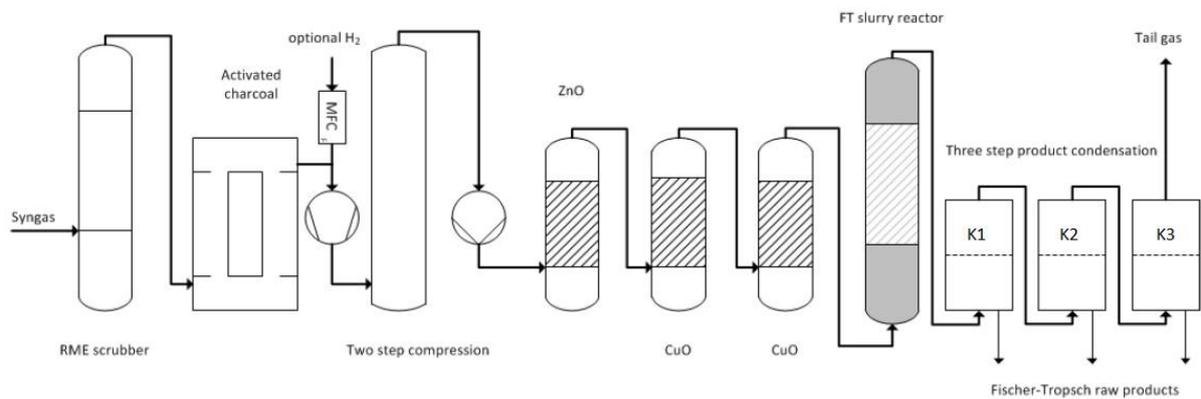


Abbildung 3-3 Verfahrensschema der Fischer-Tropsch-Anlage [25]

Das gereinigte Synthesegas wird über einen Gasverteilerboden in den SBCR geleitet. Dadurch wird das im Reaktor befindlichen Wachses im Reaktorraum ständige durchmischte. Dies ist für ein heterogenes Reaktionsregime von Vorteil, da ein ständiger Transport an Edukten zum Reaktionsort gewährleistet wird. Am oberen Ende des Reaktors befinden sich Sintermetallfilterkerzen für die Produktabsaugung. Die Filterkerzen verhindern, dass große Katalysatorpartikel mitabgezogen werden. Der Feinabrieb wird trotzdem mitabsaugt. Durch einen anschließenden Separator wird das Offgas vom Produktgemisch getrennt. Das Offgas wird zur Biomasseanlage rückgeführt. Das Produktgemisch wird in drei in Serie geschalteten Kondensatoren getrennt. Dies wird durch unterschiedliche Temperaturführungen in den Kondensatoren erreicht. Im ersten Kondensator wird bei 120 - 130°C Wachs und im zweiten Kondensator bei ungefähr 70°C Diesel und Wasser abgeschieden. Der dritte Kondensator scheidet bei 10 - 20°C leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe und Wasser ab [25].

3.10 Wachse

Wachse sind seit dem Altertum bekannt und werden bis heute vielseitig verwendet. Heutzutage werden Wachse als Additive oder als aktive Substanzen eingesetzt. Üblicherweise bestehen Wachse nicht nur aus einer einzigen chemischen Verbindung, sondern aus einer Vielzahl an unterschiedlichen Verbindungen. Vielmehr ist Wachs eine Konsistenzbeschreibung eines Stoffgemisches, das bei Raumtemperatur knetbar ist und weitere spezielle Eigenschaften besitzt, die sich unter anderem auf das Schmelzverhalten, die Farbgebung, die Hydrophobie und das Brennverhalten beziehen. Die gebräuchlichste Definition ist von der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft verfasst. Diese wurde von Krendlinger und Wolfmeier im Buch ‚Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry‘ wie folgt formuliert [30]:

- *„A drop point (mp) >40°C*
- *Their melt viscosity must not exceed 10 000 mPas at 10°C above the drop point*
- *They should be polishable under slight pressure and have a strongly temperature dependent consistency and solubility*
- *At 20°C they must be kneadable or hard to brittle, coarse to finely crystalline, transparent to opaque, but not glassy, highly viscous, or liquid*
- *Above 40°C they should melt without decomposition*
- *Above the mp the viscosity should exhibit a strongly negative temperature dependence and the liquid should not tend to stringiness*
- *Waxes should normally melt between ca. 50 and 90°C (in exceptional cases up to 200°C)*
- *Waxes generally burn with a sooting flame after ignition*
- *Waxes can form pastes or gels and are poor conductors of heat and electricity (i.e., they are thermal and electrical insulators).*

3.10.1 Einteilung

Wachse werden häufig nach ihrer Eigenschaft oder nach ihrer Herkunft eingeteilt. In Abbildung 3-4 ist eine Charakterisierung nach der Herkunft des Wachses dargestellt.

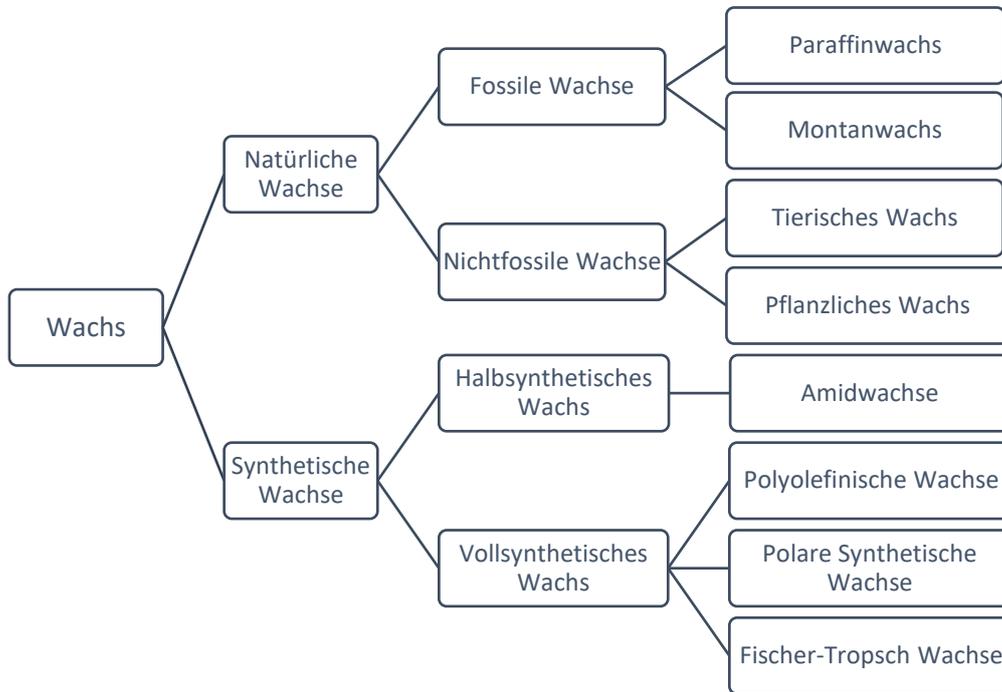


Abbildung 3-4 Wachseinteilung [30]

3.10.2 Natürliche Wachse

Natürliche Wachse sind Produkte von biochemischen Prozessen auf tierischer und pflanzlicher Basis. Natürliche Wachse werden in fossile und nichtfossile Wachse klassifiziert. Fossile Wachse werden auch als Mineralwachse bezeichnet und sind Ablagerungen aus früheren geologischen Epochen [30].

Fossilen Wachse werden in Erdöl-, Torf- und Braunkohlewachs (Montanwachs) unterteilt. Erdölwachse werden weiter in makrokristalline Paraffine (Paraffinwachs), mikrokristalline Paraffine und Erdwachsen (Ozokerit) gegliedert [30].

Nichtfossile Wachse (rezente Wachse) werden in tierische und pflanzliche Wachse unterteilt. Tierische Wachse sind beispielsweise Bienenwachs, Wollwachs und Schellackwachs. Zu pflanzlichen Wachsen zählen unter anderem das Carnauba- und das Candelillawachs [30].

3.10.2.1 Nichtfossile Wachse

Die Zusammensetzung der von tierischen und pflanzlichen Organismen produzierten Wachse ist sehr komplex. Enthaltene funktionelle Gruppen sind Ester, Alkohole und Säuren. Die enthaltenen Moleküle besitzen 16 bis 36 Kohlenstoffatome. 1 bis 50% der Naturwachse bestehen n-Paraffine aus [30].

3.10.2.2 Montanwachs

Montanwachs wird auch als Bergwachs oder als das Bitumen der Braunkohle bezeichnet. Montanwachse enthalten hauptsächlich Ester, Säuren, Alkohole, Ketone, Harze Asphaltene und Stearine. Ester und Säuregruppen können mit einer Alkalilauge verseift und emulgiert werden. Montanwachse sind meist spröde und besitzen einen gelben bis dunkelbraunen Farbton. Diese Eigenschaften können je nach Herkunft und Verarbeitung variieren [30].

Die Montanwachssäuren und deren Derivate können vielseitig verwendet werden. Sie werden in Pulver-, Micronisierter- und Gelform sowie in wässrigen Emulsionen gehandelt. Hauptsächlich werden sie als Additiv bei Boden- und Autolackierungen und in der Kunststoff-, Papier-, Holz- und Metallverarbeitung eingesetzt [30].

3.10.2.3 Makrokristalline Paraffine

Makrokristalline Wachse bestehen überwiegend aus n-Paraffinen. In Abhängigkeit vom Raffinationsgrad sind unterschiedliche Konzentrationen an iso-Paraffinen, Naphthenen und Alkylaromaten in diesen Wachsen enthalten. Die makrokristallinen Wachse sind wasserunlöslich und in niedermolekularen aliphatischen Alkoholen und Ethern schwer löslich. Mit steigender Molmasse und einem höheren Erstarrungspunkt nimmt die Löslichkeit ab. Unter Normalbedingungen sind makrokristalline Paraffine besonders reaktionsträge. Bei Temperaturen ab 100°C und Anwesenheit von Sauerstoff und Metallkatalysatoren, können Oxidationsreaktionen bei makrokristallinen Wachsen auftreten [30].

Je nach Raffinationsgrad unterscheidet man zwischen Rohparaffinen, ‚Gatschraffinaten‘, Weichparaffinen, entölten, gebleichten und vollraffinierten Paraffinen. Die Kenndaten der unterschiedlichen Paraffine sind in Tabelle 3-8 dargestellt.

Tabelle 3-7 Kenndaten Raffinationsgrad der Paraffine [30]

Eigenschaften	Rohparaffin	entöltes Paraffin	gebleichtes Paraffin	vollraff. Paraffin
Erstarrungspunkt [°C]	59	62	62	62
Penetration (25°C) [dmm]	57	18	18	17
(30°C) [dmm]	80	26	26	25
(35°C) [dmm]	105	36	36	36
Ölgehalt [%gg ⁻¹]	9,9	0,5	0,5	0,4
Viskosität (100°C) [mm ² /s]	6,8	6,1	6,0	5,8
Farbe	braun	braun	weißlich	weiß
Fluoreszenz	stark	stark	schwach	keine

3.10.2.4 Mikrokristalline Wachse

Die mikrokristallinen Paraffine bestehen, wie auch die makrokristallinen Paraffine, aus einem Gemisch gesättigter Kohlenwasserstoffe. Diese enthalten n- und iso-Alkane, Naphthene und alkyl- und naphthensubstituierte Aromate. Im Vergleich zu makrokristallinen Wachsen besitzen mikrokristalline Wachse einen viel größeren Anteil an iso-Paraffinen und naphthenischen Verbindungen. Durch verzweigte Paraffine und Naphthene entsteht eine mikrokristalline Struktur. Bei Raumtemperatur sind die Mikrowachse in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich. Die Löslichkeit nimmt, wie bei makrokristallinen Wachsen, mit steigendem Molekulargewicht rasch ab [30].

Mikroparaffine sind aufgrund ihres hohen Verzweigungsgrades reaktionsfreudiger im Vergleich zu Makroparaffinen. Für die Erzeugung von oxidierten Mikrowachsen werden mikrokristalline Paraffine mit Sauerstoff versetzt. Dabei kommen katalytisch wirksamer Schwermetallseife bei hohen Temperaturen zum Einsatz. Abhängig vom Raffinationsgrad unterscheidet man zwischen Petrolaten, plastischen Mikrowachsen und Hartmikrowachsen [30].

Tabelle 3-8 Kenndaten mikrokristalline Paraffine, mit steigendem Raffinationsgrad (v.l.n.r.) [30]

Eigenschaften	Petrolat	plastisches Mikrowachs	Hartmikrowachs
Erstarrungspunkt [°C]	67	72	62
Tropfpunkt [°C]	76	78	
Penetration (25°C) [dmm]	65	30	18
(40°C) [dmm]	140	85	26
Ölgehalt [%gg ⁻¹]	3,8	1,8	0,5
Viskosität (100°C) [mm ² /s]	18,7	15,7	6,0
Brechungsindex (100°C) [η _D]	1,4505	1,4458	1,4412
Farbe	dunkelbraun	gelb	weiß

Mikro- und makrokristallinen Wachse sind mit FT-Wachsen gut mischbar, da alle drei Wachsorten ähnliche Eigenschaften aufweisen.

3.10.2.5 Ozokerit

Ozokerit ist auch unter dem Namen Erdwachs bekannt und kann hellgelbe, braune, grauschwarze oder schwarze Farben aufweisen. Es kann eine amorphe, salbenartig weiche bis zu einer spröden, harten Masse sein. Die Dichte beträgt 0,87–0,97 g/cm³ und der obere Schmelzbereich liegt zwischen 50 und 100 °C. Die harten, hochschmelzenden Sorten sind nahezu geruchlos, die weicheren Sorten riechen teils aromatisch und/oder erdölartig. Bestandteile des Ozokerits sind n- und i-Paraffine (<C₃₅), verschiedene Aromaten sowie geringe Mengen an Alkoholen, Estern, Porphyrinen und Spurenelementen. Erdwachs ist in organischen Lösungsmitteln löslich und in verschiedenen Lösungsmitteln quellbar. Ozokerit bildet bei der Verdunstung von paraffinreichen Erdölen den festen Rückstand. Ozokerit

kommt in Kohlelagerstätten und Mooren vor. Erdwaxe wurden früher zu Ceresin verarbeitet. Ozokerit wurde unter anderem in Lippenstiften zugemischt. Aktuell ist Ozokerit weitgehend durch Erzeugnisse der Erdölraffination (mikrokristalline Wachse) ersetzt worden oder mit diesen gemischt [36] [37].

3.10.3 Synthetische Wachse

Die synthetischen Wachse werden in teilsynthetische und vollsynthetische Wachse eingeteilt. Teilsynthetische Wachse werden aus Naturwachsen oder Naturstoffen mit langen Kohlenwasserstoffen gewonnen. Als Ausgangsstoff verwendet man unter anderem Fettsäuren, Ester-, Alkohol- und Amidwachse.

Vollsynthetische Wachse werden mit Hilfe der Olefinpolymerisation oder durch die Fischer-Tropsch-Synthese erzeugt. Die Ausgangsstoffe (H_2 , CO , CO_2 , Alkene) dieser beiden Synthesen werden durch Polymerisations-, Kondensations- und Additionsreaktionen unter anderem zu vollsynthetischen Wachsen umgewandelt [30].

3.10.3.1 Alkoholwachse

Alkoholwachse sind Gemische langkettiger Alkohole (ca. C_{24} - C_{36}), die vor allem in der Kosmetik und Pharmazie für die Herstellung von Salben und Cremes eingesetzt werden [30]

3.10.3.2 Amidwachse

Amidwachse werden durch eine Reaktion von Fettsäuren, Fettsäureestern oder Triacylglycerolen, mit Ammoniak, Aminen oder mit verschiedener Aminoalkoholen hergestellt. Je nach Reaktionspartner und Ablauf liegt der Schmelzbereich dieser Wachse zwischen $80^\circ C$ und $200^\circ C$. Amidwachse können sehr unterschiedliche Härten aufweisen. Durch ihre hervorragende Antiklebwirkung werden sie als Trenn- und Antiblockmittel verwendet. Weiters werden die Amidwachse für Lacke, Druckerfarben, Bitumen und als Gleitwachs in der Kunststoffindustrie eingesetzt [30] [38] [39].

3.10.3.3 Fischer-Tropsch Wachs

Die Fischer-Tropsch Wachse bestehen im Wesentlichen aus langkettigen n-Paraffinen mit Molekülkettenlängen zwischen 20 und 50 C-Atomen. Weichwachse (medium wax) haben eine durchschnittliche molare Masse von 400 g/mol , Hartwachse eine von 700 g/mol . FT-Wachse sind feinkristallin und besitzen einen geringen Schmelzbereich. Mit steigender molaren Masse nehmen Dichte, Härte und Erstarrungspunkt zu. FT-Wachse sind für zahlreiche Anwendungsbereiche nützlich, da sie viele vorteilhafte Eigenschaften besitzen [30].

FT- Wachse sind wasserabweisend, gut mit unpolaren Verbindungen mischbar und besitzen ein geringes Fließverhalten. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften sind diese Wachse vielseitig verwendbar. Im folgenden Kapitel werden einige Anwendungsgebiete von FT-Wachsen beschrieben [30].

3.10.5 Anwendungsgebiete des Fischer-Tropsch-Wachs

Kerzenverarbeitung

Die größten Mengen an Wachs werden weltweit bei der Verarbeitung von Kerzen verwendet. Wichtige Kerzeigenschaften sind unter anderem das Ruß- und Abbrennverhalten, der Aschegehalt, die Energiedichte, die Viskosität, die Dichte, der Ölgehalt, die Lagerbeständigkeit, die Farbe, die Mischbarkeit mit anderen Wachssorten sowie, das Einfärbe-, das Oxidations- und das Duftverhalten. Je nach Kerzentype (z.B.: Gastronomiekerze, Duftkerzen, Grablichter) sind unterschiedliche Spezifikationen zu erfüllen. Die Einsatzstoffe bei der Kerzenverarbeitung werden meistens nach den RAL-Standards (Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnungen) ausgesucht. FT-Wachs fällt in diesem Fall unter die Paraffinwachsspezifikationen. 90% aller produzierten Kerzen sind Paraffinkerzen [40]. In geringerem Ausmaß werden Bienenwachskerzen und Stearinkerzen hergestellt. Verwendete Additive bei Kerzen sind unter anderem mikrokristalline Wachse, Hartwachse, Farbmittel und Duftstoffe [41].

Beschichtungen und Druckfarben

Besonders wichtig bei Lacken, Beschichtungen und Druckfarben ist die Mikronisierbarkeit der Wachse. Unter Mikronisierbarkeit versteht man eine sehr feine Zerkleinerung von Materialien. Mikronisierte Stoffe weisen kleinere Partikeldurchmesser auf als Materialien in Pulverform. Je nach Mikronisierungsgrad des Wachses können Glanz, Mattierungs-, und Viskositätseigenschaften beeinflusst werden. Damit werden Eigenschaften wie Gleitwiderstand, Hydrophobie, Schleifbarkeit und Griffigkeit des Lacks gesteuert. Wachse werden außerdem auch in Gelen und Dispersionen verarbeitet. Sowohl Hart- als auch Mediumwachse kommen hierbei zum Einsatz. Die Kenntnis des Viskositätsverhalten über einen großen Scherbereich ist bei Druckfarben und Beschichtungen sehr wichtig. Hohe Schergeschwindigkeiten treten beim Besprühen und niedere Schergeschwindigkeiten beim Trocknungsvorgang des Farbmittels auf. Europaweit werden rund 100.000 t Additive verbraucht. Der Wachsadditivanteil in Lacken beträgt ungefähr 1,5 %. Lackadditive machen rund 3,4 % der Lackrohstoffkosten aus [38].

Bitumen und Asphalt

Um die Eigenschaften und die Belastungsfähigkeit des Bitumens und des Asphalts zu erhöhen, werden verschiedenen Zusatzstoffe, unter anderem auch Wachs, beigemischt. Diese Mischungen werden durch die Zugabe von Wachs resistenter gegenüber Verformungen unter hoher Belastung. Durch Zugabe von Wachsen in Bitumen als auch in Asphalten wird die Verarbeitungstemperatur um ca. 30°C verringert. Dies führt zu einer Reduktion des Energieverbrauchs bei der Verarbeitung. Wachse schützen gegen Verunreinigungen von Kraftstoffen, die eine schädigende Wirkung auf Asphalte und Bitumen hätten. Beimischungen von Wachsen sind bei Bitumen bis 1,5 %w/w und bei Asphalten bis 3 %w/w üblich [42] [43].

Sprengstoffe

Wachs kommt bei der Sprengstoffherstellung zum Einsatz und dient hierbei als Emulgator und zur Formgebung. Paraffinwachs und mikrokristallines Wachs werden für die Herstellung von Emulsionssprengstoffen verwendet. Die geforderten Schmelztemperaturen sind unterschiedlich. Bei Paraffinwachs liegt diese zwischen 57 und 62°C und bei mikrokristallinem Wachs zwischen 70 und 78°C. Das Wachs muss geruchsneutral sein und der Ölgehalt darf maximal 5% betragen [30] [44].

Naturkautschukprodukte

Bei der Kautschukverarbeitung werden Wachse hauptsächlich als Ozonschutz eingesetzt. Dadurch werden Alterungserscheinungen wie Versprödungen und Rissbildung von Gummihandschuhen, Förderbändern, Reifen und anderen Naturkautschukprodukten vermieden. Das in der Produktion des Gummis eingesetzte Wachs bildet durch Migration an die Oberfläche einen dünnen, inerten Schutzfilm, wodurch das Produkt vor Ozon geschützt wird. Dieser entstandene Schutzfilm ist nicht kristallin aber flexibel. Übliche Mengen an Wachs liegen bei Naturkautschukprodukten zwischen 2 und 12 phr (parts per hundred rubber) [45].

Schmelzklebstoffe

Bei Heißklebern besitzen Wachse eine wichtige Funktion. Man verwendet sie als Additive, mit denen man die Trocknungszeit, das Dehnverhalten, die Härte, die Flexibilität, die Temperaturempfindlichkeit, das Viskositätsverhalten, die Lösungsmittelreduktion, die Erhöhung der Adhäsion des Klebstoffes bei Temperaturerhöhung und die Lebensdauer des Klebers einstellen kann. Weiters lassen sich in der Regel FT-Wachse mit anderen Polymeren problemlos mischen [30].

Polyvinylchlorid (PVC)

Bei der PVC-Verarbeitung werden Wachse als Schmierstoffe und als Additive verwendet. Bei einer Mischung von Wachs und PVC wird die Viskosität von PVC-Werkstücken bei der Verarbeitung verändert. Wachse dienen auch oberflächlich als Ozonschutz. Zudem kommen Wachse als Schmiermittel beim Extrudieren von PVC-Werkstücken zum Einsatz. Für die Herstellung von PVC werden außerdem synthetische α -Olefin-Wachse verwendet, da sich diese für eine Chlorierung eignen [46] [47].

Textilien

Aufgrund der guten hydrophoben Eigenschaft von Wachsen werden diese auf Textilien aufgetragen, um eine wasserabweisende Wirkung zu erhalten. Wachse kommen unter anderem bei Batikarbeiten zum Einsatz [30] [48].

Zusätzlich können FT-Wachse als Zusätze in Schuhcremen, Gusswachs und als Zusatz bei Verpackungsmaterialien, Streichhölzern, Pharmazie-, Kosmetik- und bei Lebensmittelprodukten beigegeben werden [30]. Zusammenfassend sind in Tabelle 3-9 charakteristische Eigenschaften von kommerziell erwerbbaeren FT-Wachsen dargestellt. Diese FT-Wachse sind nicht biobasiert.

Tabelle 3-9 Eigenschaften von FT-Wachsen bei unterschiedlichen Anwendungen

Form	Flammpunkt	Säurezahl	Dichte	Ölgehalt	Viskosität (25°C)	Penetration (25°C)	Tropf- punkt	Erstarrungs- bereich	Schmelz- bereich	Molekular- länge	
Granulat	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	12mPas (135°C)	<0,1 dmm	k. A.	k. A.	70-150°C	C ₄₀ -C ₁₂₀	Bitumen [49]
Block, Granulat, Pulver, Gelform	k. A.	0	k. A.	0-4%	3-4,5 mm ² /s 7-12 mm ² /s	10 -40 dmm	k. A.	50-70°C	k. A.	C ₂₀ -C ₄₅	Kerzen (Medium) [50]
Granulat	k. A.	0	k. A.	k. A.	k. A.	<10 dmm	k. A.	79-115°C	k. A.	C ₂₀ -C ₁₁₀	Kerze (Hochschmelzend) [50]
Granulat	k. A.	k. A.	0,92 (20°C)	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	61-67°C	k. A.	k. A.	Naturkautschukprodukt [45]
Granulat	<200°C	0	0,90 (23°C)	k. A.	5 < mPas (140°C)	10	55-65°C	60°C	55-65°C	k. A.	Schmelzklebstoffe* [51]
Granulat	<200°C	k. A.	0,9 (23°C)	k. A.	<20mPas (140°C)	8-15 dmm	68-78°C	70°C	68-78°C	k. A.	PVC** [47]
flüssig, micronisiert, Pulver	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	83-91°C	k. A.	k. A.	k. A.	Papier & Textil*** [52]
Granulat, micronisiert	k. A.	k. A.	0,94 (23°C)	k. A.	<15mPas (140°C)	6-9 dmm	83-91°C	k. A.	83-91°C	k. A.	Beschichtungen**** [53]
micronisiert	k. A.	k. A.	0,95 (23°C)	k. A.	k. A.	4-9 dmm	83-103°C	k. A.	k. A.	k. A.	Druckertinte***** [54]

* Verwendung auch bei PVC, Ozon, Autolackierungen

** Verwendung auch bei Heißkleber, PVC, Ozon, Autolackierungen, Lebensmittel

*** Verwendung auch bei wasserbasierende Farben Druckertinten und Beschichtungen

**** Verwendung auch bei Gummi, PVC, Heißkleber, Lebensmittel

***** Verwendung auch bei Farben und Beschichtungen (Holz, Industriell) Dosen, Holz etc.

4 Material und Methoden

4.1 Probenbeschreibung

Die untersuchten FT-Wachse wurden in einer FT-Laboranlage (siehe Kapitel 3.9) hergestellt. Der SBCR wurde nahezu isotherm bei 230°C und bei einem Druck von ca. 20 bar betrieben. Die Synthesegaszusammensetzung wurde mit Hilfe eines Onlinemessgeräts gemessen und ein H₂/CO-Verhältnis von ca. 2:1 wurde eingestellt. Der SBCR wurde bei zwei unterschiedlichen Betriebszuständen betrieben. Einerseits wurde der Versuchsreaktor mit konstanten Synthesegasfeed von 5 m³/h; betrieben. Dieser Zustand wurde als Basislast (BL) bezeichnet. Beim zweiten Betriebszustand betrug der Synthesegasstrom im Mittel wieder 5,5 m³/h, variierte jedoch kontinuierlich im Abstand von zehn Minuten zwischen 3,5 und 7 m³/h. Dieser Betriebszustand wurde als Lastwechsel (LC) bezeichnet. Der SBCR wurde mit drei unterschiedlichen vorindustriellen Co-Katalysatoren betrieben.

Für die Fraktionierung der Produkte wurden an den SBCR drei Kondensatoren nachgeschaltet. Im Kondensator 1 (siehe Abbildung 2-1) wurde das feste FT-Wachsprodukt abgeschieden. Aus diesem Kondensat wurde mittels Vakuumdestillation die Wachsfraktion gewonnen. Dabei wurde Kohlenwasserstoffe, die bei Raumtemperatur flüssig sind, abgetrennt. Bei jeder Wachsaufbereitung wurde bei der Destillation ein Druck von 10 mbar gewählt. Bei fünf Versuchsreihen betrug die Kopftemperatur der Vakuumdestillation 160°C (siehe Tabelle 4-1). Dies entspricht bei einer atmosphärischen Destillation mit einer Siedetemperatur von 310°C. Bei einer Versuchsreihe wurde eine Kopftemperatur von 210°C gewählt. Dies entspricht einer Siedetemperatur von 360°C bei einer atmosphärischen Destillation.

Das Produkt des Kondensator 1 enthält feine Katalysatorpartikel, welche vom Abrieb des Katalysators stammen. Durch Magnetabscheidung und Heißfiltration konnten diese Partikel vom Wachs getrennt werden. Wahringer beschäftigt sich in seiner Diplomarbeit intensiv mit der Aufreinigung der Wachsfraktion [55]. Diese aufgereinigten Wachsfraktionen sind Grundlage diese Arbeit. In Tabelle 4-1 sind die Probenbezeichnungen angeführt.

Die sechs analysierten Wachsfraktionen unterschieden sich wie folgt:

- Der SBCR wurde mit drei vorindustriellen Co-basierten Katalysatoren von unterschiedlichen Herstellern betrieben.
- Diese wurde mit Katalysator A, Katalysator B und Katalysator D bezeichnet.
- Mit den Katalysatoren A und B wurden jeweils ein Basislastenversuch und ein Lastwechselversuch durchgeführt.
- Das Wachs, welches mit Katalysator D produziert wurde, stammt von einem Basislastenversuch. Jedoch wurde bei der thermischen Trennung durch Vakuumdestillationen unterschiedliche Kopftemperaturen gewählt (160°C und 210°C).

Tabelle 4-1 Probenbezeichnung

Probennamen	Katalysator	Betriebszustand	Kopf­temperatur bei Vakuumdestillation
KABL	A	Basislast	160°C
KALC	A	Lastwechsel	160°C
KBBL	B	Basislast	160°C
KBLC	B	Lastwechsel	160°C
KDBL 160°C	D	Basislast	160°C
KDBL 210°C	D	Basislast	210°C



Abbildung 4-1 Darstellung aller Proben von links nach rechts: KALC, KABL, KBLC, KBBL, KDBL 160°C KDBL, 210°C

Die Kohlenstoffverteilung (C_{Zahl} -Verteilung) der untersuchten Proben ist im Rahmen der Arbeit von David Wahinger analysiert worden (siehe Abbildung 7-1) [55]. Anhand dieser Abbildung ist zu erkennen, dass KABL und KALC eine sehr ähnliche C_{Zahl} -Verteilung aufweisen. KBLC besitzt einen höheren Anteil an längeren Kohlenwasserstoffen als KBBL. Bei KDBL sind die Auswirkungen der höheren Kopf­temperatur bei der Vakuumdestillation zu erkennen. Die Höhe der Kopf­temperatur beeinflusst somit die Zusammensetzung der Proben.

In Abbildung 4-2 sind die Auswirkungen von unterschiedlichen Betriebsbedingungen und Katalysatoren auf die gesamte Produktverteilung aller sechs FTS-Versuchsreihen ersichtlich. Dabei ist zu erkennen, dass durch eine höhere Kopf­temperatur bei der Vakuumdestillation sich der Anteil der Wachsfraktion verringert und der Anteil der Dieselfraktion größer wird

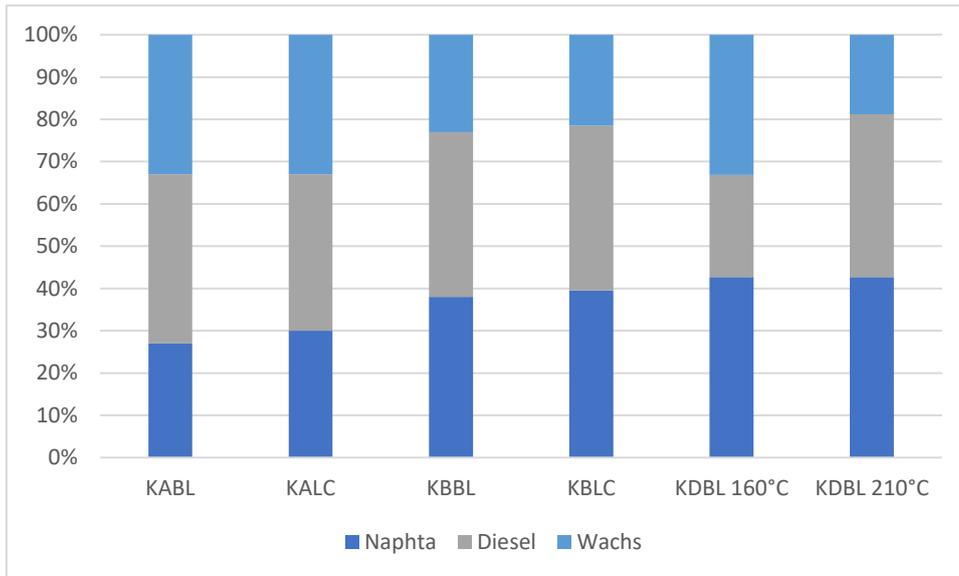


Abbildung 4-2 Gesamtzusammensetzung der Proben [5] [56]

4.2 Viskosität

4.2.1 Allgemeines

Unter Viskosität versteht man den Widerstand eines Stoffes, der entsteht, wenn zwei benachbarte Schichten eines Stoffes gegeneinander verschoben werden. Dieser Widerstand beschreibt die innere Reibung des Stoffes und wird auch als Zähflüssigkeit bezeichnet. Sir Isaac Newton setzte 1687 diesen Fließwiderstand mit der Scherrate $\dot{\gamma}$ und der Schubspannung τ in Beziehung und formulierte einen mathematischen Ausdruck (siehe Gleichung 4-1). In Abbildung 4-3 ist diese mathematische Beziehung mittels einer Skizze beschrieben [57].

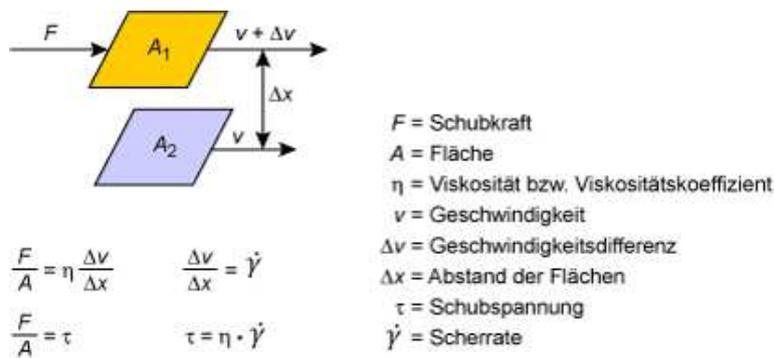


Abbildung 4-3 Verschiebung zweier laminarer, gegeneinander gleitenden Flächen und Ableitung des Newtonschen Fließgesetz [57]

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Gleichung 4-1

Wenn der in Gleichung 4-1 beschriebene Quotient konstant bei unterschiedlichen Schubspannungen bzw. Scherraten ist, erhält man eine lineare Beziehung zwischen der Scherrate und der Schubspannung. Bei diesen Bedingungen ist die Viskosität konstant. In diesem Fall spricht man von einem newton'schen Fließverhalten. Das Fließverhalten des

Stoffes ist in diesem Fall von der einwirkenden Kraft unabhängig. Verhält sich ein Stoff nicht linear, unterscheidet man zwei Fälle.

Fall 1: Bei ansteigender Schergeschwindigkeit und gleichzeitiges abnehmen der Viskosität spricht man von einem strukturviskosen bzw. pseudoplastischen Fließverhalten.

Fall 2: Bei ansteigender Schergeschwindigkeit und zunehmender Viskosität spricht man von einem dilatanten bzw. scherverdickenden Fließverhalten.

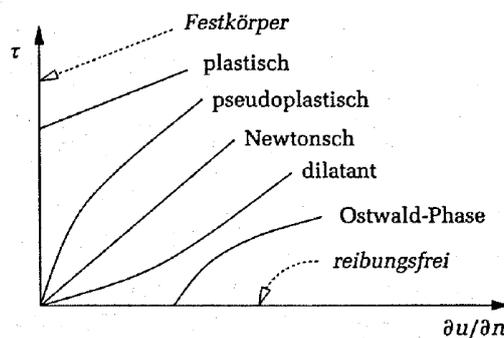


Abbildung 4-4 unterschiedliche Viskositätsverhalten allgemein [58]

Weiters gibt es das beobachtete Phänomen, dass für ein Fließen eines bestimmten Stoffes eine Mindestschubkraft auf diesen Stoff wirken muss, damit dieser zu fließen beginnt. Dieses Stoffverhalten bezeichnet man als bingham'sches Fluidverhalten. Bei einem Stoff können mehrere Effekte in Kombination auftreten. Jedes Bingham-Fluid kann sowohl ein strukturviskoses, newton'sches oder scherverdickendes Fluidverhalten aufweisen. Außerdem kann bei unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten ein unterschiedliches Viskositätsverhalten auftreten. In Abbildung 4-4 sind die unterschiedlichen Fließverhalten exemplarisch abgebildet. Die Viskosität ist von der Temperatur abhängig [58]. Bei Gasen steigt die Viskosität mit steigender Temperatur, bei Feststoffen und Flüssigkeiten nimmt diese ab [59].

Die Viskosität eines Stoffes findet sich als Rechengröße in auslegungsrelevanten und strömungsbeschreibenden Gleichungen wieder. Die Viskosität ist eine relevante Stoffgröße für Auslegungsberechnungen bei Pumpen, Rohrsysteme und anderer von stoffdurchströmten Bauelemente und Diffusionsvorgänge [59]. Des Weiteren ist die Viskosität ein entscheidender Parameter für verschiedene Strömungssimulationen [60]. Unterschiedliche Scherraten kommen unter anderem bei der Verarbeitung, der Besprühung und der Trocknung von Lacken zustande [38]. Aus diesem Grund ist eine breite Kenntnis über das Viskositätsverhalten der Wachse essentiell. Mit der Kenntnis der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α (siehe Kapitel 3.6 AFS-Verteilung) und der Viskositäten der sechs Proben kann möglicherweise in Zukunft das Viskositätsverhalten bei bekannten α abgeschätzt werden. Dies hätte einen großen Nutzen für verschiedene Wachssimulationen.

4.2.2 Versuchsaufbau

Die Viskositätsbestimmung aller Wachssorten orientierte sich nach der DIN-Norm 53019. Dabei wurde ein Rotationsviskosimeter Rheomat R 180 verwendet, welches einen drehbaren Innenzylinder und einen fix montierten Außenzylinder besitzt. Das Rotationsviskosimeter wurde in ein temperiertes Silikonölbad eingetaucht, um konstante Bedingungen zu erreichen. Die Temperatur des Silikonölbades wurde durch einen Temperaturfühler, welcher sich in mitten des Silikonbades befand, gemessen. Die Temperierung der Wachsproben erfolgte über das Silikonbad. Um eine möglichst gleichmäßige Temperierung der Wachsproben zu gewährleisten wurden das Silikonölbad und das Rotationsviskosimeter zusätzlich mit Isoliermaterial ummantelt. Die Wärmezufuhr erfolgte über einen heizbaren Magnetrührer. Eine gleichmäßige Wärmeverteilung innerhalb des Silikonbades wurde mittels Magnetrührer erreicht. In



Abbildung 4-5 Aufbau
Viskositätsmessung

Abbildung 4-5 ist der Versuchsaufbau der Viskositätsmessung ohne Isolierung zu sehen. Die Temperaturregelung musste über das Silikonbad erfolgen, da die Temperaturanzeige des Rotationsviskosimeters die Versuchstemperatur nicht erfassen konnte.

4.2.3 Versuchsdurchführung

Die Wachsprobe wurde auf einer Heizplatte verflüssigt und das Silikonölbad wurde auf dem beheizbaren Magnetrührer auf die entsprechende Versuchstemperatur erwärmt. Der Außenzylinder des Rotationsviskosimeters wurde mittels des Silikonölbades vorgewärmt um eine sofortige Erstarrung der Wachsprobe beim Befüllen des Messzylinders zu verhindern. Die flüssige Probe wurde in die Messzelle des Rotationsviskosimeters gefüllt und das Silikonölbad wurde mit Isoliermaterial ummantelt. Sobald die Konstanz der gewünschten Temperatur erreicht wurde, wurde der Versuch gestartet. Jede FT-Wachscharge wurde bei drei unterschiedlichen Temperaturen (100°C, 130°C und 160°C) untersucht. Bei jeder Temperatureinstellung wurde das Drehmoment, bei unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten, notiert. Dabei konnte das Rotationsviskosimeter erst ein angreifendes Drehmoment, welches größer als 0,25 mNm ist, messen. Aus diesem Grund wurde als erstes getestet, ab welcher Drehzahl das Rotationsviskosimeter ein entsprechend großes Moment aufzeichnen konnte. Das gemessene Moment mit der entsprechenden Drehzahl wurde anschließend notiert. Danach wurde die Drehzahl um den Faktor 100 erhöht, bis die maximale Drehzahl des Rotationsviskosimeters von 1292 s⁻¹ erreicht wurde. Nach Beendigung eines Temperaturprogramms wurde das Silikonbad auf die nächste Versuchstemperatur erwärmt. Bei Erreichen der Temperaturkonstanz wurde mit der nächsten Messung begonnen. Die Messergebnisse des Rotationsviskosimeters wiesen Schwankungen auf. Aus diesem Grund wurden der maximale und minimale Wert für einen Messpunkt aufgezeichnet. Aus diesen beiden Werten wurde der arithmetische Mittelwert berechnet.

4.2.4 Auswertung

Für die Ermittlung der Viskosität müssen die geometrischen Abmessungen des Rotationsviskosimeters bekannt sein. Beim Rotationsviskosimeters stehen drei unterschiedliche Paarungen von Innenzylinder und Außenzylinder zur Verfügung. Es wurde jene Messzylinderpaarung gewählt, welches den größten Spalt aufwies. Diese Paarung ist die einzige von drei möglichen Paarungen, welche ein ausreichend großes Drehmoment am Innenzylinder des Rotationsviskosimeters erzeugt. Bei den anderen Messzylinderpaarungen lagen die entstandenen Drehmomente unter der Bestimmungsgrenze des Messgeräts. Die dynamische Viskosität η lässt sich nach der DIN-Norm 53019 mit der Gleichung 4-2 bestimmen.

$$\eta = k \cdot \frac{M}{\Omega} \quad \text{Gleichung 4-2}$$

Dabei entspricht k der Fließfeldkoeffizient [m^{-3}], M dem Drehmoment [Nm] und Ω der Winkelgeschwindigkeit [rad/s]. Der Fließfeldkoeffizient lässt sich mit der Gleichung 4-4 berechnen. Hierbei entspricht L die Länge des zylindrischen Teils des Innenzylinders ist, R_i ist der Radius des Innenzylinders, δ setzt die beiden Radien der Messzylinder in ein Verhältnis (Siehe Gleichung 4-3) und ist dimensionslos.

$$\delta = \frac{R_a}{R_i} \quad \text{Gleichung 4-3}$$

$$k = \frac{1}{4\pi L R_i^2} \frac{\delta^2 - 1}{\delta^2} \quad \text{Gleichung 4-4}$$

$$\dot{\gamma}_i = \dot{\gamma}_a \cdot \Omega \quad \text{Gleichung 4-5}$$

$$\dot{\gamma}_a = \frac{2 \cdot \delta^2}{\delta^2 - 1} \quad \text{Gleichung 4-6}$$

$$\frac{\dot{\gamma}_i \cdot (\delta^2 - 1)}{2 \cdot \delta^2} = \Omega \quad \text{Gleichung 4-7}$$

Über die mathematischen Zusammenhänge von Winkelgeschwindigkeit Ω , der Scherraten $\dot{\gamma}_i$ und $\dot{\gamma}_a$ (Gleichung 4-5) und der geometrischen Beziehung $\dot{\gamma}_a$ (Gleichung 4-6) kann mit der Kenntnis von $\dot{\gamma}_i$ die Winkelgeschwindigkeit Ω ermittelt werden (siehe Gleichung 4-7). Bei diesem Rechenschritt geht man von der Annahme aus, dass die Wachsprobe immer an der Wand des rotierenden Innenzylinders haftet. Durch das Einsetzen der Gleichung 4-7 und Gleichung 4-4 in Gleichung 4-2 kann nun die dynamische Viskosität ermittelt werden.

4.3 Dichte

4.3.1 Allgemeines

Die Dichte ist eine relevante extensive Stoffgröße, von der sich einige Eigenschaften ableiten lassen. Unter anderem beeinflusst die Dichte die Festigkeit, die Viskosität, das Fließverhalten, das Diffusionsverhalten [60], den Wärmübergang [61] und den Heizwert [62] der Stoffe. Einen beträchtlichen Einfluss hat die Dichte auf Lagerungs- und Transportüberlegungen [59].

4.3.2 Versuchsaufbau

Für die Dichtemessung werden eine Analysewaage der Firma Sartorius mit einer Genauigkeit von 0,1 mg, destilliertes Wasser, ein Thermometer, ein Becherglas, ein Probenhalter mit Probenhalter, einen Messtisch, Alufolie und eine Heizplatte verwendet. Der Probenhalter ist auf der Waagschale der Analysewaage positioniert und der Probenteller ist am Probenhalter montiert. Der Messtisch ist so angebracht, sodass dieser sich unter dem hängenden Probenteller befindet und dabei weder die Waagschale noch den Probenhalter berührt. Das Becherglas ist mit destilliertem Wasser gefüllt. Luftblasen, welche an der Becherglasinnenwand hafteten, wurden mittels einer Pipette entfernt. In Abbildung 4-6 ist der Versuchsaufbau mit richtig positioniertem Becherglas abgebildet. Der Probenteller wird in die Messflüssigkeit (destilliertes Wasser) eingetaucht und berührt das Becherglas nicht.



Abbildung 4-6 Versuchsaufbau der Dichtemessung

4.3.3 Versuchsdurchführung

Für eine möglichst aussagekräftige Dichtemessung wurden die Wachsproben speziell vorbereitet. Es wurde bei der Probenpräparation darauf geachtet, dass die Proben eine glatte Oberfläche aufweisen und somit mögliche Lufteinschlüsse weitestgehend verhindert werden. Im ersten Schritt wurde die Wachsprobe auf rund 85°C erhitzt. Aus Alufolie wurde eine rundliche Vertiefung geformt, in welche das flüssige Wachs gegossen wurde. Dabei wurde darauf geachtet, dass der Durchmesser der Vertiefung kleiner als der Innendurchmesser des Becherglases ist. Nach Erstarren des Wachses wurde die Probe von der Alufolie gelöst.

Die Wachsprobe wurde auf den Probenteller gelegt und die Masse der Probe m_{Wachs} wurde gewogen. Anschließend wurde die Probe vom Probenteller entfernt. Das mit destilliertem Wasser gefüllte Becherglas wurde auf dem Messtisch positioniert, sodass der Probenteller in das Becherglas ragte und im destilliertem Wasser untergetaucht war. Die Analysewaage wurde anschließend tariert. Die Probe wurde danach unter dem Probenteller positioniert.

Dabei wurde darauf geachtet, dass keine Luftblasen an der Probe beziehungsweise am Probenteller anhaften. Es wurde der gewogene Wert notiert und dieser mit m_A bezeichnet. Die Temperatur des destillierten Wassers wurde mittels eines Temperaturfühlers erhoben.

4.3.4 Diskussion über Aufbau und Ablauf des Dichteversuchs

Ziel der Probenvorbereitung ist es, eine aussagekräftige Probe zu erstellen. Dies wurde erreicht, indem die Probe bei rund 100°C gegossen wurde und nicht bei Raumtemperatur in Form gebracht wurde. Durch die relativ geringe Gusstemperatur wurden Schrumpfungseffekte (Oberflächenrisse und Hohlraumbildung) reduziert und die Benetzbarkeit des Wachses verringert. Dadurch erhielt die Oberfläche eine glatte und rundliche Form. Ein Anhaften von Gasblasen an der Probe wurde somit erschwert, welches starke Messabweichungen bei der Dichtebestimmung mit sich bringen würde. Ein rückstandsfreies Ablösen der Probe von der Alufolie war problemlos möglich. Somit konnte davon ausgegangen werden, dass bei der Dichtebestimmung die Wachsprobe mit all ihren Bestandteilen erfolgt ist und keine niederschmelzenden Bestandteile bei der Probenpräparation verloren gingen (siehe STA – Analyse der Proben KDBL 160°C und KDBL 210°C Abbildung 5-25 und Abbildung 5-26). Um weitere Messfehler zu reduzieren, wurde eine möglichst große Probe angefertigt, welche die Wand des Becherglases nicht berührte. Dadurch wurde die Auftriebskraft der Probe erhöht und andere beeinflussende Effekte flossen weniger stark in das Ergebnis ein.

4.3.5 Auswertung

Die Auswertung ging von der Definition der Dichte aus (Gleichung 4-8).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{Gleichung 4-8}$$

Dadurch ergeben sich für Wasser und für die Wachsproben folgende Dichtedefinitionen.

$$\rho_{Wachs} = \frac{m_{Wachs}}{V} \quad \text{Gleichung 4-9}$$

$$\rho_{Wasser} = \frac{m_{Wasser}}{V} \quad \text{Gleichung 4-10}$$

Bei gleichem Volumen beider Stoffe ergibt sich durch Einsetzen der Gleichung 4-9 in Gleichung 4-10 folgende Beziehung.

$$\rho_{Wachs} = \frac{m_{Wachs} \rho_{Wasser}}{m_{Wasser}}$$

Gleichung 4-11

m_{Wachs} lässt sich mittels einer einfachen Wägung bestimmen. Jedoch ist das Volumen der Probe (siehe Gleichung 4-9) bei dieser Vorgehensweise nur mit erhöhtem Aufwand ermittelbar. Die Volumenbestimmung der einzelnen Proben ist sehr aufwendig oder ungenau. Eine Möglichkeit der Volumenbestimmung wäre die Bestimmung der Volumenänderung einer Messflüssigkeit, in welche der Probenkörper eingetaucht wird. Aufgrund der geringen Probengröße ist die Veränderung des Volumens in einem Messgefäß sehr gering und somit kaum messbar.

Aus diesem Grund wurde ein anderer Weg der Dichtebestimmung gewählt. Dieser beruht auf dem Auftriebsgesetz von Archimedes. Nach diesem Gesetz ist die Auftriebskraft wie folgt definiert: „Durch den Auftrieb verliert ein eingetauchter Körper (scheinbar) so viel an Gewicht, wie die von ihm verdrängte Flüssigkeit wiegt [63]“. Dieses Prinzip wurde bei dieser Art der Dichtebestimmung ausgenutzt. Die Größe der Auftriebskraft F_A kann mit der Massenbestimmung von m_A ermittelt werden. Aufgrund der Präzision der Analysewaage ist eine ausreichend hohe Messgenauigkeit für die Dichtemessung vorhanden.

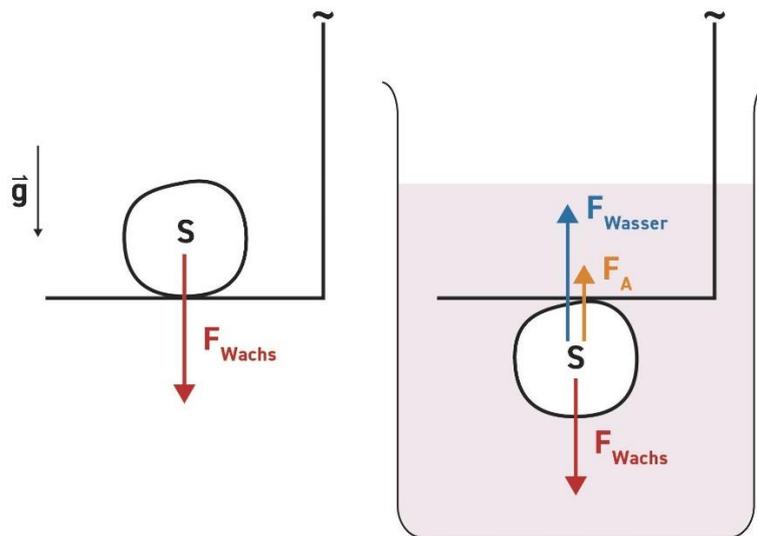


Abbildung 4-7 Skizze des Hydrostatischen Kräftegleichgewichts (erstellt von Wolfgang Niel)

Durch die Bildung eines Kräftegleichgewichts (siehe Abbildung 4-7) von F_{Wasser} und F_{Wachs} ergibt sich der resultierende Auftrieb:

$$\vec{F}_A = \vec{F}_{Wachs} - \vec{F}_{Wasser}$$

Gleichung 4-12

Es gelten folgende Zusammenhänge:

$$\vec{F}_{Wachs} = V \cdot \rho_{Wachs} \cdot \vec{g} = m_{Wachs} \cdot \vec{g} \quad \text{Gleichung 4-13}$$

$$\vec{F}_{Wasser} = V \cdot \rho_{Wasser} \cdot \vec{g} = m_{Wasser} \cdot \vec{g} \quad \text{Gleichung 4-14}$$

$$\vec{F}_A = V \cdot (\rho_{Wachs} - \rho_{Wasser}) \cdot \vec{g} = m_A \cdot \vec{g} \quad \text{Gleichung 4-15}$$

Durch das Einsetzen von Gleichung 4-13 und Gleichung 4-14 in Gleichung 4-12 ergibt sich folgende Beziehung:

$$m_A \cdot \vec{g} + m_{Wasser} \cdot \vec{g} = m_{Wachs} \cdot \vec{g} \quad \text{Gleichung 4-16}$$

Durch die Annahme, dass die Erdbeschleunigung \vec{g} konstant ist, kann durch diese dividiert werden und es ergibt sich folgende Beziehung:

$$m_{Wasser} = m_{Wachs} - m_A \quad \text{Gleichung 4-17}$$

Durch Einsetzen der Gleichung 4-11 in Gleichung 4-17 ergibt sich somit die Gleichung 4-18. Die Werte m_A und m_{Wachs} wurden experimentell ermittelt. Durch die Temperaturmessung des Wassers konnte die Dichte des Wassers ρ_{Wasser} in einer Literaturdatenbank [64] erhoben werden. Somit konnte die Dichte der Wachsprobe ermittelt werden.

$$\rho_{Wachs} = \frac{m_{Wachs} \cdot \rho_{Wasser}}{m_{Wachs} - m_A} \quad \text{Gleichung 4-18}$$

Es sei angemerkt, dass die Änderung des hydrostatischen Drucks um den Probensteller, welche durch das Eintauchen der Probe in die Messflüssigkeit resultiert, bei der Berechnung von ρ_{Wachs} vernachlässigt wurde.

4.4 Flammpunkt

Unter dem Flammpunkt T_{FP} eines Stoffes versteht man eine sicherheitstechnisch relevante Stoffeigenschaft, die nach der Norm DIN EN ISO 2719 wie folgt definiert ist. „Niedrigste Temperatur, korrigiert durch den Luftdruck von 101,3kPa, bei der unter definierten Prüfbedingungen, die Dampfphase der Probe durch eine Prüf Flamme entzündet wird und sich die Flamme über der Oberfläche ausbreitet.“ [65] Ist der Flammpunkt in einem Temperaturbereich gleich oder unter dem Temperaturfenster der Wachsverarbeitung, so ist besondere Vorsicht bei der Verarbeitung geboten. Dies kann Auswirkungen auf Brandschutz- und Explosionsschutzkonzepte haben. Eine mögliche Maßnahme wäre es, Zündquellen in Gegenwart des bearbeiteten Wachses zu vermeiden, oder weitere Brandschutzmaßnahmen (z.B. Löscheinrichtungen) vor Ort zu installieren. [66]

Nach der Vakuumdestillation enthalten die Wachsproben metallische Katalysator- und Reaktorabriebrückstände. Mittels Magnetabscheidung und Heißfiltration wurden diese Rückstände abgetrennt. Die Heißfiltration findet in einem Temperaturbereich von 140-160°C statt [55]. Läge der Flammpunkt der Wachsproben in diesem Temperaturbereich oder darunter, wären weitere Vorsichtsmaßnahmen bei der Verarbeitung anzudenken. Aus diesem Grund wurde bei den Proben KDBL 160°C und KDBL 210°C eine Flammpunktbestimmung durchgeführt. Bei den anderen vier Wachsproben, wurden aufgrund zu geringer verfügbarer Probenmengen, keine Flammpunktbestimmungen durchgeführt.

4.4.1 Versuchsaufbau

Um den Flammpunkt zu messen, wurde die Flammenprüfeinrichtung nach Pensky-Martens mit geschlossenem Tiegel verwendet. Aufgrund des erwarteten hohen Flammpunktes bei der Versuchsdurchführung wurde das Mittelbereichstemperaturthermometer der Pensky-Martens Prüfeinrichtung durch einen geeigneten Temperaturfühler ersetzt, da das Mittelbereichstemperaturthermometer die erwarteten Flammpunkte hätte nicht messen können¹. In Abbildung 4-8 ist der Versuchsaufbau der Flammpunktprüfung abgebildet.



Abbildung 4-8
Flammenprüfeinrichtung nach
Pensky-Martens mit
geschlossenem Tiegel

4.4.2 Versuchsdurchführung

Die beiden Wachsproben wurden auf einer Heizplatte bis zur vollständigen Verflüssigung erwärmt. Der Probentiegel wurde anschließend bis zur inneren Markierung mit der flüssigen Probe befüllt und in der Prüfeinrichtung normgerecht platziert. Der Tiegel wurde mit einem Deckel verschlossen. Am Deckel wurde der Rührer und das Thermometer montiert. Die Probe wurde langsam mit der eingebauten Heizung der Prüfeinrichtung erwärmt und nach einem Zeitraum von einer Minute wurde überprüft, ob der Flammpunkt erreicht wurde. Diese Vorgehensweise wickelt jener der in DIN-Norm 2719 ab, da diese eine schrittweise Überprüfung nach einer Temperaturerhöhung von 3°C verlangt wird. Aufgrund der schwierigen

¹ Der erwartete Flammpunkt wurde auf rund 150°C geschätzt, da nach den Angaben der Stoffdatenbank Gestis 1-Octadecanol und 2-Hepadecanon einen Flammpunkt von über 150°C bzw. 157°C besitzen [67]. Diese beiden Stoffe haben dieselbe Kettenlänge wie die kürzesten Moleküle in den Wachsproben. Je kürzer eine Molekülkette ist, desto flüchtiger ist diese. Außerdem ist ein Alkan flüchtiger als ein gleich langes Kohlenwasserstoffmolekül welches eine Sauerstoffverbindung enthält, da dieses polarer ist und somit stärkere Wechselwirkungen zwischen den Molekülen aufweist. Es sind geringe Sauerstoffverbindungen in den Wachsproben anzunehmen [5]. Daher wird angenommen, dass der Flammpunkt der Wachsproben im Vergleich zu den Referenzproben, im gleichen Temperaturbereich oder darunterliegt.

Thermostatisierung der Probe wurde die Flammpunktbestimmung mit der eben beschriebenen Variante durchgeführt. Für jede Probe wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

4.4.3 Auswertung

Die Bestimmung des Flammpunktes erfolgte optisch und das Ergebnis wurde arithmetisch gemittelt. Eine Druckkorrektur, welche in der Norm DIN ISO 2719 angegeben ist, musste nicht vollzogen werden, da alle Versuche bei einer Atmosphäre durchgeführt wurden.

4.5 Säurezahl

Die Säurezahl ist ein Maß für den Gehalt an freien Säuren bei Fetten und Fettsäuren. Unter anderem kann mit der Methode der Säurezahlbestimmung auch der Gehalt an Fettsäuremethylestern (FAME) bestimmt werden. Diese Kennzahl wird zum Teil als Reinheitsprüfung verwendet. Des Weiteren können in speziellen Fällen Rückschlüsse auf die Vorbehandlungen oder auf später erfolgende Zersetzungsprozesse der untersuchten Proben gezogen werden. [68] Somit ist mit Hilfe der Säurezahl eine quantitative Aussage über die Menge an vorhandenen Säuregruppen bei organischen Proben möglich. Die Säurezahlbestimmung erfolgt durch eine Neutralisationsreaktion. Durch eine Volumenmessung der zugebenden Base kann die Säurezahl bestimmt werden. Der Äquivalenzpunkt kann nach der Norm DIN ISO 2114 mit Hilfe eines Farbindikators oder eines Potentiometers bestimmt werden [69].

4.5.1 Versuchsaufbau

Es wurde in Anlehnung an die Variante B der Norm DIN ISO 2114 die Säurezahl bestimmt. Die dafür benötigten Chemikalien waren Ethanol (Wassergehalt $< 0,2 \text{ \% (m/m)}$), Phenolphthalein, Toluol (wasserfrei, Wassergehalt $< 0,005 \text{ \% (m/m)}$), Kaliumhydroxyd (KOH), Kaliumhydrogen-o-phthalat, destilliertes Wasser und die sechs zu untersuchenden Wachsproben. Als Apparaturen wurden eine 25 mL-Pipette, eine Analysenwaage (Genauigkeit $0,0001 \text{ g}$), eine 25 mL-Bürette, ein Erlenmeyerkolben (250 mL), ein 1 L-Becherglas und ein beheizter Magnetrührer verwendet.

4.5.2 Versuchsdurchführung

Zu Beginn der Messungen wurde eine ethanolische KOH-Lösung erstellt. Dabei wurden 2,8055g Kaliumhydroxid (KOH) eingewogen und im Messkolben in 500 mL Ethanol gelöst. Für die Titerherstellung der ethanolischen KOH wurden rund 300 mg Kaliumhydrogen-o-phthalat in einem Erlenmeyerkolben eingewogen und die Einwaage wurde notiert. Das eingewogene Kaliumhydrogen-o-phthalat wurde in 50 mL destilliertem Wasser gelöst und mit drei Tropfen Phenolphthalein-Lösung (1% Phenolphthalein in Ethanol) versetzt. Die Kaliumhydrogen-o-phthalat-Lösung wurde mit der KOH-Lösung titriert, bis sich für mindestens 10 Sekunden ein rosa bis roter Farbton einstellte. Der Volumenverbrauch der KOH-Lösung wurde notiert. Der Titer wurde für jeden Versuchstag mittels Doppelbestimmung neu bestimmt, und die Ergebnisse wurden arithmetisch gemittelt. Mittels Gleichung 4-19 konnte die Titerbestimmung berechnet werden.

$$c_{KOH} \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] = \frac{\text{Einwaage}_{\text{Kaliumhydrogen-o-phthalat}} [\text{g}]}{V_{KOH} [\text{mL}] * 204,23 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} \quad \text{Gleichung 4-19}$$

Das Lösungsmittelgemisch besteht im Volumenverhältnis 2:1 aus Toluol und Ethanol. Für die Bestimmung der Säurezahl des Lösungsmittelgemisches ging man wie folgt vor. 25 mL des Lösungsmittels wurden in einen Titrierkolben überführt und mit drei Tropfen Phenolphthalein-Lösung versetzt. Anschließend wurde die frisch erstellte KOH-Lösung soweit zugegeben, bis ein mindestens 10 Sekunden andauernder rosa bis roter Farbton im Titrierkolben zu erkennen war. Der Verbrauch der KOH-Lösung wurde notiert und als Blindwert V_1 bezeichnet. Um die jeweilige Säurezahl der Wachsproben zu bestimmen, wurde ungefähr 1 g der Wachsprobe in einem Titrierkolben eingewogen und der Messwert der Einwaage notiert. Anschließend wurden 25 mL des Lösungsmittelgemisches in den Titrierkolben zugegeben und auf ca. 100°C erhitzt. Dabei gingen die Wachsproben in Lösung. Der Titrierkolben wurde währenddessen mit einer Petrischale abgedeckt, um den Lösungsmittelverlust durch Verdampfung möglichst gering zu halten. Nach einer vollständigen Lösung der Wachsprobe im Lösungsmittel wurde diese mit 3 Tropfen Phenolphthalein-Lösung versetzt. Es erfolgte anschließend eine Titration des Gemisches durch die Zugabe der KOH-Lösung. Das Titrationsende ist durch einen mindestens 10 Sekunden andauernden rosa bis roten Farbton ersichtlich. Die Titration erfolgte bei ca. 100°C, da es sonst zu einem Ausflocken von Wachskomponenten gekommen wäre. Der Verbrauch an KOH-Lösung wurde notiert und mit V_2 bezeichnet.

4.5.3 Auswertung

Für die Auswertung der Säurezahl sind zwei Gleichungen notwendig. Zum einen die Gleichung 4-19 um die Konzentration an KOH festzustellen. 204,23 $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$ ist der Molalitätswert von Kaliumhydrogen-o-phthalat. Dabei erfolgte eine doppelte Titerbestimmung, die erhaltenen Ergebnisse wurden arithmetisch gemittelt. Durch diese Vorbestimmung ist Gleichung 4-20 lösbar, welche der Definition der Säurezahl entspricht. Der Blindwert des Lösungsmittelgemisches V_1 wird von dem verwendeten Volumen zur Neutralisation des Titrationsgemisches subtrahiert. 56,1 $\left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]$ ist die Molalität von KOH.

$$\text{Säurezahl} = \frac{56,1 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] * (V_2 [\text{mL}] - V_1 [\text{mL}]) * c_{KOH} \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]}{m_{\text{Wachs}} [\text{g}]} \quad \text{Gleichung 4-20}$$

Die Probe KDBL 160°C wurde dreifach bestimmt und aus den Messergebnissen wurde ein arithmetisches Mittel gebildet. Bei den anderen Proben erfolgten die Säurezahlbestimmung durch eine Einfachbestimmung.

4.6 Nadelpenetration

Bei der Nadelpenetration (PEN) wird die Nadeleindringtiefe einer Prüfnadel gemessen, welche fünf Sekunden auf den Prüfkörper mit einer Masse von 100g einwirkt. Die gemessene Eindringtiefe ist ein Maß der Härte des zu untersuchenden Stoffes. Je geringer die Eindringtiefe der Nadel ist, desto härter ist die Probe. Die Nadeleindringtiefe ist eine gängige Stoffeigenschaft die in Industrie gebräuchlicher Weise erhoben wird. Deshalb in dieser Arbeit bestimmt worden. In Abbildung 4-9 ist eine schematische Skizze der Nadelpenetration abgebildet. Bei Bitumenanalysen ist die Nadeleindringtiefe nicht nur von der Temperatur abhängig, sondern auch von der Dichte des Bitumens [70], der Viskosität und der Erweichungstemperatur [71]. In der Bitumen- und Asphaltverarbeitung werden FT-Wachse als Beimischungen verwendet. Durch den Einsatz von FT-Wachsen verändern sich diese Bitumeneigenschaften entscheidend [70].

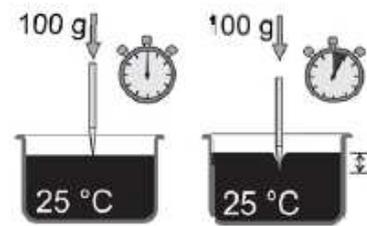


Abbildung 4-9 Schematische Skizze Nadelpenetration [79]

4.6.1 Versuchsaufbau

Die Nadelpenetration wurde mit einem Gerät der Firma Fröwag durchgeführt. Das Penetrometer entspricht der Norm DIN 51579 [72]. Das Gerät besteht aus einem thermostatisierbaren Wasserbad, einem mit Probe gefüllten Prüfzylinder, einer höhenverstellbaren senkrechten Halterung für die Nadelführungsstange, einer kalibrierte digitale Ableseeinheit und einer automatischen Arretierung der Prüfnadel nach fünf Sekunden. In Abbildung 4-10 ist der Versuchsaufbau abgebildet.

4.6.2 Versuchsdurchführung

Am Anfang der Versuchsreihen wurden die Proben KDBL_160°C und KDBL_210°C erhitzt bis diese eindeutig aufgeschmolzen waren. Anschließend wurden diese behutsam in den jeweiligen Prüfzylinder gegossen. Daraufhin wurde über jeden Prüfzylinder ein Becherglas gestülpt um Anlagerungen von Verunreinigungen an der Oberfläche der Probe zu verhindern und einen zugfreien Raum um die Proben zu gewährleisten. Diese Abkühlbedingungen sind in der DIN 51579 vorgegeben. Die Proben wurden bei Raumtemperatur eine Stunde lang abgekühlt. Anschließend wurden die Proben für eine weitere Stunde in ein erwärmendes Wasserbad (25°C) gestellt. Das Wasser im Wasserbad wurde fortlaufend umgewälzt, um eine möglichst gleichmäßige Temperierung innerhalb des Wasserbades gewährleisten zu können.



Abbildung 4-10 Nadelpenetrometer

Anschließend wurde eine 100g schwere Prüfnadel an der Falleinrichtung montiert und die Spitze der Prüfnadel justiert, sodass diese in das Wasserbad eintaucht und sich knapp über der Oberfläche der Wachsprobe befindet.



Danach wurde der Startknopf betätigt und das Penetrometer setzte automatisch die Prüfnadel an die Oberfläche der Probe. Daraufhin löste das Penetrometer automatisch für 5 Sekunden die Prüfnadel und arretierte diese genau nach dieser Zeit. Die Eintauchtiefe der Prüfnadel wurde automatisch gemessen. An jedem Probenkörper wurden drei Nadeleindringtiefen ermittelt. Für jeden Messpunkt wurde eine eigene Prüfnadel verwendet. Jeder Messpunkt war mindestens 12 mm von der Wand des Prüfzylinders und mindestens 3,5 mm von jedem anderen Messpunkt entfernt. In Abbildung 4-11 ist ein aufgeschnittener Prüfkörper zusehen. Die bräunliche Verfärbung an der Probe ergeben sich durch Bitumenreste, welche noch am Schneidwerkzeug hafteten. Der Schnitt zeigt auch, dass sich in der Probe keine Hohlräume während der Abkühlphase gebildet haben.

Abbildung 4-11 Prüfkörper der Nadelpenetration

4.6.3 Auswertung

Es wurde bei den Proben KDBL 160°C und KDBL 210°C eine normentsprechende Einmalbestimmung durchgeführt. Das bedeutet, dass von jeder Wachsprobe dreimal die Nadeleindringtiefe gemessen wurde. Die drei Ergebnisse wurden arithmetisch gemittelt.

4.7 Erstarrungs- und Schmelzverhalten

4.7.1 Cloudpoint

Der Cloudpoint ist unter anderem für Dieselkraftstoffe und für ‚Heizöl leicht‘ ein wichtiger Parameter. Er gibt jene Temperatur an bei welcher eine Trübung durch Bildung von Paraffinkristallen erzeugt wird. Der Cloudpoint ist ein Parameter zur Bestimmung der Kälteeigenschaften von Kraftstoffen. Diese Stoffeigenschaft wurde bei den Wachsen untersucht, um einen ersten Einblick über das Kristallisationsverhalten der Wachsproben zu erhalten. Mit dieser ersten Untersuchung soll ermittelt, ob eine weitere stoffliche Trennung der Proben mittels Kristallisation möglich und sinnvoll ist. Der Versuchsaufbau orientierte sich an der Norm DIN EN 23015 [73]. Da kein Kryostat, der auch heizen hätte können, zur Verfügung stand, wurde eine Behelfsapparatur entwickelt.

4.7.2 Versuchsaufbau

Der Cloudpoint bei Wachsproben ist höher als bei Dieselkraftstoffen und bei ‚Heizöl leicht‘. Daher musste die Versuchsanordnung verändert werden. Anstelle eines Kryostaten, wurde ein Silikonölbad verwendet, das mit einem beheizbaren Magnetrührer erwärmt wurde. Eine Epruvette wurde mit einer



Abbildung 4-12 Versuchsaufbau Cloudpoint

Wachsprobe gefüllt und durch das Silikonölbad erwärmt. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen. In Abbildung 4-12 ist der Versuchsaufbau abgebildet.

4.7.3 Versuchsdurchführung

Die Proben wurden auf mindestens 115°C erwärmt, anschließend wurde die Heizung abgeschaltet. Das Abkühlverhalten wurde mittels einer Fotokamera des Typs Panasonic Lumix DMC LX7 optisch erfasst.

4.7.4 Auswertung

Der Cloudpoint wurde mit Hilfe der aufgenommenen Bilder bestimmt. Es wurde jene Temperatur als Cloudpoint festgelegt, bei der die erste Trübung beim Abkühlprozess ersichtlich wurde.

4.7.5 Oberer Schmelzbereich

Die oberen Schmelzbereiche der sechs Proben wurden zunächst mit einem automatischen Schmelzpunktmessgerät bestimmt.

4.7.6 Versuchsdurchführung und Auswertung

Als Analysegerät wurde das Gerät Optimelt MPA 100 der Firma SRS verwendet. Das Gerät ist in Abbildung 4-13 zu sehen. Unter kontrollierten Bedingungen werden mit Wachsproben gefüllte Kapillaren durch eine bestimmte Aufheizrate erhitzt. Durch automatisierte optische Bilderfassung wird der obere Bereich des Schmelzbereichs der Messsubstanz gemessen und aufgezeichnet.

Die Wachsproben wurden in Messkapillaren gefüllt und anschließend erwärmt. Bei der Erstarrung der Proben innerhalb der Kapillare kam es zum Teil zu Lufteinschlüssen im Messabschnitt der Kapillaren. Diese Lufteinschlüsse würden das Messergebnis verfälschen. Durch ein weiteres Erhitzen der Proben und ein gleichzeitiges Bewegen einer Injektionsnadel innerhalb der Messkapillare wurden sichtbare Lufteinschlüsse aus der Probe entfernt. Nach der Probenvorbereitung wurden die Proben mit dem Gerät Optimelt MPA 100 analysiert. Die Aufheizrate betrug 2°C/min und die Messungen wurden bei 26°C begonnen und bei 120°C beendet. Alle sechs Proben wurden doppelt bestimmt. Für jede Messung wurde eine neue Messkapillare verwendet. Die Auswertung erfolgte über das Messgerät.

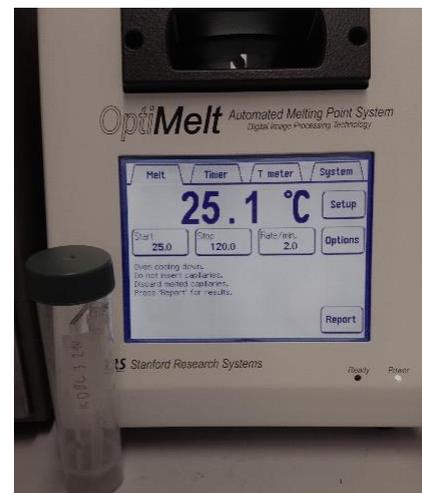


Abbildung 4-13 Optimelt MPA 100

4.7.7 Cloudpoint-Bestimmung mit Kofler-Mikroskop

Aufgrund mehrdeutiger Messergebnisse bei der Cloudpointbestimmung durch Photographie wurde der Cloudpoint der Wachsproben zusätzlich mit Hilfe eines Kofler-Mikroskops untersucht. Es ist davon auszugehen, dass die Cloudpoint-Bestimmung mittels eines Kofler-Mikroskops genauer ist, da dieses eine höhere Auflösung als eine handelsübliche Fotokamera besitzt. Ein Kofler-Mikroskop ist ein Mikroskop mit einem heizbaren Objektträgertisch. Die Temperatur des Messtisches kann über ein im Objektträgertisch eingebautes Thermometer abgelesen werden.



Abbildung 4-14 Kofler-Mikroskop

4.7.8 Probenpräparation

Die Objektträger wurden im Heizschrank auf 100°C erwärmt und anschließend aus dem Heizschrank herausgenommen. Anschließend wurde eine geringe Menge der Probe auf den Objektträger aufgetragen. Die Probe schmolz auf dem noch warmen Objektträger und über die noch flüssige Probe wurde ein Deckglas gelegt. Nach Wiedererstarren der Probe wurde diese mittels Kofler-Mikroskop untersucht.

4.7.9 Versuchsdurchführung und Auswertung

Vor der Probenerwärmung wurde die Probe am Objektisch justiert, sodass ein repräsentativer Ausschnitt der Probe fokussiert werden konnte. Anschließend wurde die Probe so stark erwärmt, dass keine Kristalle mehr im beobachteten Ausschnitt des Probesegments zu sehen waren. Danach ließ man die Probe abkühlen. Bei Erkennen des ersten Kristalls wurde, die Temperatur notiert. Für jede Messung wurde eine neue Probe angefertigt. In Abbildung 4-14 ist das verwendete Kofler-Mikroskop abgebildet. Im linken unteren Bildbereich der Abbildung 4-14 ist ein Metallkörper zusehen, der nach Beendigung eines Versuchsdurchgangs auf den Objektträgertisch gelegt wurde, um diesen schneller abzukühlen. Die Starttemperatur einer Messung lag bei maximal 30°C.

4.7.10 Simultane thermische Analyse (STA)

Die Proben KDBL 160°C und KDBL 210°C wurden einer STA (simultaneous thermal analysis) unterzogen. Eine STA besteht aus einer TG (Thermogravimetrie) und einer DSC (differential scanning calorimetry). Bei der TG wird festgestellt, ob sich das Gewicht der Probe während einer definierten Temperaturänderung ändert. Dadurch kann festgestellt werden, ob flüchtige Bestandteile in der Probe enthalten sind. Mit Hilfe einer DSC-Analyse können exotherme und endotherme Vorgänge während eines vorgegebenen Temperaturprogramms festgestellt

werden. Daraus können Rückschlüsse auf das Kristallisations-, das Schmelz- und das Erstarrungsverhalten sowie die Wärmekapazität gezogen werden. Eine inerte Referenzprobe wird mit derselben Temperaturrate erhitzt. Mit der unterschiedlichen notwendigen Wärmezufuhr bei gleicher Temperaturänderungsrate kann auf eben beschriebene Effekte rückgeschlossen werden. Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität des untersuchten Stoffes kann mittels der Referenzprobe bestimmt werden. Mit der DSC kann indirekt über die Heizleistung auf den Wärmekapazitätsunterschied der beiden Stoffe geschlossen werden [74].

4.7.11 Versuchsdurchführung und Auswertung

Die Versuchsdurchführung erfolgte mit dem Analysegerät STA 449 F1 der Firma Netzsch. Als Inertgas wurde Helium verwendet. Als Probengefäß diente ein Aluminiumtiegel. Bei allen Messungen wurden die Deckel in der Mitte mit einem Loch versehen, damit leichtflüchtige Substanzen aus dem Tiegel austreten konnten. Die Proben wurden mit einem Autosampler gemessen.

Für die Durchführung der Messung wurden folgende Einstellungen der Temperaturrampe gewählt:

- 1.) Kühlen von 25°C auf -110°C mit einer Kühlrate von 10 K/min
- 2.) Isotherme (Verweilen bei -110 °C) 1 min
- 3.) Heizen von -110°C auf +110°C mit 10 K/min
- 4.) Kühlen von +110°C auf -110°C mit 10 K/min
- 5.) Isotherme (Verweilen bei -110°C) 1 min
- 6.) Heizen von -110°C auf 300°C mit 10 K/min

Die TG-Messkurve wurde während des ersten Zyklus, die DSC-Messkurve während des zweiten Zyklus aufgezeichnet.

4.8 Aschegehalt der FT-Wachse

Asche ist der feste anorganische Rückstand nach einer Verbrennung einer organischen Substanz. Die Bestimmung des Aschegehalts orientierte sich an der Norm EN ISO 6245 [75], da diese Norm als Standardmethode bei RAL-Gütesiegel (Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung, ehemalig: Reichs-Ausschuss für Lieferbedingungen) für Paraffine angewendet wird [40]. Bei dieser Norm sind 775°C als Messtemperatur angegeben. Bei der Kerzenverarbeitung ist ein hoher Aschegehalt unerwünscht, da ein Ascherückstand nach einem Abbrennen einer Kerze ungünstig ist [40]. Bei einer Verwendung als Brennstoff ist ein Aschgehalt des Wachses genauso unerwünscht. Es kann dadurch zu Ablagerungen und zur Verschlackung des Reaktors kommen [76].

4.8.1 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

Zunächst wurden Keramikschaalen in einem Muffelofen bei 775°C für 5 Stunden lang getrocknet, um mögliche an den Keramikschaalen enthaltene flüchtige Stoffe zu entfernen. Bei Erreichen einer Offeninnraumtemperatur von weniger als 50°C wurde der Muffelofen geöffnet. Sobald die Keramikschaalentemperatur jener des Labors entsprach, wurde das Gewicht der Keramikschaalen m_1 mittels einer Analysewaage (Firma Sartorius, Genauigkeit 0,0001g) ermittelt. Daraufhin wurden die verschiedenen Wachsproben eingewogen (m_{Probe}) und in den Muffelofen gestellt. Anschließend wurde der Muffelofen innerhalb von vier Stunden auf 775 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde für weitere fünf Stunden gehalten und anschließend der Muffelofen über 14 Stunden abgekühlt. Sobald die Temperatur des Ofeninnenraumes unter 50°C lag, wurde der Ofen geöffnet und gewartet, bis die Keramikschaalentemperatur Labortemperatur erreicht hatte. Die Keramikschaalen wurden anschließend auf der Analysewaage gewogen und das Messergebnis wurde mit m_3 bezeichnet.

4.8.2 Auswertung

Um den Aschegehalt der Proben bestimmen zu können, ist die Bestimmung von m_1 , m_3 und m_{Probe} notwendig. Mit Hilfe der Gleichung 4-21 kann der gemessene Aschegehalt gemessen werden

$$m_{\text{Asche}} = m_3 - m_1 \quad \text{Gleichung 4-21}$$

Durch Gleichung 4-22 kann der Aschegehalt der jeweiligen Probe ermittelt werden

$$A = \frac{m_{\text{Asche}}}{m_{\text{Probe}}} \quad \text{Gleichung 4-22}$$

In Gleichung 4-23 ist die Messgrenze der Messung in Abhängigkeit der Probenmenge abgebildet. Aufgrund von Messungenauigkeiten wurde eine Messuntergrenze von 0,01 g festgelegt.

$$\text{Messgrenze} = \frac{m_{\text{Waagenuntergrenze}}}{m_{\text{Probe}}} \quad \text{Gleichung 4-23}$$

4.9 Prüfmethoden von Naturkautschuk

Bei der Firma Semperit AG wurde die Probe KDBL 160°C als Komponente zweier Gummirezepturen für technische Produkte verwendet und bei statischer und dynamischer Belastung auf Ozonbeständigkeit getestet. Davor wurde die Probe KDBL 160°C im firmeneigenen Labor zwei Gummirezepturen für technische Produkte beigemischt und in einer Presse vulkanisiert. Danach folgten Ozonschutzprüfverfahren, die hier nachstehend beschrieben werden. Die Konzentration an Ozon in der Atmosphäre beeinflusst die Elastizität von Elastomeren beträchtlich. Als Schutzmaßnahme gegen diese Schädigungen werden Wachse den Naturkautschukmischungen beigemischt.

4.9.1 Statische Prüfverfahren

4.9.2 Versuchsaufbau und Versuchsdurchführung

In der Norm DIN 53509-1 wird die „Beständigkeit von Elastomeren/Naturkautschukprodukten auf Rissbildung, bedingt durch Ozon“ beschrieben und festgelegt. Während der Prüfung wird der Prüfkörper in einer normierten Einspannvorrichtung fixiert und einer konstanten Dehnung unterzogen. Dabei wird bei dem Prüfkörper die Rissbildungsneigung bei konstanter Ozonkonzentration, Temperatur und Luftfeuchtigkeit untersucht.

Zwischen den folgenden Untersuchungsverfahren wird in der Norm DIN 53509-1 unterschieden:

- Verfahren A: Rissbildung bei konstanter Beanspruchung und konstanter Dauer
- Verfahren B: Dauer bis Rissbildung bei konstanter Beanspruchung eintritt
- Verfahren C: Dauer bis zur Rissbildung für mindestens vier verschiedene Dehnungen und der Angabe der kritischen Dehnung für eine bestimmte Beanspruchungsdauer

Die Einspannvorrichtung und die Prüfkammer sind der Norm entsprechend und dürfen die Ozonkonzentration während der Prüfung nicht messbar beeinflussen. Für die Ozonerzeugung kann eine UV-Lampe oder eine Entladungsröhre verwendet werden. Die Ozonkonzentration wird nach einer geeigneten Methode nach DIN 53509-2 ermittelt. In der Prüfkammer, die über ein Beobachtungsfenster verfügt, werden Temperatur und Luftfeuchtigkeit der Norm entsprechend geregelt. Der Probenkörper entspricht der Norm.

Die statische Prüfung wurde nach dem Verfahren A durchgeführt und dauerte 48h. Die Dehnung des Prüfkörpers betrug 20 % (bezogen auf den Ausgangszustand) und die Prüftemperatur $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Die statische Prüfung fand bei einer Ozonkonzentration von 50 ± 5 pphm² statt.

² pphm= parts per hundred million, pphm entsprechen einem Volumenanteil Ozon auf 10⁸ Volumenanteile Luft

4.9.3 Auswertung

Die Beurteilung der Rissbildung erfolgt nach 24 und 48 Stunden und wurde in folgende Stufen unterteilt (siehe Abbildung 4-15):

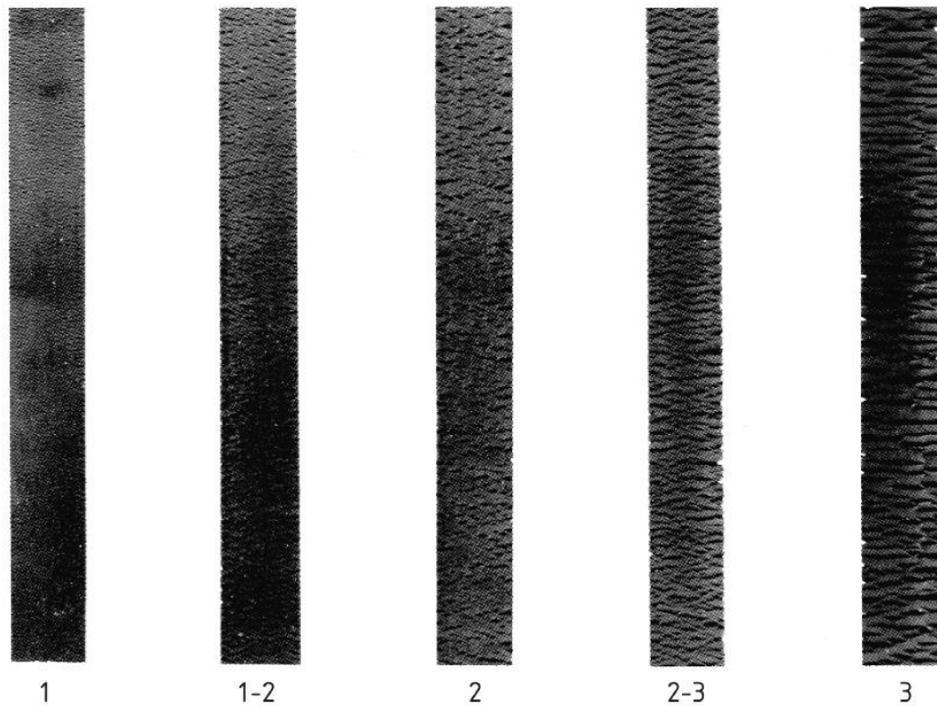


Abbildung 4-15 Statische Beanspruchung – Bewertungskriterien nach Berichtigung der DIN 53509-1 [77]

- Stufe 0: keine Risse
- Stufe 1: kurze und schmale Risse (Abbildung 4-15 Streifen 1)
- Stufe 2: lange, mäßig breite Risse (Abbildung 4-15 Streifen 3)
- Stufe 3: lange, breite Risse (Abbildung 4-15 Streifen 5)

Um die Wirkung des Ozonschutzes von KDBL 160°C besser beurteilen zu können, wurde eine 60 mm lange Streifenprobe anhand der Rissanzahl und Risslänge charakterisiert. Die Unterscheidungskriterien dazu sind in Tabelle 4-2 zu finden.

Tabelle 4-2 Einteilung der Rissklassen

Klasse	Anzahl der Risse	Klasse	Länge der Risse [mm]
0	0	A	Gerade sichtbar
1	1 - 2	B	1 - 2,5
2	3 - 9	C	3 - 8
3	10 - 24	D	> 8
4	25 - 79		
5	80 - 250		
6	> 250		

4.9.4 Dynamisches Prüfverfahren

4.9.5 Versuchsaufbau und Versuchsbeschreibung

Beim dynamischen Prüfverfahren wird unter der Norm ISO 1431-1:2012 die „Beständigkeit von Elastomeren gegen Rissbildung, bedingt durch Ozon“ bei einer dynamischen Beanspruchung des Probenkörpers bei definiertem Dehnungsgrad und Frequenz überprüft. Der Prüfkörper wird in einer normentsprechenden Einspannvorrichtung fixiert und geprüft. Die dynamische Rissbildungsprüfung wird unter konstanten Ozonkonzentrations-, Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsbedingungen durchgeführt.

In der Norm ISO 1431-1 wird zwischen drei dynamischen Untersuchungsmethoden unterschieden, welche sich unter anderem bei den Versuchsparametern Dehnungsgrad, Versuchsdauer und Prüfungsart voneinander abheben.

Bei der dynamischen Prüfung wurde nach dem Verfahren B vorgegangen. Dabei betrug die Prüftemperatur $23 \pm 2^\circ\text{C}$, die Ozonkonzentration 50 ± 5 pphm, die Beanspruchungsfrequenz 0,5 Hz und die Prüfungsdauer 96 Stunden. Die Dehnung variierte während der Prüfung zwischen 0 und 30% (bezogen auf den Ausgangszustand).

4.9.6 Auswertung

In den Zeitintervallen von 2, 6, 24, 48, 72 und 92 Stunden erfolgte die Beurteilung der Rissbildung der Proben. Die Proben wurden in folgende Kategorien eingeteilt:

- Stufe 0: keine Risse
- Stufe 1: Risse nur sichtbar bei Vergrößerung
- Stufe 2: Risse mit dem Auge erkennbar aber kleiner 0,5mm
- Stufe 3: lange, breite Risse

Zur Rissdichte und zur Ortsangabe der Risse (vgl. Norm ISO 1431-1:2012 Anhang C) wurden keine Angaben gemacht

4.10 Prüfmethode für Kerzenwachse

Es wurden aus den Wachsproben KDBL 160°C und KDBL 210°C Gusskerzen hergestellt. Dabei wurde von beiden Proben das Brennverhalten untersucht. Gleichzeitig wurden die Wachseproben eingefärbt. In Abbildung 4-16 sind eine gefärbte und eine nicht gefärbte folierte Kerze mit dem KDBL 210°C FT-Wachs dargestellt.



Abbildung 4-16 Probe KDBL 210°C in nichtgefärbter und gefärbter Kerzenform (l. n. r.)

4.10.1 Rußindex

Die Proben KDBL 160°C und KDBL 210°C wurden bezüglich ihres Rußverhaltens nach dem RAL-Rußindex Si (DIN EN 15426) getestet. Der Rußindex beschreibt die Änderung der Lichtdurchlässigkeit einer Glasplatte, nachdem sie sich eine Stunde lang über einer brennenden Kerze befunden hat. Die Veränderung der sauberen (E_1) und der berußten Glasplatte (E_3) werden in ein Verhältnis gesetzt. Die Lichtdurchlässigkeit der Glasplatte wird in Lux gemessen. Der Rußindex kann mit Hilfe von Gleichung 4-24 berechnet werden. Ein hoher Rußindex beschreibt eine stark rußende Kerze, welche wiederum für Verwendungen in Innenräumen nicht erwünscht sind.

$$Si = \left(1 - \frac{E_3}{E_1}\right) \cdot 100$$

Gleichung
4-24

5 Ergebnisse und Diskussionen

5.1 Viskosität

Die Ergebnisse wurden in zwei verschiedenen Darstellungsvarianten abgebildet. Zum einen wurden die Schubspannungen gegenüber der Schergeschwindigkeit abgebildet. Bei dieser Darstellung kann vor allem festgestellt werden, ob die Wachsproben ein bingham'sches Fluidverhalten aufweisen. Bei der zweiten Darstellungsvariante (dynamische Viskosität gegenüber der Schergeschwindigkeit) sind mögliche Veränderung der dynamischen Viskosität bei unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten deutlicher zu erkennen. Beide Darstellungen geben auch Aufschluss darüber, wie stark die Viskosität der Proben von der Temperatur abhängig ist. Bei jenen Darstellungen der Versuche, bei denen die Schubspannung gegenüber der Schergeschwindigkeit aufgezeichnet wurde, wurden Potenz-Regressionsfunktionen gebildet. Die Potenzregressfunktion weist das höchste Bestimmtheitsmaß R^2 aller durch das Programm MS Excel generierter Näherungsfunktionen (linearen, exponentiellen, polynomisch oder logarithmischen) auf und es ergibt sich somit der Rückschluss, dass dies die genaueste Beschreibung des Fluidverhaltens der einzelnen Proben ist. Alle Versuche mit gleichem Katalysator und unter den jeweiligen Betriebsbedingungen (BL oder LC) wurden in weiteren Diagrammen (dynamische Viskosität gegenüber variierender Schergeschwindigkeiten) dargestellt, um Auswirkungen des Katalysators und der jeweiligen Betriebsbedingung festzustellen.

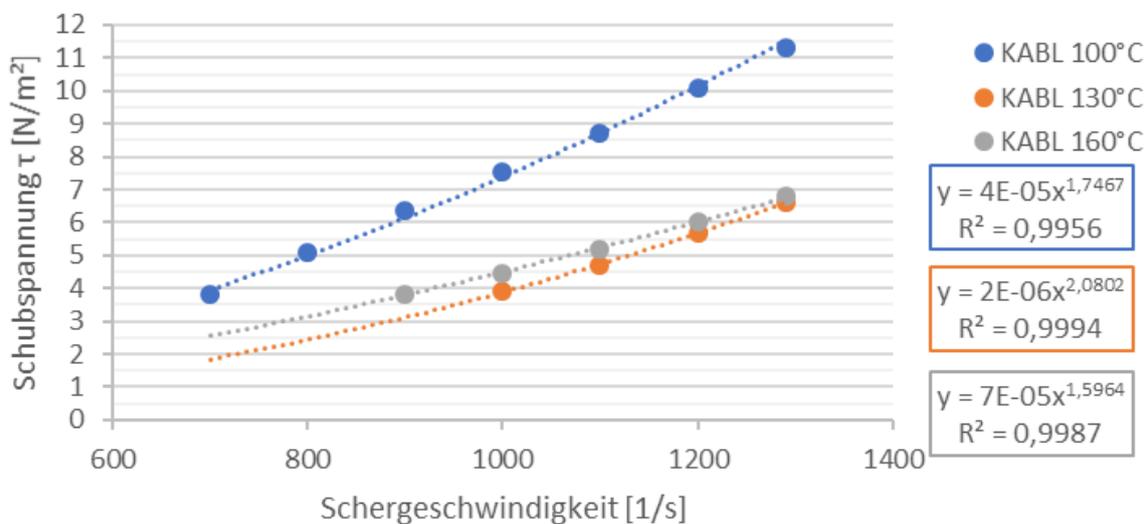


Abbildung 5-1 Viskositätsverhalten von KABL

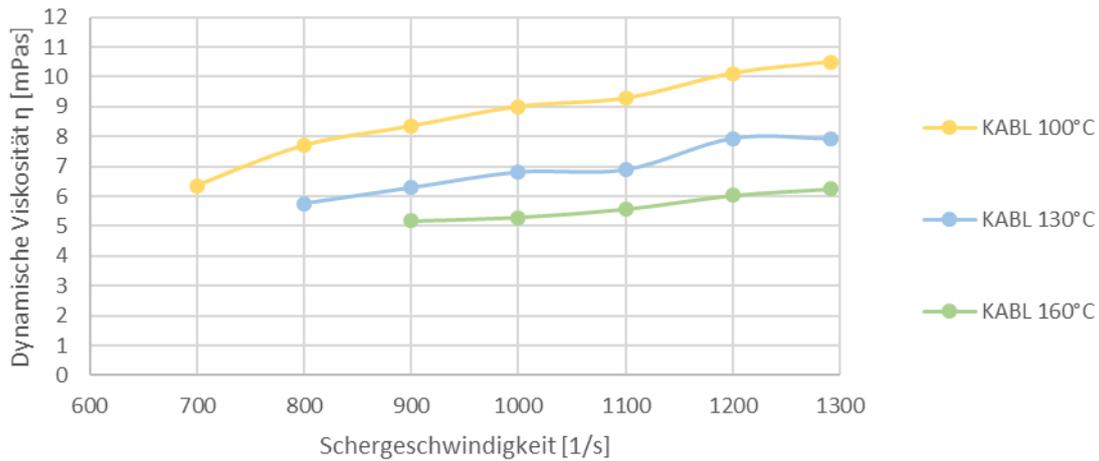


Abbildung 5-2 KABL Dynamische Viskosität über Schergeschwindigkeit

In Abbildung 5-1 und Abbildung 5-2 ist die Temperaturabhängigkeit der Schubspannungen und der Viskositätswerte ersichtlich. Überraschenderweise weist die Messreihe 160°C der Probe KABL höhere Schubspannungswerte bei gleichen Schergeschwindigkeiten auf, als die Messreihe bei 130°C. Der umgekehrte Fall wurde erwartet. Jedoch zeigt Abbildung 5-2, dass die Messreihe bei 160°C niedrigere Viskositäten besitzt. Dieses Phänomen ist bei der Probe KALC nicht beobachtet worden (siehe). Bei der Gegenüberstellung der Viskositätswerte von KABL in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit (siehe Abbildung 5-2) ist zu erkennen, dass die Viskositätswerte mit steigender Schergeschwindigkeit zunehmen und bei steigender Temperatur abnehmen. Deswegen kann von einem dilatanten Fluidverhalten bei der Probe KABL ausgegangen werden. Durch die Beschreibung des Probenverhaltens durch eine Potenzfunktion in Abbildung 5-1 kann auf ein Fluidverhalten rückgeschlossen werden, welches keine Anfangsschubspannung für ein Fließen der Probe benötigt.

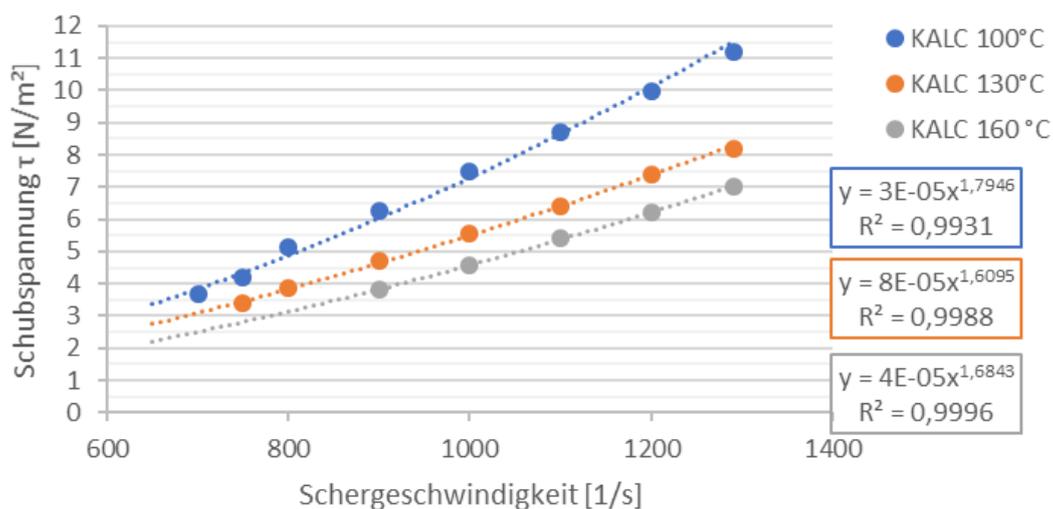


Abbildung 5-3 Viskositätsverhalten von KALC

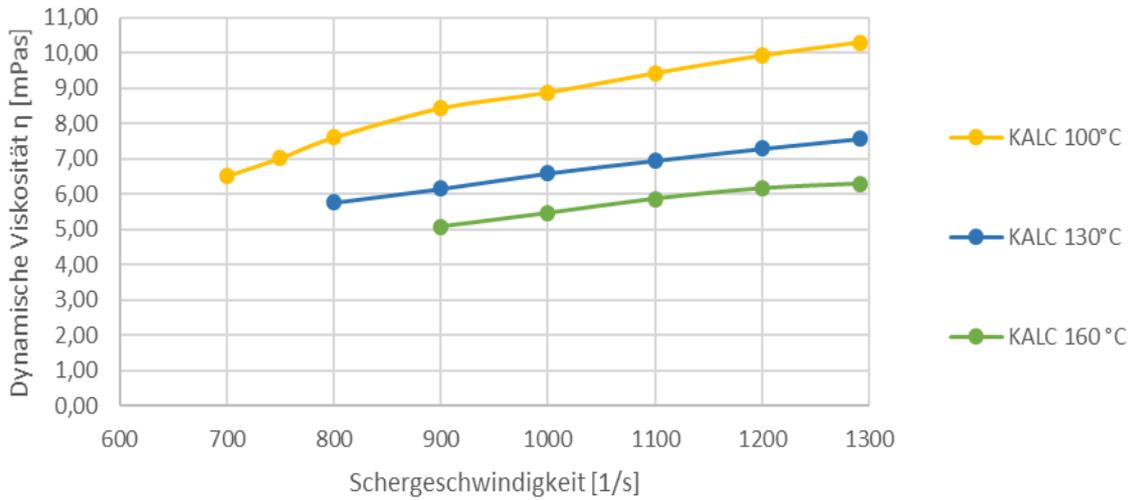


Abbildung 5-4 KALC Dynamische Viskosität über Schergeschwindigkeit

Die Proben KALC und KABL weisen ähnliche Viskositätseigenschaften auf. KALC besitzt somit kein bingham'sches Fluidverhalten und ist dilatant. Die Viskositätswerte von KALC und KABL gleichen einander sehr. Im Vergleich zu KABL besitzt KALC bei sinkender Temperatur und steigender Schergeschwindigkeit höhere Schubspannungen.

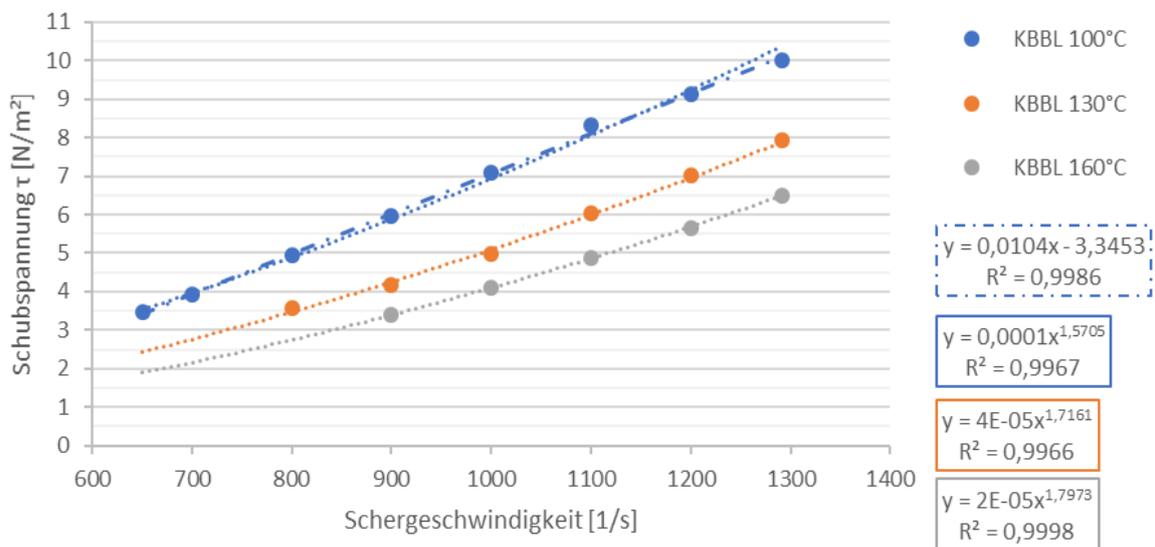


Abbildung 5-5 Viskositätsverhalten von KBBL

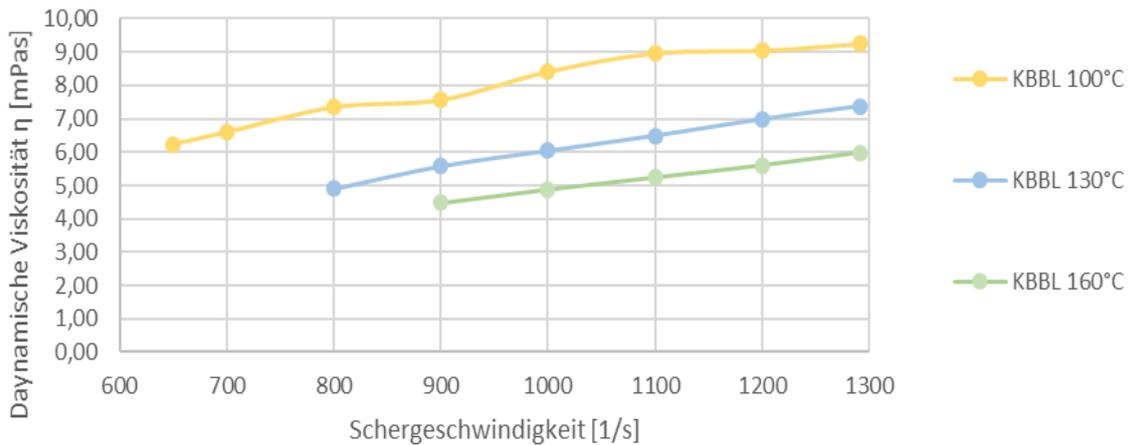


Abbildung 5-6 KBBL Dynamische Viskosität über Schergeschwindigkeit

Die Probe KBBL zeigt in Abbildung 5-5 ein Fließverhalten, welches keine Anfangsschubspannung benötigt. Außerdem ist zu erkennen, dass die Viskosität auch von der Temperatur abhängt und mit steigender Temperatur abnimmt. In Abbildung 5-6 ist zu erkennen, dass die Probe KBBL einen dilatantes Fließverhalten aufweist. Ausnahme bilden die Messungen von KBBL bei 100°C. Hierbei lassen sich die Viskositätswerte im untersuchten Schergeschwindigkeitsbereich am besten mit einer linearen Funktion beschreiben. Jedoch besitzt diese im negativen Bereich der Ordinate ihren Schnittpunkt. Folglich besitzt die Proben KBBL bei 100°C auch einen dilatanten Charakter. Dieser ist in Abbildung 5-6 besonders gut zu erkennen.

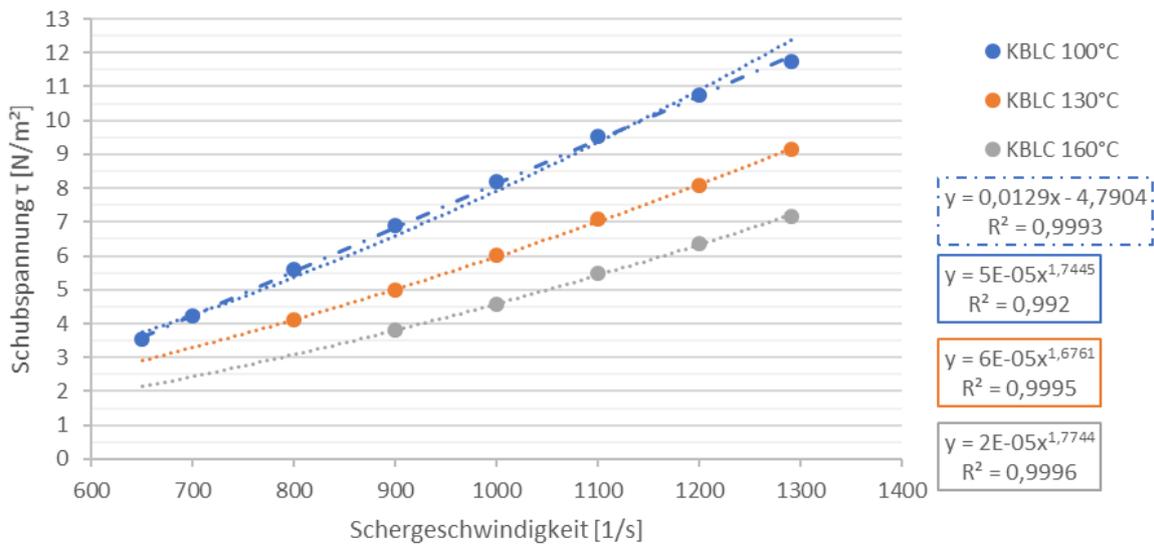


Abbildung 5-7 Viskositätsverhalten von KBLC

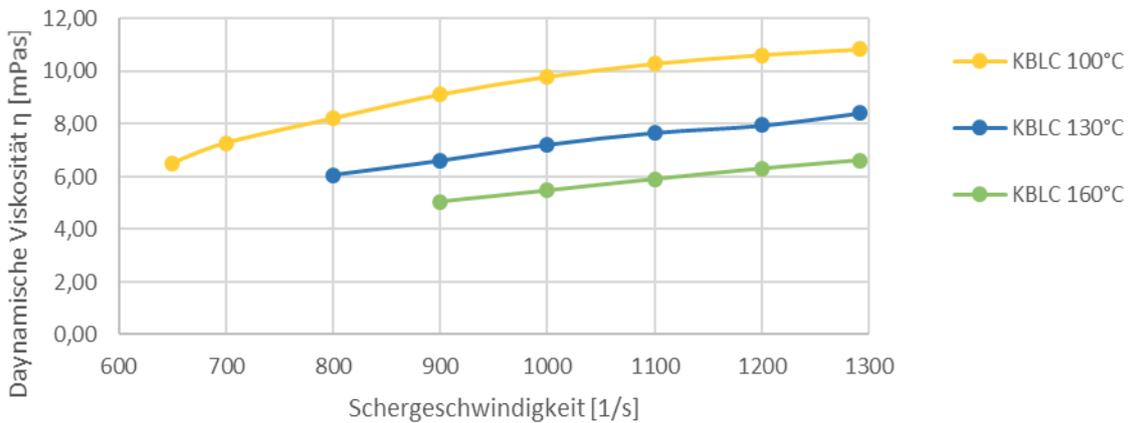


Abbildung 5-8 KBLC Dynamische Viskosität über Schergeschwindigkeit

Die Messergebnisse von KBLC (siehe Abbildung 5-7 und Abbildung 5-8) weisen ähnliche Charakteristika auf wie jene der Probe KBLC. Die Viskositätswerte der Probe KBLC sind bei allen drei Messreihen von der Temperatur und von der Scherrate abhängig. Sie besitzen jeweils einen dilatanten Charakter und lassen sich mit einer exponentiellen Regressionsfunktion am besten darstellen. Eine Ausnahme bilden die Messungen von KBLC bei 100°C. Dort lassen sich die Viskositätswerte im untersuchten Schergeschwindigkeitsbereich am besten mit einer linearen Funktion beschreiben. Jedoch besitzt diese lineare Funktion ihren Schnittpunkt im negativen Bereich der Ordinate. Folglich hat die Proben KBLC bei 100°C einen dilatanten Charakter, welcher in Abbildung 5-8 gut zu erkennen ist.

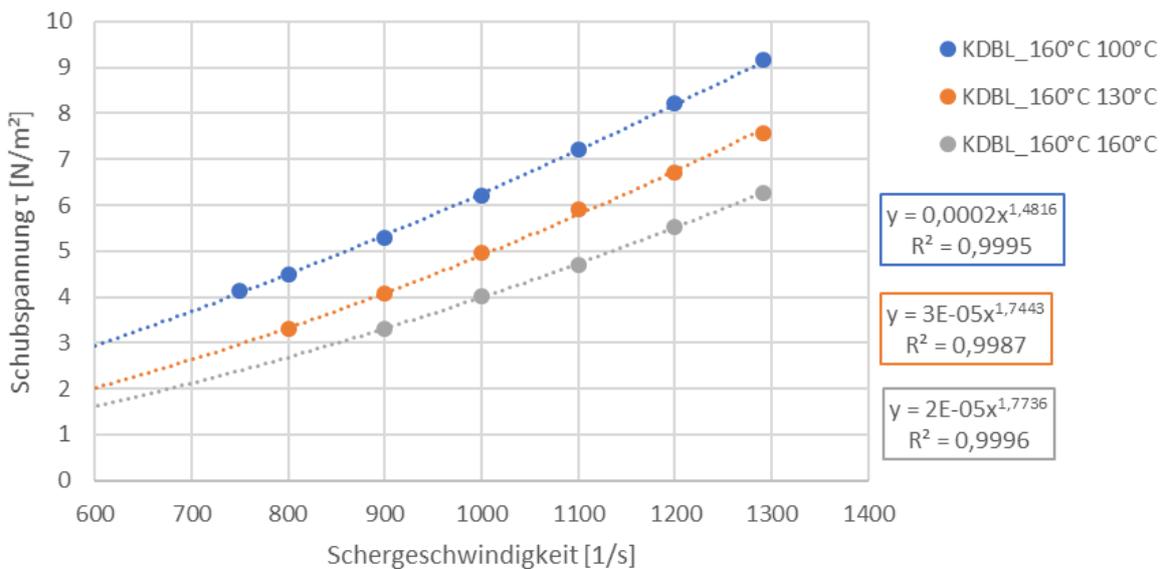


Abbildung 5-9 Viskositätsverhalten von KDBL 160°C

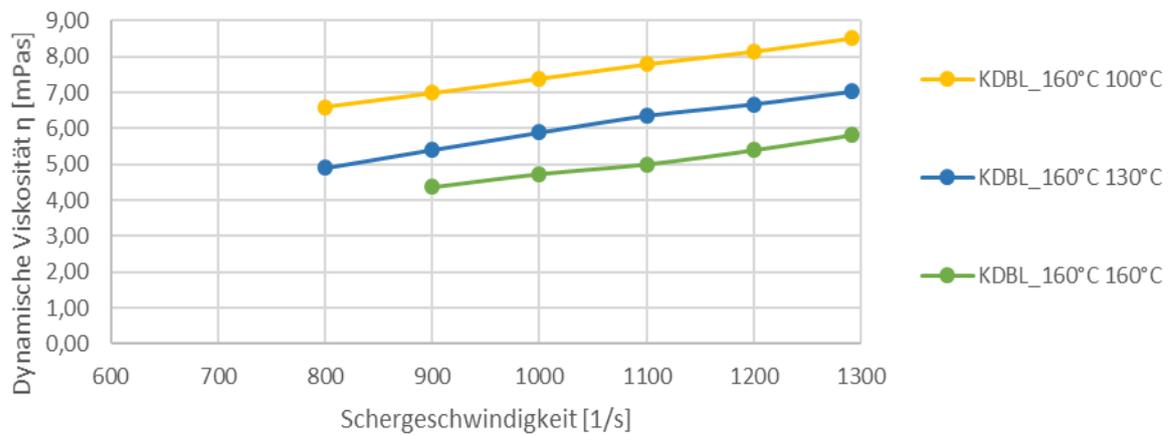


Abbildung 5-10 KDBL 160°C Dynamische Viskosität über Schergeschwindigkeit

Die Wachsproben KDBL 160C° besitzen ähnliche Charakteristika wie die vier zuvor beschriebenen Wachsproben. Es ist zu erkennen, dass die Viskositätseigenschaften der Probe KDBL 160°C temperatur- und schergeschwindigkeitsabhängig ist und, dass diese Wachsproben sich nicht wie ein Bingham Fluid verhalten. (siehe Abbildung 5-9 und Abbildung 5-10).

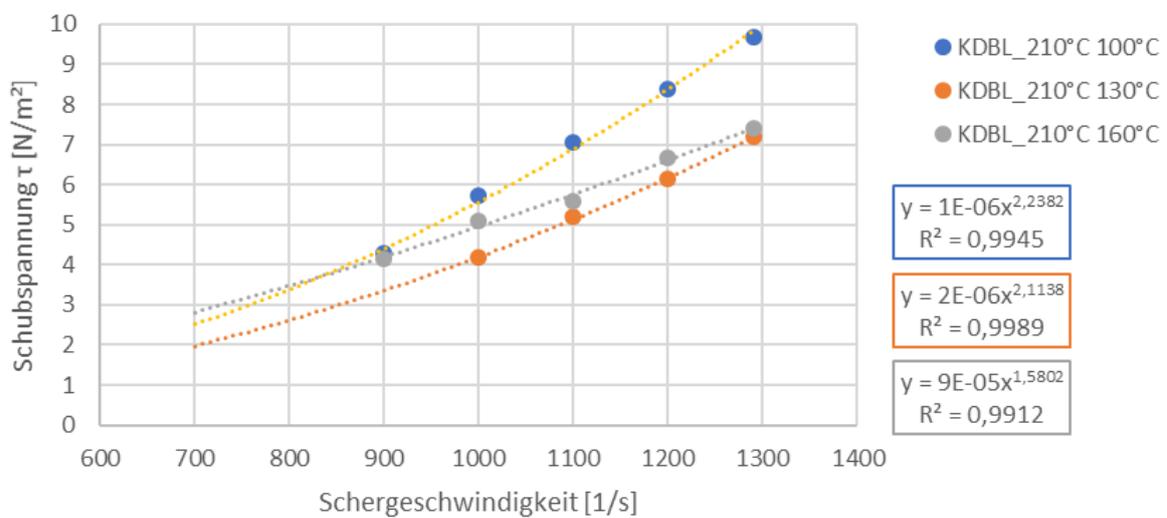


Abbildung 5-11 Viskositätsverhalten von KDBL 210°C

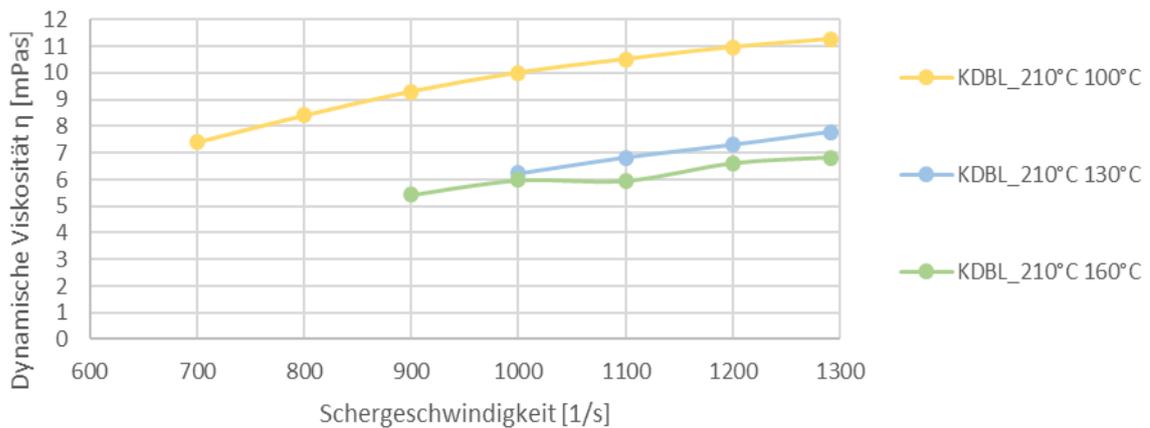


Abbildung 5-12 KDBL 210°C Dynamische Viskosität über Schergeschwindigkeit

Die Wachsprobe KDBL 210°C besitzt ähnliche Charakteristika wie die anderen fünf Wachsproben. Das Viskositätsverhalten von KDBL 210°C ist von der Temperatur und von der Schergeschwindigkeit abhängig. Außerdem besitzt die Probe KDBL 210°C auch kein bingham'sches Fluidverhalten (siehe Abbildung 5-11 und Abbildung 5-12). Ein Unterschied zwischen den Proben KDBL 160°C und KDBL 210°C ist bei Betrachtung ihrer Viskositätseigenschaft dennoch ersichtlich. Die Viskositätswerte von KDBL 210°C sind größer als jene von KDBL 160°C. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Betriebsparameter der Vakuumdestillation Auswirkungen auf die Viskositätswerte der Wachsproben haben. In diesem Fall kommt es aufgrund der höheren Kopftemperatur der Vakuumdestillation zu einer Erhöhung der Viskosität der Probe. Überraschenderweise zeigt die Probe KDBL 210°C bei der Versuchsreihe mit 160°C höheren Schubspannungswerten bei der Versuchsreihe von 130°C und gleicher Scherrate. Jedoch ist die Steigung der Versuchsreihe bei 160°C niedriger als bei der Versuchsreihe mit 130°C. Dies lässt trotzdem auf einen niedrigeren Viskositätswert bei 160°C schließen. Abbildung 5-12 bestätigt diese Schlussfolgerung.

5.1.1 Vergleich der unterschiedlichen Wachsproben

In Abbildung 5-13 ist gut zu erkennen, dass alle dynamischen Viskositäten mit steigender Schergeschwindigkeit auch steigen. Somit haben alle Wachsproben einen dilatanten Charakter. Die Kurvenverläufe der Messungen, welche bei 100°C stattgefunden haben lassen die Vermutung zu, dass sich die Messwerte bei höheren Schergeschwindigkeiten einem konstanten und somit einem linearen Viskositätsverhalten annähern. Diese Beobachtung kann bei den Proben KBBL und KBLC erahnt werden (siehe Abbildung 5-5 und Abbildung 5-7). Zusätzlich bestätigt sich diese Annahme durch Abbildung 5-13 bis Abbildung 5-17, da sich die Kurven tendenziell einem konstantem Viskositätswert annähern. Bei höheren Probertemperaturen ist dies in diesem Scherbereich nicht beobachtet worden.

In Abbildung 5-13 erkennt man nur geringe Viskositätsunterschiede aufgrund der Katalysatorwahl. Die Kopftemperatur der Vakuumdestillation beeinflusst das Viskositätsverhalten entscheidend. Die Probe KDBL 160°C weist im Vergleich zu Probe KDBL 210°C immer geringere Viskositätswerte auf. Beachtet man nun die Probe KDBL 210°C in Abbildung 5-13 nicht, so erkennt man, dass mit Katalysator D tendenziell niedrigere Viskositätswerte erreicht werden als mit den anderen beiden Katalysatoren A und B. Beide Proben von Katalysator A und B weisen ähnliche Werte auf. Bei den Viskositätsuntersuchungen bei 100°C ist ein starker Unterschied von den Proben A und B zu D zu erkennen. Aus der Abbildung geht auch hervor, dass je höher die Temperatur der Wachsproben ist desto ähnlicher wird das Viskositätsverhalten aller Proben.

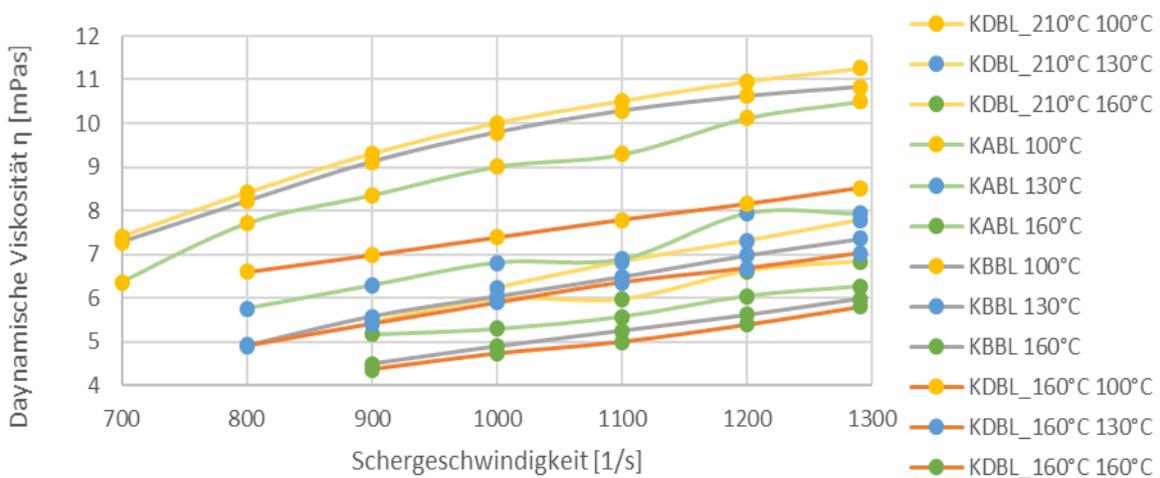


Abbildung 5-13 Vergleich Basislast-Versuche

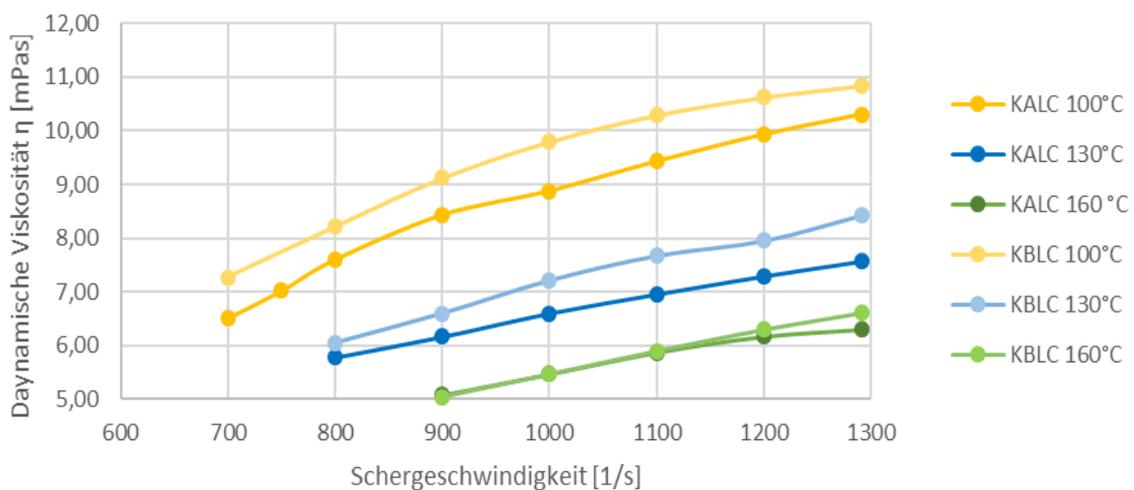


Abbildung 5-14 Vergleich Lastwechsel-Versuche

In Abbildung 5-14 sind alle Lastwechsel-Proben gegenübergestellt. In dieser Abbildung ist zu beobachten, dass die Probe KALC etwas niedrigere Viskositätswerte annimmt als die Probe KBLC. Bei der Messreihe, welche bei 160°C stattgefunden hat, besitzen beide Wachsproben sehr ähnliche Viskositätswerte. Die größte Viskositätsänderung liegt, wie auch schon bei den Basislast-Versuchen beobachtet, bei den Messreihen, die bei 100°C und bei 130°C stattgefunden haben. Der Viskositätsunterschied zwischen den Messreihen 130°C und 160°C ist wesentlich geringer.

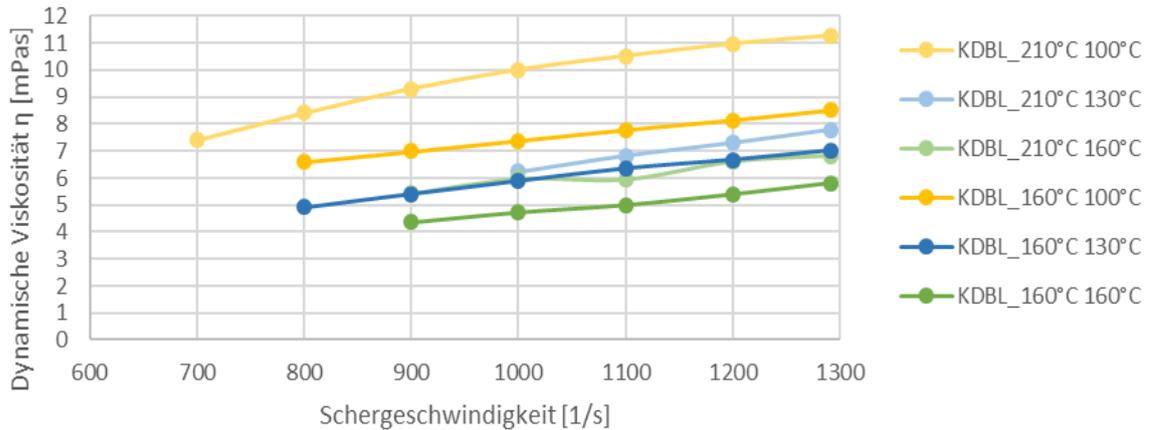


Abbildung 5-15 Viskositätsvergleich von KDBL 160°C und KDBL 210°C

In Abbildung 5-15 sind die Auswirkungen auf die Viskositätswerte durch zwei unterschiedliche Kopftemperaturen bei der Vakuumdestillation dargestellt. Man erkennt, dass durch die erhöhte Kopftemperatur die Viskosität zunimmt. Am stärksten wirkt sich die Viskositätszunahme bei niedrigeren Wachsstemperaturen aus. Aufgrund der veränderten Moleküllängenverteilung der beiden Proben, (siehe Abbildung 7-1) ist dies bereits vor der Messung erwartet worden. Es wurde angenommen, dass die Probe KDBL 210°C höhere Viskositätswerte annimmt als die Probe KDBL 160°C, da sich in der Probe KDBL 210°C ein höherer Anteil an langkettigen Moleküle befinden. Dadurch ist die innere Reibung beim Fließen des Waxes höher. Somit steigt die Viskosität der Probe KDBL 210°. Diese Schlussfolgerung wurde durch die Messungen bestätigt.

Die Viskosität ändert sich durch die höhere Kopftemperatur bei der Vakuumdestillation bei einer Wachsprobentemperatur von 100°C im Durchschnitt um 25%, bei einer Temperatur von 130°C um 19% und bei 160°C um 18%. Diese beobachtete Veränderung der Viskosität ist über die Schergeschwindigkeiten relativ konstant. Somit hat sich durch eine Erhöhung der Kopftemperatur bei der Vakuumdestillation die Viskosität im Gesamtmittel um 21% erhöht. Die Viskositätsniedrigung durch eine höhere Temperatur hat sich bei einer Temperaturerhöhung von 100°C auf 130° im Mittel um 20%, bei einer Erhöhung von 130°C auf 160°C um 19% bei der Probe KDBL 160°C auswirkt. Bei der Probe KDBL 210°C hat sich der Viskositätswert bei der Erhöhung von 100°C auf 130°C um 26% und bei der

Temperaturerhöhung von 130°C auf 160°C im Mittel um 20% verringert. Dies bedeutet eine Gesamtverringerng der Viskosität der KDBL 160°C um 39% sowie der KDBL 210°C um 46%.

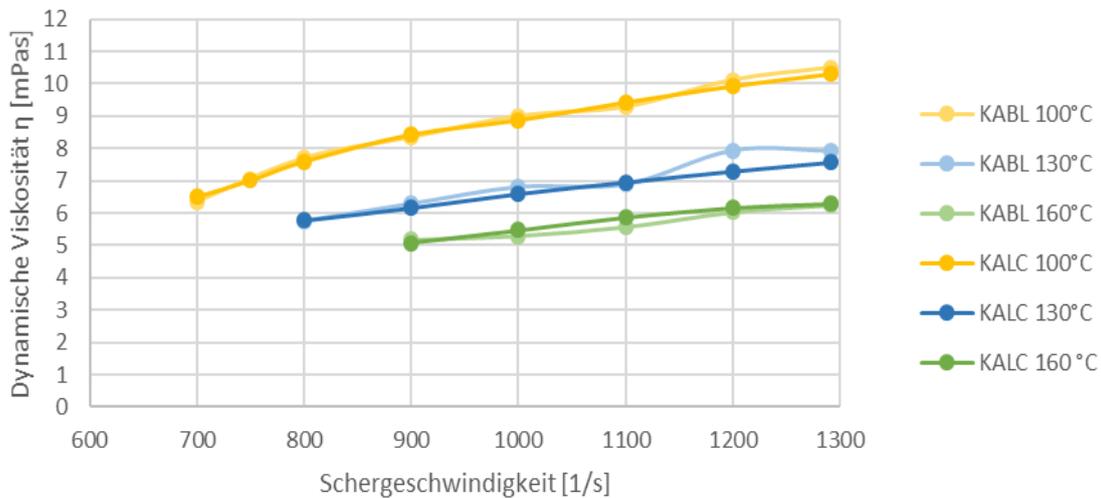


Abbildung 5-16 Viskositätsvergleich von KABL und KALC

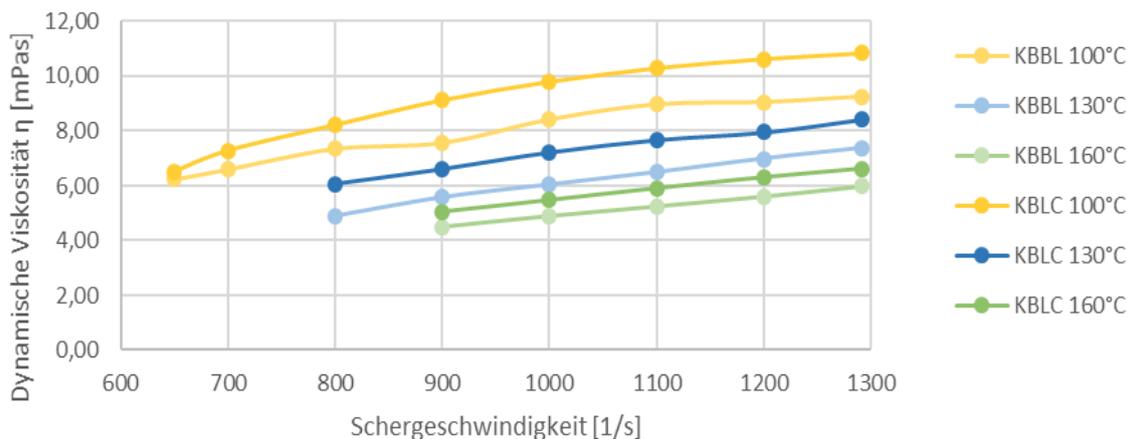


Abbildung 5-17 Viskositätsvergleich von KBBL und KBLC

Ein Unterschied der Viskositätseigenschaften zwischen den beiden Betriebsbedingungen Basislast und Lastwechsel bei den Proben KALC und KABL ist nicht ersichtlich (siehe Abbildung 5-16). Dies kann an der ähnlichen Molekülkettenverteilung der beiden Proben liegen. Mit steigender Schergeschwindigkeit steigen auch die Viskositätswerte. Somit wird bei den Proben KABL und KALC auf ein dilatantes Fluidverhalten rückgeschlossen. Außerdem ist die Temperaturabhängigkeit der Viskosität in Abbildung 5-16 ersichtlich.

Mit steigender Temperatur sinken die Viskositätswerte der Proben KABL und KALC. Der Viskositätsunterschied zwischen den Messungen bei 100°C und 130°C ist am stärksten ausgeprägt. Bei diesen Messungen liegt der Viskositätsunterschied zur jeweiligen Schergeschwindigkeit bei rund 26%. Der Viskositätsunterschied bei den Messungen von 160°C

zu 130°C ist geringer und liegt bei rund 17% über den gemessenen Schergeschwindigkeitsbereich. Somit sind die Viskositätswerte bei einem Temperaturunterschied von 60°C um 43% verschieden. Dieses Messergebnis ist in Abbildung 5-16 dargestellt.

Bei den Proben KBBL und KBLC sind die Auswirkungen der unterschiedlichen Betriebsbedingungen (Lastwechsel und Basislast) auf deren Viskositätseigenschaften ersichtlich. Die Probe KBLC weist bei gleichen Temperatur immer höhere Viskositätswerte auf. Dies kann daran liegen, dass bei der Probe KBLC eine andere Molekülkettenverteilung aufweist als KBBL. Die Probe KBLC besitzt tendenziell längere Moleküle als die Probe KBBL.

Im Mittel ist der Viskositätswert der Probe KBLC um 14% höher als von der Probe KBBL. Es gibt lokale Schwankungen, bei denen der Viskositätsunterschied bei bestimmten Schergeschwindigkeiten um -4% bis +5% vom Mittelwert abweichen.

Bei KBBL verringert sich die Viskosität bei einer Probenerwärmung von 100 auf 130°C um 26% und bei einer weiteren Erwärmung von 130°C auf 160°C verringert sich der Viskositätswert im Mittel um 19%. Somit kommt es zu einer Gesamtverringering der Viskosität im Mittel von 45%. Dies ist wiederum ähnlich wie bei den Proben KABL und KALC. Bei KBLC ist die Veränderung der Viskosität ähnlich ausgeprägt. Im Mittel verringert sich der Viskositätswert bei einer Erwärmung der Probe von 100°C auf 130°C um 25% und bei einer Erwärmung von 130°C auf 160°C verringert sich die Viskosität der Probe KBLC um weitere 22%. Somit verringert sich die Viskosität über diesen gesamten Temperaturbereich um 46%.

In Tabelle 5-1 sind alle ermittelten Viskositätswerte gemittelt dargestellt. Dadurch werden die Viskositätsbeschreibungen der Wachsproben in den jeweiligen Schergeschwindigkeitsbereichen auf ein Newton'sches Fluidverhalten vereinfacht. Dies ist keine exakte Darstellung, jedoch lässt sich mit dieser Darstellung eine Abschätzung der Viskositätswerte zu, wenn man von einem linearem Verhalten der Proben ausgeht. Diese Vereinfachung würde Auslegungsrechnungen und Strömungssimulationen mit diesen Wachsproben erheblich erleichtern, da in diesem Scherbereich die dynamische Viskosität als konstant angesehen werden kann.

Tabelle 5-1 Mittelung der Viskositätswerte

[mPas]	KABL	KALC	KBBL	KBLC	KDBL 160°C	KDBL 210°C	Schergeschwindigkeit [1/s]	
							min	max
$\eta_{100^\circ\text{C}}$	8,76	8,29	8,17	9,45	7,57*	9,70	700	1291
$\eta_{130^\circ\text{C}}$	7,32	6,50	6,22	7,32	6,05	7,46	800	1291
$\eta_{160^\circ\text{C}}$	5,87	5,65	5,24	5,87	5,06	6,16	900	1291

*Gebildeter Mittelwert im Schergeschwindigkeitsbereich von 800-1291 1/s

5.1.2 Zusammenfassung der Ergebnisse

Mit den Messergebnissen kann die Aussage getroffen werden, dass es bei einer Temperaturerhöhung um 30°C zu einer Viskositätsabnahme von ungefähr 17-25% kommt. Eine Erhöhung der Kopftemperatur um 50°C bei der Vakuumdestillation führt zu erhöhten Viskositäten im Größenbereich von 18-25%. Bei Temperaturen von ca. 100°C ist der Viskositätsunterschied anteilmäßig größer als bei Proben Temperaturen von 130°C oder 160°C. Die Wahl des Katalysators hat geringfügige Auswirkungen auf das Viskositätsverhalten. Proben des Katalysators D weisen kleinere Viskositätswerte als Proben der Katalysatoren A und B. Diese besitzen relativ ähnliche Viskositätswerte. Bei Katalysator A hat die Betriebsführung des SBCRs (BL oder LC) keine nennenswerte Auswirkung auf das Viskositätsverhalten. Alle FT-Wachsproben besitzen ein dilatantes und kein Bingham'sches Fluidverhalten. Die Verallgemeinerung, dass FT-Wachse newton'sches Fluidverhalten aufweisen [78] ist zwar möglich, jedoch sollte man sich bewusst sein, dass diese Annahme eine gewisse Ungenauigkeit impliziert. Die Viskosität aller Proben ist temperaturabhängig und nimmt bei höheren Temperaturen ab.

In Tabelle 5-2 sind Viskositätswerte von verschiedenen FT-Wachsherstellern angegeben. Man erkennt, dass die Viskositätswerte der sechs untersuchten FT-Wachsproben jenen der anderen Wachsprodukte der Hersteller ähneln. Die Viskositätsangaben von anderen FT-Datenblättern (siehe Tabelle 3-9) sind den Messergebnissen sehr ähnlich.

Tabelle 5-2 Viskositätsangaben von Wachsen verschiedener Hersteller

Name	η	Einheit	Analysemethode
Vestowax® SH 112 [79]	< 20 (120°C)	mPas	DIN 52 007/2
Vestowax® C 60 [80]	< 20 (120°C)	mPas	DIN 52 007/2
Shell GTL Sarawax SX 80 [81]	< 10 (120°C)	mPas	DIN 52 007/2
Sasolwax H1 [82]	6-10 (135°C)	mPas	Sasol Wax 011

5.2 Dichte

Von jeder Wachssorte wurden mindestens vier Wachsproben hergestellt und deren Dichte bestimmt. In Tabelle 5-3 sind die gemittelten Messerergebnisse und in Tabelle 7-2 alle erhobenen Werte dargestellt.

Tabelle 5-3 Dichtewerte

Probe	Wert	Einheit
KABL	0,90	g/cm ³
KALC	0,88	g/cm ³
KBBL	0,87	g/cm ³
KBLC	0,88	g/cm ³
KDBL 160°C	0,87	g/cm ³
KDBL 210°C	0,89	g/cm ³

Man erkennt in Tabelle 5-3, dass die Dichtewerte aller Wachsproben zwischen 0,87 und 0,90 g/cm³ liegen. Die einzelnen Proben unterscheiden sich dabei nur sehr geringfügig voneinander. In diesem Bereich lässt sich erkennen, dass die Wachsproben von Katalysator A tendenziell leicht höhere Dichtewerte besitzen als jene der Katalysatoren B und D. Ein Einfluss der Betriebsbedingungen im Reaktor (Basislast bzw. Lastwechsel) kann aufgrund der ermittelten Werte nicht festgestellt werden. Die Probe KABL besitzt im Vergleich zu Probe KALC einen leicht höheren Dichtewert. Die Probe KBBL weist eine niedrigere Dichte als die Probe KBLC auf. Die Wachsaufbereitung durch eine Vakuumdestillation erzeugt einen geringfügigen Dichteunterschied zwischen den Proben KDBL 160°C und KDBL 210°C. Eine Erhöhung des Dichtewerts wurde erwartet, da in der Probe KDBL 210°C anteilmäßig längere Moleküle enthalten sind und somit das durchschnittliche Molekulargewicht höher sein muss als bei der Probe KDBL 160°C. Dieser vermutete Effekt wirkt sich nur geringfügig auf die Dichtewerte aus. Die Werte der Dichtemessungen sind geringfügig niedriger, als Dichten von kommerziell erwerbbarer FT-Wachsen (siehe Tabelle 3-9). Der Unterschied liegt bei diesem Dichtevergleich zwischen 0 und 0,08 g/cm³. Somit sind die Dichten der sechs Wachsproben der Dichten kommerziell erwerbbarer FT-Wachse sehr ähnlich.

5.3 Flammpunkt

Bei der Probe KDBL 160°C wurde ein Flammpunkt von 169°C beobachtet und bei der Probe KDBL 210°C ist ein Flammpunkt von 177°C festgestellt worden. Aufgrund der um 50°C höheren Kopftemperatur bei der Vakuumdestillation kommt es zu einer Flammpunkterhöhung von 18°C.

Die gemessenen Flammpunkte sind höher als erwartet. Dies kann daran liegen, dass es bei den Flammpunktprüfungen zu einer unmerklichen Verbrennung der kürzesten Moleküle gekommen ist. Die Konzentration an Molekülen mit der kürzesten Kettenlänge könnte nicht ausgereicht haben, um eine erkennbare zündfähige Atmosphäre über der Wachsprobe zu bilden.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse der GC-Analyse (siehe Abbildung 7-1) besitzen die Proben KABL, KALC, KBBL und KDBL 160°C ähnlich lange kürzeste Molekülketten. Daher wird bei diesen drei Proben ein ähnlicher Flammpunkt wie bei KDBL 160°C vermutet. Die kürzesten Molekülketten der Proben KBLC, KDBL 160°C und KDBL 210°C haben eine Länge von 15, 17 und 20 C-Atomen. Die kürzesten Moleküle der Probe KBLC weisen eine längere Molekülkettenlänge auf als die kürzesten Moleküle der Probe KDBL 160°C und die kürzeste Molekülkettenlänge der Probe KDBL 210°C auf. Dadurch wird der Flammpunkt der Probe KBLC zwischen den beiden Proben KDBL 160°C und KDBL 210°C vermutet ($169^{\circ}\text{C} < T_{\text{FP_KBLC}} < 177^{\circ}\text{C}$).

Aufgrund der Ergebnisse der Heißfiltration der Wachsproben, ist von einer geringen Gefahr in Bezug auf die Bildung eines zündfähigen Gasgemisches über der Wachsprobe auszugehen. Diese Gefahr kann weiters minimiert werden, in dem die Wachsproben bei einer Heißfiltration keine Temperaturen über 160°C erreichen. Bei einer vermehrten Produktion und

Verarbeitung der Wachsorten KABL, KALC, KBBL und KBLC ist eine genauere Untersuchung zu empfehlen, da deren Flammpunkte nur abgeschätzt wurden.

Im Vergleich zu den Flammpunktsangaben in Tabelle 3-9 liegen die gemessenen und geschätzten Flammpunkte um mindestens 30°C niedriger. Ob sich daraus doch noch Sicherheitsbedenken ergeben, sollte je nach Anwendung speziell überprüft werden.

5.4 Säurezahl

In Tabelle 5-4 sind die Ergebnisse der Säurezahlbestimmung abgebildet. Man erkennt, dass die Säurezahlwerte aller Wachspben den Wert Null aufweisen. Das bedeutet, dass keine Säuregruppen in den Wachspben vorhanden sind. Außerdem kann geschlossen werden, dass keiner der drei verwendeten Katalysatoren einen erkennbaren Einfluss auf die Säurezahl besitzt. Diese Aussage gilt auch für unterschiedliche Betriebsbedingungen (BL und LC) im SBCR. Bei Veränderung der Kopftemperatur bei der Vakuumdestillation lässt sich ebenso keine Veränderung der Säurezahl erkennen.

Tabelle 5-4 ermittelte Säurezahl der Wachspben

KABL	KALC	KBBL	KBLC	KDBL 160°C	KDBL_210°C	Einheit
< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	mg _{KOH} /g _{Wachs}

In Tabelle 5-5 und Tabelle 3-9 sind die Herstellerangaben von verschiedenen FT-Wachssorten angegeben. Wenn man diese Werte mit den ermittelten Werten der sechs untersuchten Wachspben vergleicht, erkennt man, dass alle Wachssorten ähnliche Säurezahlen aufweisen. Daraus folgt, dass wegen des nichtmessbaren Säuregruppenanteils der Wachspben keine weiteren Aufreinigungsmaßnahmen notwendig sind.

Tabelle 5-5 Säurezahlangaben von Wachsen verschiedener Herstellern

Name	Wert	Einheit	Analysemethode
Vestowax® SH 112 [79]	<1	mg _{KOH} /g	DGF M-IV 2
Vestowax® C 60 [80]	<26-34	mg _{KOH} /g	DGF M-IV 2
Shell GTL Sarawax SX 80 [81]	< 1	mg _{KOH} /g	DGF M-IV 2
Sasolwax H1 [82]	<0,1	mg _{KOH} /g	ASTM D 1386/7

5.5 Nadelpenetration

Die arithmetische Mittelung der Messerwerte der Proben KDBL 160°C und KDBL 210°C ergeben Werte von 129 dmm und 32 dmm. In Tabelle 7-4 sind alle Messwerte angegeben. Die Messschwankung beträgt bei KDBL 160°C 16 dmm und bei KDBL 210°C 4 dmm. Bezogen auf den Mittelwert der Nadeleindringtiefe ergibt dies einer Schwankungsbreite der Messergebnisse von 12 %. Somit ist bei beiden Proben die Messgenauigkeit gleich groß. Um

eine genauere Aussage über die Nadeleindringtiefe zu erhalten wären weitere Penetrationsversuche durchzuführen.

Man erkennt trotz der geringen Versuchsanzahl, starke Unterschiede zwischen den PEN-Werten (Penetrationswerte) der beiden Proben. Durch die Erhöhung der Kopftemperatur bei der Vakuumdestillation wird die Nadeleindringtiefe um 75% verringert.

Wenn ähnliche PEN-Werte, wie die meisten am Marktverfügbaren FT-Wachse (PEN-Wert < 12 dmm), mit dem KDBL Wachs erreicht werden sollen, müsste nach den derzeitigen Erkenntnissen die Kopftemperatur bei der Vakuumdestillation bei der Aufreinigung der Probe KDBL erhöht werden.

Mit einer Erhöhung der Kopftemperatur wird die Ausbeute an Wachs reduziert und die Qualität des abgeschiedenen Diesels in der Kopffraktion sinkt. Eine Rektifikationskolonne ist eine überlegenswerte Option.

Bei einer hohen Kopftemperatur ($T_{\text{Kopf}} < 210^{\circ}\text{C}$) wird im Sumpf das qualitativ hochwertigere Wachs gewonnen und am Kopfende eine hochwertige Dieselfraktion. In der mittleren Stufe wird ein Produkt abgezogen, für welches noch eine Verwendung gesucht werden muss. Die einfachste aber wohl am wenigstens Gewinn bringende Nutzung dieser Fraktion wäre eine thermische Verwertung. Eine andere Möglichkeit wäre es, diese mittlere Fraktion einem FCC-Prozess zuzuführen, um daraus kurzkettigere Kohlenwasserstoffe herzustellen [12].

In Tabelle 5-6 und in Tabelle 3-9 sind Penetrationswerte von verschiedenen handelsüblichen FT-Wachsen dargestellt. Es zeigt sich der Tabelle 5-6 Zusammenhang, dass mit niedrigerem Penetrationswert in der Regel der Tropf- als auch der Erstarrungspunkt zunimmt. Die Probe KDBL 210°C besitzt einen Penetrationswert besitzt, der ausschließlich für die Kerzenverarbeitung ausreicht.

Tabelle 5-6 Penetrationswerte verschiedener FT-Wachsdatenblätter

Name	Wert [dmm]	Analysemethode	Wert [$^{\circ}\text{C}$]	Anaylsemethode	Anmerkung
Vestowax® SH 112 [79]	1	DIN 52 007/2	112 - 120	DGF M-III 3	Tropfpunkt
Vestowax® C 60 [80]	3 - 5	DGF M _ III 9b	100 - 105	DGF M-III 3	Tropfpunkt
Shell GTL Sarawax SX 80 [81]	3 - 6	DGF M _ III 9b	81 - 86	DGF M-III 4a	Erstarrungspunkt
Sasolwax H1 [82]	1	Sasol Wax 011	96 - 100	ASTM D 938	Erstarrungspunkt

Aus diesen Überlegungen und Ergebnissen folgt, dass die Proben mit dem Katalysator D nach den derzeitigen Aufreinigungsschritten höhere PEN-Werte besitzen, als die am Markt erhältliche FT-Wachse. Niedrigere PEN-Werte können möglicherweise mit einer Erhöhung der Kopftemperatur bei der Vakuumdestillation erreicht werden. Weitere Destillationen bei höheren Kopftemperaturen sind somit zu empfehlen. Wenn aus diesen Versuchen Wachse,

welche die geforderten Spezifikationen erfüllen, produziert werden können, wäre eine zweistufige Destillation der Probe KDBL denkbar. Dadurch entstehen zwei Produkte (Diesel und Wachs), welche den Marktanforderungen entsprechen und ein weiteres Produkt, für das eine ökonomisch sinnvolle Anwendung noch gefunden werden muss.

5.6 Erstarrungs- und Schmelzverhalten

In Tabelle 5-7 sind die Cloudpointergebnisse der Foto- und der Kofler-Mikroskopanalyse sowie die obere Schmelzbereichbestimmung der Optimelt und STA-Analyse dargestellt.

Tabelle 5-7 Messergebnisse von Cloudpoint und Schmelzpunkt

Bestimmung	Analysegerät	KABL	KALC	KBBL	KBLC	KDBL 160°C	KDBL210°C	Einheit
Oberer Schmelzbereich	STA					85	92	°C
Oberer Schmelzbereich	Optimelt	89	91	86	84	91	90	°C
Cloudpoint	Koflermikroskop	82	87	89	87	105*	107*	°C
Cloudpoint	Fotoanalyse	80	78	71	77	85**	84**	°C
* Proben wurde auf 110°C erwärmt								
** Sichtung von Kristallwolken bis 107°C und 115°C Probenerwärmung								

5.6.1 Cloudpoint

Die Fotos wurden ausgewertet und die Ergebnisse in Tabelle 5-7 angegeben. Von Abbildung 5-18 bis Abbildung 5-23 ist die Cloudbildung aller sechs Proben dargestellt. Zu beachten ist, dass bei den beiden KDBL Proben beobachtet wurde, dass die Proben bei einer Temperatur von 110°C optisch klar waren, jedoch bildeten sich beim anschließenden abkühlen ab 107°C Kristallwolken (siehe Abbildung 5-24). Bei Probe KDBL 210°C war dieser Effekt stärker zu erkennen als bei Probe KDBL 160°C. Bei den anderen Proben wurde dieser Effekt nicht beobachtet. Bei einer Erwärmung der Proben KDBL 160°C und KDBL 210°C über 115°C konnte dieser Effekt bei der Erstarrung nicht mehr beobachtet werden. Die beobachtete Erstarrung ähnelte jenen der anderen vier Proben. Eine Erklärung des Effekts, dass dieser ausschließlich bei den beiden KDBL Proben beobachtet wurde, konnte im Zuge dieser Arbeit nicht gefunden werden.

Durch eine leichte Adaption des Versuchsaufbaus kann neben dem Cloudpoint auch die Abkühlkurve mitaufgezeichnet werden. Durch definierte Zeitpunkte der Temperaturmessung und das gleichzeitige Notieren der Proben temperatur kann auf die Abkühlgeschwindigkeit der Probe pro Zeitintervall rückgeschlossen werden. Bei einer Verlangsamung der Abkühlgeschwindigkeit kann auf einen Kristallisationsvorgang innerhalb der Probe geschlossen werden, da dieser Vorgang exotherm ist und wiederum die Abkühlgeschwindigkeit der Probe beeinflusst [83]. Zu empfehlen wäre jedoch, dass das Probengefäß von einer Gasatmosphäre umgeben ist, da diese eine geringere Wärmekapazität besitzt als Silikonöl. Der Wärmeeintrag der Umgebung auf die abkühlende Probe wäre

geringer. Aus diesem Grund müsste dieser Effekt besser zur Geltung kommen und eine genauere Auswertung wäre möglich. Dieser zusätzliche Aufbau orientiert sich an der Norm DIN 51532 [84], jedoch ist gleichzeitig eine Sichtprüfung wie bei der Cloudpointbestimmung zu empfehlen. Durch die Kombination der beiden Messprinzipien, sind bei einer Messung zwei Ergebnisse für das Kristallisationsverhalten möglich.

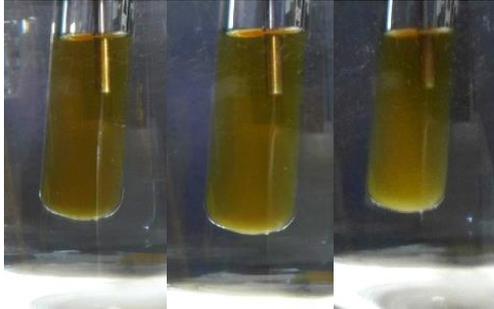


Abbildung 5-21 Cloudpoint KBBL v. li. n. re.:
73°C, 72°C, 71°C



Abbildung 5-20 Cloudpoint KBLC v. li. n. re.:
78°C, 77°C, 76°C

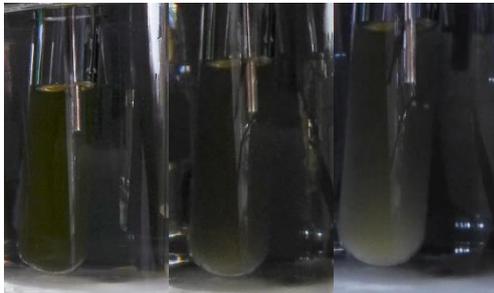


Abbildung 5-19 Cloudpoint KABL v. li. n. re.:
80°C, 79°C, 77°C

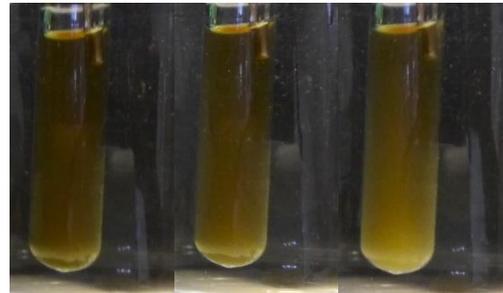


Abbildung 5-18 Cloudpoint KALC v. li. n. re.:
79°C, 78°C, 77°C

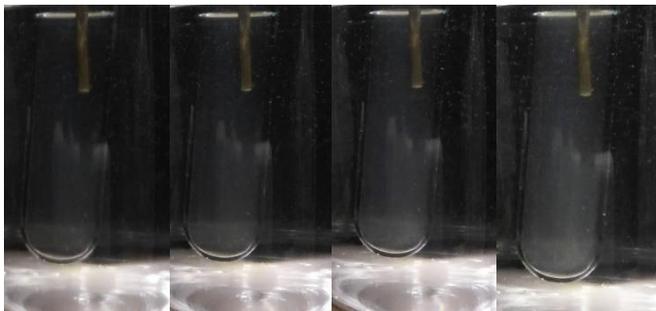


Abbildung 5-22 Cloudpoint KDBL 160°C v. li. n. re.:
89°C, 87°C, 85°C, 83°C

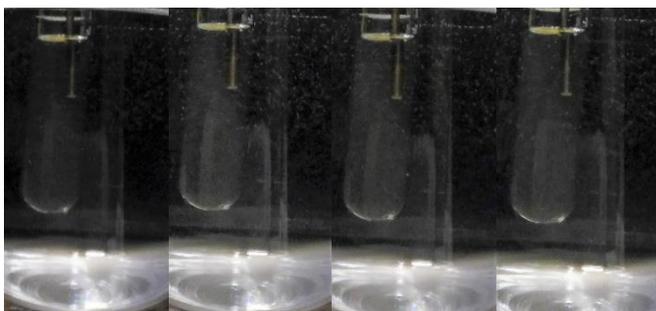


Abbildung 5-23 Cloudpoint KDBL 210°C v. li. n. re.:
86°C, 85°C, 84°C, 82°C



Abbildung 5-24 Wolkeneffekt
KDBL210°C Foto bei 104°C

5.6.2 Cloudpoint-Bestimmung mit Kofler-Mikroskop

Alle sechs Proben wurden mittels Kofler-Mikroskop untersucht und die oberen Schmelzbereiche mindestens doppelt bestimmt. Bei Messergebnissen, die über 3°C voneinander abwichen, wurde eine Mehrfachbestimmung durchgeführt. Bei allen Wachsproben konnten nadelförmige Wachskristalle beobachtet werden. Alle Temperaturwerte, die durch die Kofler-Mikroskopie erhoben wurden, waren höher als jene Messwerte, die mit Hilfe der fotografischen Cloudpoint-Bestimmung gemessen wurden. Dies liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit an der besseren Vergrößerung der Proben durch das Mikroskop.

Bei den Proben KDBL 160°C und 210°C konnte wiederum der „Wolkeneffekt“ festgestellt werden, welcher bei der fotografischen Cloudpoint-Bestimmung beobachtet wurde. Auch bei der Kofler-Mikroskop-Untersuchung liegt dieser „Wolkeneffekt“ im selben Temperaturbereich. Somit kommt es zu einer Kristallisation bei etwa 106°C, wenn die Probe bis 110°C erwärmt wird. Es wird davon ausgegangen, dass bis 110°C sich noch ein stabiler Kristallisationskeim in der Schmelze befindet. Die beiden KDBL Proben weisen das gleiche Kristallisationsverhalten auf.

Bei den Proben KABL sind im Mittel unter 87°C keine Kristalle im Kofler-Mikroskop erkennbar. Die Messergebnisbreite beträgt 4°C und wurde daher dreifach bestimmt. Bei der Probe KALC liegt die Messbreite bei 2°C. Dennoch wurde bei einem Versuch die Probe auf 88°C und beim zweiten Versuch auf 93°C erhitzt. Die ersten Kristalle wurden bei 87°C beobachtet.

Bei der Probe KBBL wurde zweimal die selbe Temperatur gemessen, bei der es zu einer Kristallbildung gekommen ist. Diese liegt bei 89°C. Bei KBLC wurden durch eine Doppelbestimmung Erstarrungstemperaturen von 86°C gemessen, wobei die Proben bis 94°C erhitzt wurden.

Unterschiedliche Betriebsbedingungen im SBCR (BL bzw. LC) wirkten sich nicht erkennbar auf das Erstarrungsverhalten der Proben aus. Ebenso wirkt sich eine Veränderung der Kopftemperatur bei der Vakuumdestillation nicht auf das Erstarrungsverhalten der Proben aus. Diese Beobachtungen bekräftigen die Ergebnisse der fotografischen Cloudpoint-Bestimmung. Das Erstarrungsverhalten hängt nur von der Wahl des Katalysators bzw. von der Kohlenstoffverteilung der einzelnen Proben ab.

5.6.3 Oberer Schmelzbereich

Alle durch das Gerät Optimelt gemessenen oberen Schmelzbereich der sechs Proben liegen über den der gemessenen Kristallisationspunkte der Fotoanalyse. Im Mittel beträgt der Unterschied bei jeder Probe 9°C. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-7 dargestellt.

Die Ergebnisse der Cloudpoint-Bestimmung und der Kofler-Mikroskopie sind niedriger als der durch das Gerät Optimelt bestimmte obere Schmelzbereich. Dies liegt daran, dass für eine Kristallisation die Probe als unterkühlte Schmelze vorliegen muss. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass es zu einer stabilen Wachstumskeimbildung kommt und in weiterer Folge ein Kristallwachstum stattfinden kann [83].

Es wurde gezeigt, dass die Wachsproben mit den Katalysatoren A, B und D bei unterschiedliche obere Schmelzbereiche besitzen und im gebildeten Mittel bei 90°C, 85°C und 90°C liegen. Eine Auswirkung auf eine vollständige Schmelze aufgrund unterschiedlicher Betriebsbedingungen (BL bzw. LC) ist nicht zu erkennen. Daraus folgt, dass unterschiedliche Kopftemperaturen bei der Vakuumdestillation keinen signifikanten Einfluss auf die Temperatur der vollständigen Schmelze der Wachsproben aufweisen, sondern sich die Wahl des Katalysators auf den oberen Schmelzbereich der Wachsprobe auswirkt.

5.6.4 Simultane thermische Analyse (STA)

In Abbildung 5-25 ist das Ergebnis der STA der Probe KDBL 160°C zu sehen und in Abbildung 5-26 das STA-Ergebnis der Probe KDBL 210°C. Die rotbraunen (gepunktet) Graphen zeigen die Temperaturänderungsrate an. Bei beiden Proben ist eine konstante Temperaturänderung ab einer Temperatur von -82°C gegeben. Ab dieser Temperatur kann die DSC-Messung (blau gestrichelt) ausgewertet werden. Diese Kurve wurde im zweiten Zyklus aufgezeichnet. Anhand dieser Kurve lassen sich Kristallisationsbereiche (exotherm) und Schmelzbereiche (endotherm) feststellen. Für eine anschaulichere Darstellung wurden die Basislinien (grau) in die Diagramme eingetragen. Die grünen Graphen zeigen die Gewichtsänderung der Probe an.

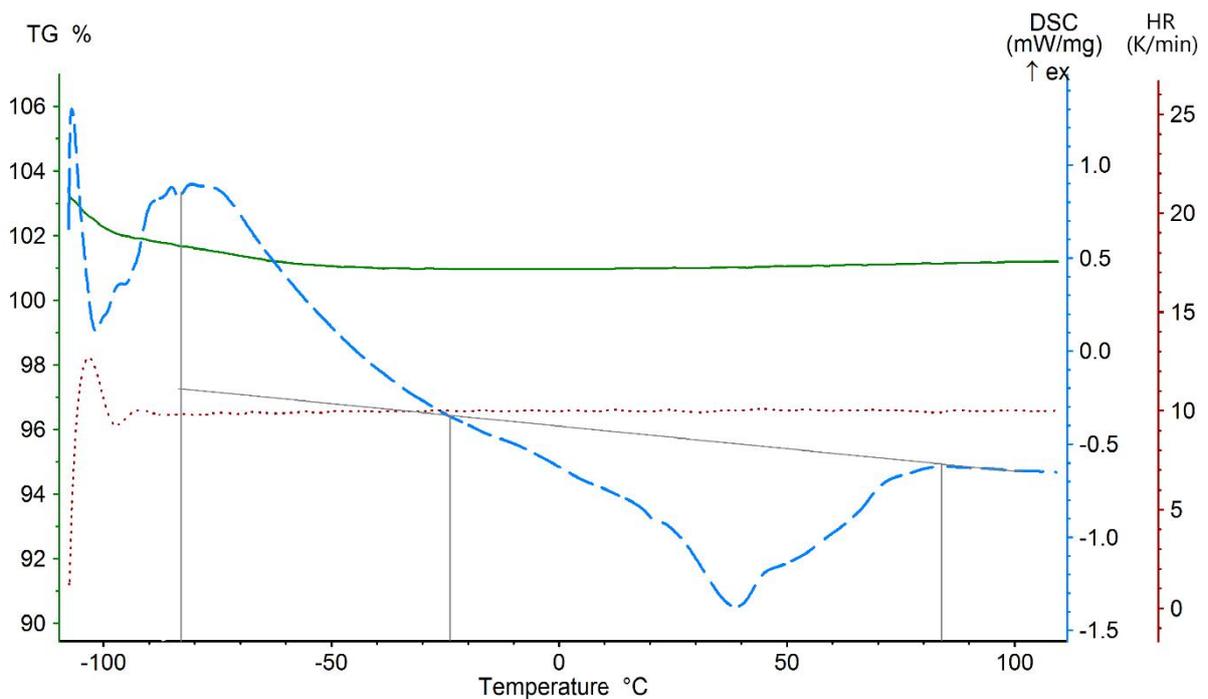
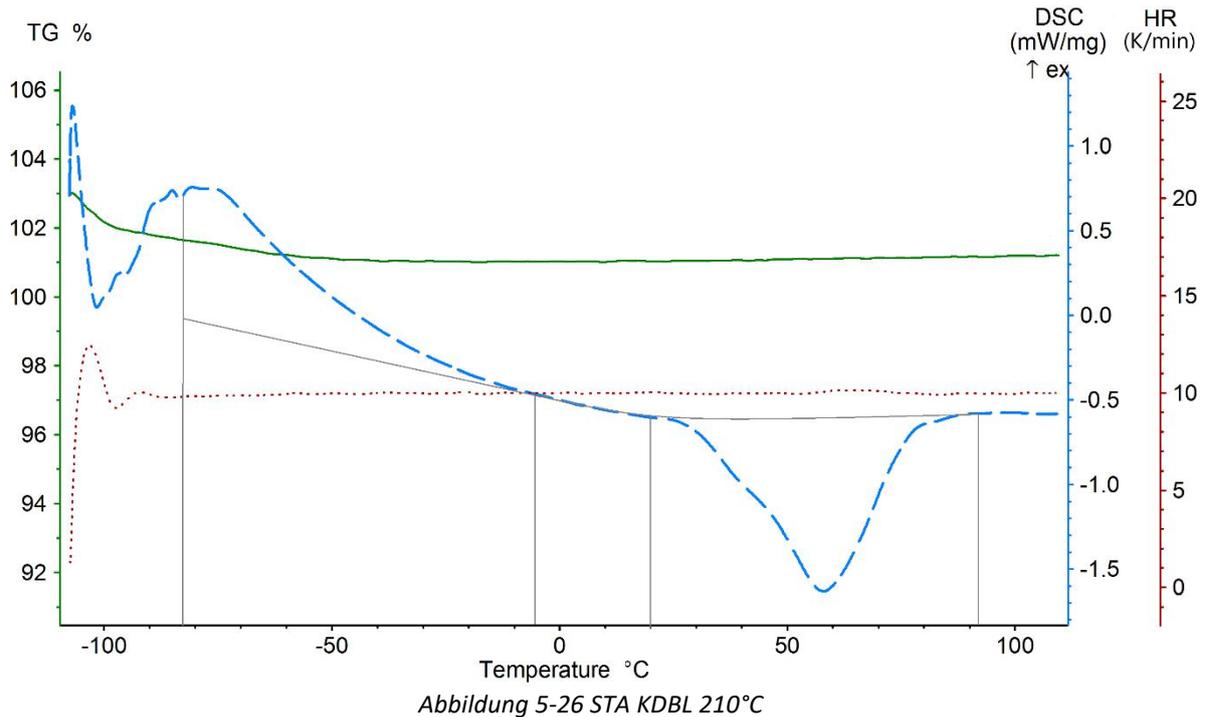


Abbildung 5-25 STA KDBL 160°C

Bei der Probe KDBL 160°C sind bis 110°C keine flüchtigen Bestandteile gefunden worden. Grund der geringen Abweichung von 1% liegt darin begründet, dass zwischen der Massenbestimmung und des Temperaturverhaltens einige Zeit vergangen ist. In diesem Zeitraum ist es zu geringen Kondensationsvorgänge im Probentiegel gekommen (Deckel des Probengefäßes hatte ein Loch). Der Schmelzbereich liegt zwischen -14 und 84°C und besitzt eine Breite von 100°C. Der Kristallisationsbereich startet bei mindestens -82°C und endet bei -14°C. Somit geht bei der Probe KDBL 160°C der Kristallisationsbereich in den Schmelzbereich fließend über.



Bei der Probe KDBL 210°C sind ebenfalls bis 110°C keine flüchtigen Bestandteile gefunden worden. Die vorliegende Unschärfe der TG ist, wie bei Probe KDBL 160°C, aufgrund von Kondensationsvorgängen zwischen der Massenbestimmung und des Temperaturverhaltens zurückzuführen. Der Schmelzbereich liegt zwischen 20 und 92°C und besitzt eine Breite von 72°C. Somit liegt bei der Probe KDBL 210°C der Schmelzbereich bei höheren Temperaturen und ist kleiner als jener der Probe KDBL 160°C. Der Kristallisationsbereich von KDBL 210°C startet bei mindestens -82°C und endet bei -5°C. Somit geht bei der Probe KDBL 210°C der Kristallisationsbereich in den Schmelzbereich nicht fließend ineinander über.

Dieses Ergebnis führt zum Schluss, dass eine Erhöhung der Kopftemperatur der Vakuumdestillation den Schmelzbereich der Wachsprobe erhöht und die Breite des Schmelzbereichs verringert. Bei den ersten Probenpräparationen zur Dichtebestimmung wurde der Effekt, dass Proben bei Raumtemperatur flüssige Bestandteile beinhalten, beobachtet, da beim Formen der Wachsproben, flüssige Rückstände auf der Arbeitsfläche beobachtet wurden (Siehe Kapitel 4.3.4). Dies ist eine Beobachtung, die das Ergebnis der STA bestätigt.

5.6.5 Zusammenfassung der Untersuchungen über das Erstarrungs- und Schmelzverhalten

Durch die Mikroskopie wurde der ähnliche kristallwolkenbildende Effekt erfasst, welcher ebenso bei der Fotoanalyse beobachtet wurde. Mit der STA kann ein breiter Kristallisations- und Schmelzbereich der KDBL Proben festgestellt werden. Jedoch wurde beobachtet, dass durch eine veränderte Kopftemperatur bei der Vakuumdestillation der Schmelzbereich erkennbar verschoben und verkleinert werden kann. Flüchtige Bestandteile wurden in den beiden KDBL-Proben nicht gemessen.

Für eine günstige und schnelle Analyse des oberen Schmelzbereichs der Wachsproben ist eine Analyse mittels Optimelts zu empfehlen. Eine STA-Analyse erfordert im Vergleich zum Optimelt einen höheren Zeit- und Kostenaufwand, jedoch können bei der STA mehrere Aussagen über die Proben getroffen werden.

Im Vergleich zu den FT-Wachsangaben in Tabelle 5-6 ist zu erkennen, dass die Schmelz- wie auch Erstarrungsbereiche der sechs Wachsproben sich im mittleren bis höheren Bereich befinden. Eine spezifische Beurteilung für bestimmte Anwendungen ist somit zu empfehlen, da die geforderten Schmelz- bzw. Erstarrungseigenschaften je nach Anwendung stark variieren können. Der Schmelzbereich kann verkleinert werden, wenn höher- oder niedermolekulare Kohlenwasserstoffe abgetrennt werden.

5.7 Aschegehalt

In Tabelle 5-8 sind die gesamten Messergebnisse der Aschegehaltsmessung zu sehen. Die Messgrenze betrug 0,01g. Alle Messergebnisse des Aschegehalts liegen unterhalb der festgesetzten Messgrenze. Somit ergeben sich ausschließlich „kleiner als“ Angaben. Die genauere Aussagekraft des Aschegehalts von Probe KDBL 160°C ist darin begründet, dass bei dieser Messung die Einwaage von KDBL 160°C im Vergleich zu den anderen fünf Wachsproben doppelt so groß war (circa 20g). KDBL 160°C wurde dreimal bestimmt. Bei den anderen Proben erfolgte eine Einfachbestimmung. Durch eine genauere Betrachtung der Abbildung 5-27 erkennt man, dass optisch keine Ascherückstände bei den Versuchsreihe KABL, KALC, KBBL, KBLC zu erkennen sind. Unmerklich feine Ascherückstände können jedoch nicht ausgeschlossen werden. Dennoch liegt die Vermutung nahe, dass der Aschegehalt sehr nahe beim Wert Null liegen muss. Bei den beiden KDBL Proben wurde das selbe Phänomen beobachtet. Somit besitzen alle Wachsproben vernachlässigbare Aschegehalte. Die Wahl des Katalysators, der Betriebsbedingungen oder der Kopftemperatur haben eine Auswirkung auf den Aschegehalt.

Tabelle 5-8 ermittelter Aschegehalt

KABL	KALC	KBBL	KBLC	KDBL 160°C	KDBL 210°C
<0,1%	<0,1%	<0,1%	<0,1%	<0,05%	<0,1%



Abbildung 5-27 linkes Bild: Keramikschalen mit den Proben KABL, KALC, KBLC und KBBL (von li. ob. im Uhrzeigersinn) rechtes Bild: Probengefäße nach Muffelofen (selbe Probenanordnung wie im linken Bild)

5.8 Prüfmethode für Naturkautschuk

5.8.1 Statisches Prüfverfahren

Tabelle 5-9 Ergebnisse der statischen Prüfung nach DIN 53509-1

Material	24h	48h	Klasse 24h	Klasse 48h
Referenz Mischung A	0	0	/	/
KDBL 160°C Mischung A	0	0	/	/
Referenz Mischung B	0	0	/	/
KDBL 160°C Mischung B	0-1	0-1	4B	4B

In Tabelle 5-9 sind die Ergebnisse des statischen Prüfverfahrens angegeben. Die Erklärung der Klassifizierung ist in Kapitel 4.9.3 angeführt. Man erkennt, dass durch eine Beimischung der Wachsprobe KDBL 160°C bei Mischung A die Neigung zur Rissbildung unverändert ist. Ein Einsatz von Mischung A bei Kautschukmischungen für technischen Produkte ist möglich, da die Ergebnisse qualitativ hoch sind. Bei Mischung B trägt die Beimischung von Probe KDBL 160°C zu einer im Vergleich zur Referenzmischung leicht höheren Rissbildungsneigung bei. Mit geringen Anpassungen der Probe KDBL 160°C ist ein Einsatz bei der zweiten Kautschukrezeptur für technische Produkte somit genauso vorstellbar.

5.8.2 Dynamisches Prüfverfahren

Tabelle 5-10 Ergebnisse der dynamischen Prüfung nach ISO 1431-1

Material	2h	6h	24h	48h	72h	96h
Referenz Mischung A	0	0	1	1 bis 2	1 bis 2	2
KDBL 160°C Mischung A	0	0	1	1 bis 2	1 bis 2	2
Referenz Mischung B	0	0	1 bis 2	1 bis 2	2	2
KDBL 160°C Mischung B	0	0	1 bis 2	1 bis 2	2	2 bis 3

In Tabelle 5-10 sind die Ergebnisse des dynamischen Prüfverfahrens dargestellt. Die Erklärung der Klassifizierung ist in Kapitel 4.9.6 angeführt. Bei Mischung A eignet sich die Probe KDBL 160°C als Einsatzstoff, da die Rissbildungsneigung des Prüfkörpers durch Zugabe von KDBL 160°C konstant bleibt. Bei der Gummirezeptur B für technische Produkte ist zu erkennen, dass bei einer geringen Anpassung der Eigenschaften der Probe KDBL 160°C gleiche Qualitäten wie mit einer Referenzprobe erreicht werden können. Somit ist ein Einsatz von KDBL 160°C bei der Mischung B für technische Produkte bei einer geringen Anpassung der Eigenschaften denkbar. Durch die beiden Naturkautschukprüfungen ist ein möglicher Einsatz der Probe KDBL 160°C somit bei ausgewählten Gummirezepturen möglich.

Es ist bei der Naturkautschukverarbeitung üblich, das Wachs in granularer Form zu lagern und zu transportieren. Der Schmelzbereich von KDBL 160°C (siehe Kapitel 5.7.4) liegt zwischen -14 und +88°C. Dieser Schmelzbereich führt dazu, dass es zu einem Zusammenschmelzen des Granulats bei üblichen Lagerungsbedingungen kommen würde.

5.9 Prüfmethode für Kerzenwachs

Der Rußindex wurde bei den Brenntests nicht überschritten und ist somit kleiner als 1. Die beiden FT-Wachsproben kommen somit für Kerzen, welche in Innenräumen verwendet werden, in Frage. Während der Überprüfung des Rußindex wurden weitere positive Wachseigenschaften beobachtet.

Bei beiden Versuchskerzen wurde ein Docht mit gleicher Stärke gewählt. Während der Rußindexmessung war das Brennverhalten der Kerzen konstant. Dies ist ein Indiz dafür, dass sowohl der Transport des Wachses im Docht als auch die Verbrennung gleichmäßig verlaufen. Weiters wurde beobachtet, dass der Brennteller der Testkerze aus Probe KDBL 210°C einen kleineren Brennteller aufwies als jene Kerze aus Probe KDBL 160°C. Als Brennteller bezeichnet man jenen Bereich bei einer brennenden Kerze, welche mit flüssigen Wachs gefüllt ist. Dieser ist durch die Wahl des Dochtes und des Wachses bestimmt. Bei der Probe KDBL 210°C ergibt sich ein kleinerer Brennteller, da dieser einen höheren unteren Schmelzbereichspunkt besitzt als die Probe KDBL 160°C.

Das nicht hydrierte FT-Wachs, welches zur Kerzenherstellung bereitgestellt wurde, weist eine leicht gelbliche Eigenfärbung auf. Die Eigenfärbung des FT-Wachses ist kein Grund, um dieses Wachs für die Kerzenherstellung nicht zu verwenden, da dieses sich hervorragend einfärben lässt (siehe Abbildung 4-16). Die beiden KDBL Proben erfüllen die Anforderungen des Färbe- und Brennverhaltens. Der leichte Eigengeruch der FT-Wachse kann mittels Duftstoffen oder Hydrierung neutralisiert werden. Eine mögliche Anwendung als Duftkerze wäre jedoch eine weitere Option.

Die Versuchskerze, welche aus dem FT-Wachs KDBL 160°C hergestellt wurde, besitzt eine leicht ‚schmierige‘ Oberfläche und sollte deshalb nicht als freistehende Kerze verwendet werden. Für die Wachsprobe KDBL 210°C gilt diese Einschränkung nicht.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Durch die Recherche konnte eine Vielzahl an möglichen FT-Wachsanwendungen erhoben werden. Prinzipiell werden FT-Wachse bei der Naturkautschuk-, der Lack-, der Druckfarben-, der Bitumen-, der Asphalt-, der Schmelzkleber-, der PVC- und der Sprengstoffverarbeitung als Additiveinsatz eingesetzt. Darüber hinaus werden FT-Wachse als Zusätze in Schuhcremen, als Gusswachs, als Kerzen, in Textilien und als Additive bei Verpackungsmaterialien, Streichhölzern, Pharmazie-, Kosmetik- und bei Lebensmittelprodukten beigegeben. Die derzeit am Markt befindlichen FT-Wachse sind fossilen Ursprungs.

Aus der Recherche haben sich einige bedeutende Wachseigenschaften für eine weitreichende Charakterisierung ergeben. Aus diesem Grund wurden der Aschegehalt, die Säurezahl, der Flammpunkt, die Dichte, die Nadeleindringtiefe sowie, das Viskositäts-, Erstarrungs- und Schmelzverhalten bei den FT-Wachspben untersucht.

Die Aschegehalte, die Dichten und die Viskositäten sind annähernd gleich zu kommerziell erwerbbaeren FT-Wachsen, die Säurezahl ist ebenfalls gleich bzw. niedriger. Durch den gemessenen Flammpunkt bei den beiden KDBL Proben ist ein sicheres Arbeiten unter 160°C gewährleistet. Die gemessenen PEN-Werte sind höher als jene PEN-Werte handelsüblicher FT-Wachse. Die gewonnenen Erkenntnisse über Eigenschaften der sechs Wachspben sind in Tabelle 6-1 zusammengefasst dargestellt.

Tabelle 6-1 Darstellung aller Messergebnisse

Stoffdaten	KABL	KALC	KBBL	KBLC	KDBL 160°C	KDBL 210°C	Einheit
Dichte	0,90	0,88	0,87	0,88	0,87	0,89	g/cm ³
Viskosität (100°C) **	8,76	8,29	8,17	9,45	6,49	9,7	mPas
Viskosität (130°C) **	6,93	6,5	6,22	7,32	6,07	7,46	mPas
Viskosität (160°C) **	5,67	5,65	5,98	5,87	5,06	6,16	mPas
Säurezahl	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	mgKOH/gWachs
Aschegehalt	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%	< 0,05%	< 0,1%	gAsche/gWachs
Flammpunkt	~169*	~169*	~169*	169 - 177*	169	177	°C
Oberer Schmelzbereich STA					85	92	°C
Oberer Schmelzbereich Optimelt	89	91	86	84	91	90	°C
Cloudpoint Kofler-Mikroskop	82	87	89	87	105***	107***	°C
Cloudpoint Photographie	80	78	72	77	87	85	°C
Nadeleindringtiefe					128,5	32	dmm

* Werte beruhen ausschließlich auf Annahmen

** gemittelte Werte

*** Erkennen des Wolkeneffekts bei Abkühlung

Der Schmelzbereich der FT-Wachsproben ist relativ groß und liegt bei ziemlich niedrigen Temperaturen. Dies kann bei einer Lagerung des Wachses zu Problemen führen. Deswegen ist von einer Lagerung der Wachsproben als Pulver oder Granulat derzeit abzuraten, da es leicht zu einem Zusammenschmelzen der FT-Wachse bei Raumtemperatur kommen könnte.

Nennenswerte Unterschiede der Wachseigenschaften zwischen den beiden Betriebsfahrweisen ‚Lastwechsel‘ und ‚Basislast‘ konnten bei diesen Versuchen nicht beobachtet werden. Deshalb können gleichbleibende Wachsqualitäten trotz Lastschwankungen bei der FTS angenommen werden. Die Katalysatorwahl hat ausschließlich auf die Eigenschaften des Viskositäts-, des Schmelz- und des Erstarrungsverhaltens Einfluss. Dies wird vor allem auf die unterschiedlichen Molekülverteilungen zurückgeführt.

Zwei Einsatzmöglichkeiten für die Charge KDBL wurden näher betrachtet. Der Einsatz als Ozonschutzwachs bei Naturkautschukprodukten und jener in der Kerzenherstellung wurden genauer untersucht. Bei den Prüfungen der Rissbildungsneigung unter Ozon erfüllte die Probe KDBL 160°C die Ozonschutzanforderungen bei einer Gummirezeptur für technische Produkte. Der Einsatz der KDBL-Charge bei der Kerzenherstellung ist möglich. Die Proben KDBL 160°C und KDBL 210°C liegen unter dem geforderten Rußindex-Grenzwert und lassen sich gut einfärben. Die Probe KDBL 210°C ist auf Basis besserer Oberflächeneigenschaften (sie besitzt keine ‚schmierige‘ Oberfläche) für die Kerzenverarbeitung geeigneter als die Probe KDBL 160°C.

Um den Effekt des Zusammenschmelzens zu verhindern, ist eine molekulare Trennung der Wachsproben empfohlen. Ein Abtrennen der niederschmelzenden Komponenten der Wachsprobe ist durch eine Erhöhung der Kopftemperatur bei der Vakuumdestillation oder durch gezielte Kristallisation möglich.

Mit dieser stofflichen Trennung wird angenommen, dass sich der Beginn der Schmelze zu höheren Temperaturen hin verschiebt, der Schmelzbereich des Wachses verringert und der PEN-Wert kleiner wird. Die Viskosität und die Dichte des Wachses werden sich nach den jetzigen Erkenntnissen geringfügig erhöhen. Der obere Schmelzbereich, der Aschegehalt und die Säurezahl bleiben durch diese Maßnahme unverändert. Dadurch ist eine Lagerung dieser produzierten Wachscharge als Granulat einfacher zu realisieren.

In dieser Arbeit wurden verschiedene Wachsproben, die durch FTS im SBC-Reaktor mit dem Synthesegas des Biomassevergaserkraftwerks Güssing hergestellt wurden, charakterisiert. Die Eignung dieser Wachse für eine Vielzahl interessanter Einsatzmöglichkeiten wurde aufgezeigt. Die Untersuchungen zeigen auch, dass weitere Entwicklungsarbeit erforderlich ist, um das vielversprechende Potenzial der FT-Wachse vermehrt nützen zu können.

7 Anhang A: Messergebnisse

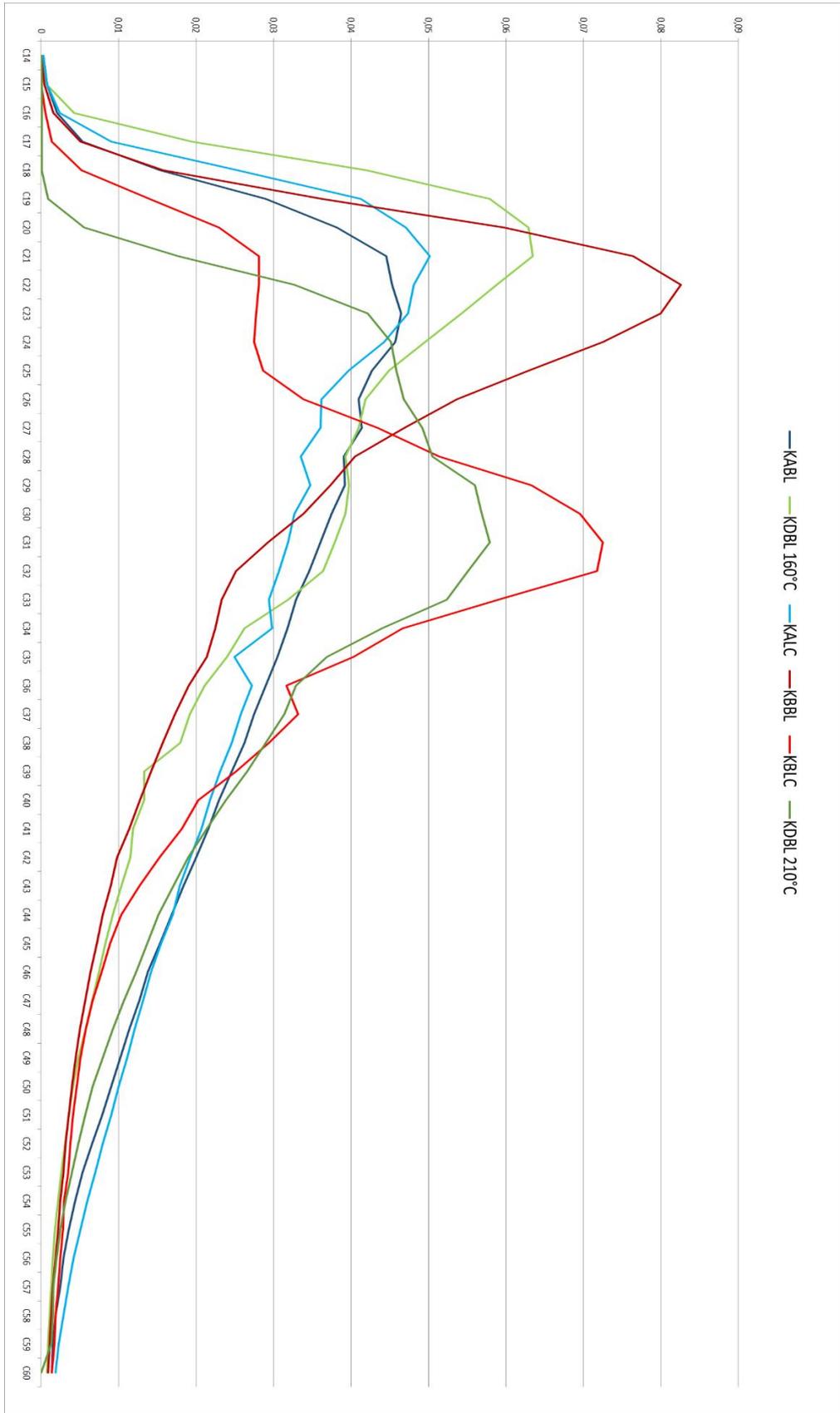


Abbildung 7-1 Kohlenstoffverteilung aller sechs Proben (GC-Analyse) [55]

Tabelle 7-1 Messergebnisse Viskosität

	650	700	750	800	900	1000	1100	1200	1291	Scherrate [1/s]	
KABL 100°C		0,283		0,392	0,478	0,573	0,65	0,773	0,863	gemessenes Moment [mMm]	
KABL 130°C				0,293	0,36	0,433	0,482	0,606	0,651		
KABL 160°C					0,296	0,337	0,39	0,461	0,514		
KALC 100°C	0,268	0,29	0,335	0,387	0,483	0,565	0,66	0,758	0,846		
KALC 130°C			0,245	0,294	0,353	0,42	0,487	0,557	0,622		
KALC 160 °C					0,291	0,348	0,411	0,471			
KBBL 100°C	0,258	0,294		0,374	0,433	0,535	0,627	0,69	0,759		
KBBL 130°C				0,249	0,319	0,384	0,454	0,533	0,605		
KBBL 160°C					0,257	0,311	0,367	0,428	0,491		
KBLC 100°C	0,269	0,324		0,418	0,522	0,623	0,72	0,811	0,89		
KBLC 130°C				0,308	0,378	0,459	0,537	0,607	0,692		
KBLC 160°C					0,289	0,348	0,413	0,481	0,543		
KDBL_160°C 100°C			0,345	0,336	0,4	0,47	0,545	0,622	0,699		
KDBL_160°C 130°C				0,25	0,31	0,375	0,445	0,51	0,577		
KDBL_160°C 160°C					0,25	0,301	0,35	0,412	0,477		
KDBL_210°C 100°C		0,33		0,428	0,533	0,637	0,736	0,837	0,925		
KDBL_210°C 130°C				0,317	0,391	0,465	0,545	0,625	0,693		
KDBL_210°C 160°C					0,311	0,38	0,417	0,505	0,561		
k= 1179,1; $\sigma_2=1,2$;											

Tabelle 7-2 Messergebnisse Dichtemessung

Probe	m ₁ [g]	ρ _{Wasser} [*] [g/cm ³]	m ₂ [g]	ρ _{Wachs} [g/cm ³]	T _{wasser} [°C]
KABL	0,6571	0,997324	-0,0642	0,91	23,9
KABL	0,5135	0,997324	-0,0646	0,89	23,9
KABL	0,4518	0,997324	-0,0524	0,89	23,9
KABL**	0,3865	0,997324	-0,0563	0,87	23,9
KABL	0,4441	0,997324	-0,0392	0,92	23,9
KABL	0,6577	0,997324	-0,0837	0,88	23,9
KALC	0,6759	0,997397	-0,0833	0,89	23,6
KALC	0,3486	0,997397	-0,0432	0,89	23,6
KALC	0,7621	0,997397	-0,0935	0,89	23,6
KALC	0,3919	0,997397	-0,0544	0,88	23,6
KALC	0,7385	0,997397	-0,0978	0,88	23,6
KALC	0,6229	0,997397	-0,0841	0,88	23,6
KBBL	0,5732	0,997422	-0,0584	0,91	23,5
KBBL	0,4558	0,997422	-0,0706	0,86	23,5
KBBL	0,6098	0,997422	-0,0934	0,86	23,5
KBBL	0,935	0,997422	-0,1311	0,87	23,5
KBBL	0,5014	0,997422	-0,0745	0,87	23,5
KBBL	0,5028	0,997422	-0,0742	0,87	23,5
KBLC	0,4642	0,997324	-0,0534	0,89	23,9
KBLC	0,3444	0,997324	-0,0416	0,89	23,9
KBLC	0,4064	0,997324	-0,0582	0,87	23,9
KBLC	0,4646	0,997324	-0,0627	0,88	23,9
KBLC	0,5243	0,997324	-0,065	0,89	23,9
KBLC	0,4718	0,997324	-0,066	0,87	23,9
KBLC	0,4722	0,997324	-0,0632	0,88	23,9
KDBL 160°C	0,7047	0,997422	-0,1017	0,87	23,5
KDBL 160°C	0,1698	0,997422	-0,0181	0,90	23,5
KDBL 160°C	0,1706	0,997422	-0,0266	0,86	23,5
KDBL 160°C	0,8759	0,997324	-0,1813	0,83	23,9
KDBL 160°C	0,4159	0,997225	-0,089	0,82	24,3
KDBL 160°C	1,1066	0,996786	-0,1626	0,87	26
KDBL 210°C	0,4058	0,99725	-0,0469	0,89	24,2
KDBL 210°C	0,4947	0,99725	-0,0574	0,89	24,2
KDBL 210°C	0,4821	0,99725	-0,0481	0,91	24,2
KDBL 210°C	0,4987	0,99725	-0,0708	0,87	24,2
KDBL 210°C	0,5314	0,99725	-0,0765	0,87	24,2
KDBL 210°C	0,3602	0,99725	-0,0495	0,88	24,2

* von Datenbank [85]

** Messfehler durch Oberflächenriss

Tabelle 7-3 Messergebnisse Säurezahl

	$m_{\text{KH-o-p}}$ [g]	V_{KOH} [mL]	C_{KOH} [mol/L]	Mittelwert C_{KOH} [mol/L]
Titer	0,310	23,3	0,07	0,07
	0,304	20,9	0,07	
	m_{Wachs} [g]	V_{KOH} [mL]	V_{KOH} Blindwert [mol/L]	Säurezahl [-]
KDBL 160°C	1,001	0,1	0,1	0
	1,006	0,1	0,1	0
	1,029	0,1	0,1	0
KDBL 210°C	0,980	0,1	0,1	0
KBLC	0,990	0,1	0,1	0
KBBL	1,010	0,1	0,1	0
KALC	0,990	0,1	0,1	0
KABL	1,090	0,1	0,1	0

Tabelle 7-4 Messergebnisse Nadelpenetration

	KDBL 160°C [mm ⁻¹]	KDBL 210°C [mm ⁻¹]
Messwerte	128,3	29,3
	120,6	33,3
	136,6	33,3
Mittelwert	128,5	32,0

Tabelle 7-5 Messergebnisse Aschegehaltbestimmung

Bedingung	Probe [g]	Probenschale		Probe [g]	Abwaage [g]	Asche [g]	Messgrenze
		Leergewicht [g]	mit Probe [g]				
T= 775°C 4 Std Halten Rampe, 5 Std	KDBL 160°C	52,8544	62,0240	9,1696	52,8541	-0,0003	0,011%
	KDBL 160°C	49,7242	69,7086	19,9844	49,7168	-0,007	0,005%
	KDBL 160°C	52,8532	72,8010	19,9478	52,8528	-0,0004	0,005%
	KDBL 160°C	56,5242	76,5293	20,0051	56,5221	-0,002	0,005%
	KABL	49,7329	59,7642	10,0313	49,7175	-0,015	0,010%
	KALC	52,8557	62,8887	10,033	52,854	-0,002	0,010%
	KBLC	56,5266	66,6319	10,1053	56,5231	-0,004	0,010%
	KBBL	55,0506	65,0888	10,0382	55,0514	0,0008	0,010%
	KDBL 210°C	50,672	60,6857	10,0137	50,6708	-0,001	0,010%

8 Literaturverzeichnis

- [1] Vereinten, Nationen, „Adoption of the Paris Agreement: Twenty-First Session,“ Paris, 2015.
- [2] M. Gollner, „Energiedaten Österreich 2015,“ Statistik Austria, Wien, 2016.
- [3] „www.diezeit.de,“ 28 9 2017. [Online]. Available: <http://www.zeit.de/wirtschaft/diesel-skandal-volkswagen-abgase>. [Zugriff am 14 10 2017].
- [4] K. Jensen, R. J. Menard und B. L. English, „Market Analyses for Fischer-Tropsch Waxes,“ Department of Agricultural and Resource Economics, University Tennessee, Knoxville, 2013.
- [5] H. Gruber, P. Groß, R. Rauch, G. Weber, J. Loipersböck, J. Niel, D. Wahringer, A. Reichold, H. Hofbauer, R. Zweiler und C. Aichring, *Fischer-Tropsch Synthesis - Effects of Feedstock Load Changes Regarding Product Quality and Catalyst Attrition*, Wien, 2017.
- [6] M. E. Dry, „The Fischer-Tropsch process 1950-2000,“ *Catalysis Today*, Nr. 72, pp. 227-241, 2002.
- [7] P. Maitlis und K. A. De, *Greener Fischer-Tropsch processes : for fuels and feedstocks*, Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
- [8] Shell, „www.shell.com,“ [Online]. Available: <http://www.shell.com/about-us/major-projects/pearl-gtl/pearl-gtl-an-overview.html>. [Zugriff am 13 10 2017].
- [9] hydrocarbons-technology.com, Kable, 2017. [Online]. Available: <http://www.hydrocarbons-technology.com/projects/escravos/>. [Zugriff am 10 13 2017].
- [10] H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie - Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, 6 Hrsg., Weinheim: Wiley VCH, 2007.
- [11] H.-G. Frank und A. Knop, *Kohleveredelung-Chemie und Technologie*, Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 1979.
- [12] C. Schönberger, *Dissertation - Fischer-Tropsch und Fluid Catalytic Cracking: Zwei alternative Technologien zur Herstellung von flüssigen Treibstoffen aus Biomasse*, Wien: TU Wien, 2010.
- [13] D. Murzin, *Engineering Catalysis*, Berlin; Boston: Walter de Gruyter GmbH, 2013.
- [14] A. De Klerk und E. Furimsky, *Catalysis in the Refining of Fischer-Tropsch Syncrude*, Bd. 4, Cambridge: RSC Publ., 2010.
- [15] J. Gaube und H.-F. Klein, „The promoter effect of alkali in Fischer-Tropsch iron and cobalt catalysts,“ *Applied Catalysts A: General*, Nr. 350, pp. 126-132, 2008.
- [16] C. Mokou, *Dissertation Reaktionstechnische Untersuchungen zur eisenkatalysierten CO₂-Fischer-Tropsch-Synthese unter überkritischen Bedingungen*, Darmstadt: TU Darmstadt, 2017.

- [17] G. F. Botes, „Influences of Water and Syngas Partial Pressure on the Kinetics of a Commercial Alumina-Supported Cobalt Fischer-Tropsch Catalyst,“ *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Nr. 48(4), pp. 1859-1865, 2009.
- [18] A. De Klerk, Fischer-Tropsch Refining, Weinheim: Wiley-VCH, 2011.
- [19] M. E. Dry, „Present and future applications of Fischer-Tropsch process,“ *Applied Catalysis A: General*, Nr. 276, pp. 1-3, 2004.
- [20] D. Schanke, S. Vada, E. Blekkan, A. Hilmen, A. Hoff und A. Holmen, „Study of Pt-Promoted Cobalt CO Hydrogenation Catalysts,“ *Journal of Catalysis*, Nr. 156 (1), pp. 85-95, 1995.
- [21] M. Streit und H.-P. Siebenhaar, „Das Jahr des Kobalts,“ *Handelsblatt*, 25, 09:22 Uhr 2 2017.
- [22] H. Schulz, „Comparing Fischer-Tropsch synthesis on iron- and cobalt catalysts The dynamic of structure and function,“ *Studies in Surface Science and Catalysis*, Nr. 163, pp. 177-199, 2007.
- [23] H. Torres Galvis, J. Bitter, T. Davidian, M. Ruitenbeek, A. Dugulan und K. De Jong, „Iron Particles Size Effects for Direct Production of Lower Olefins from synthesis Gas,“ *Journal of the American chemical society*, Nr. 134, pp. 16207-15, 2012.
- [24] M. C. Ribeiro, G. Jacobs, B. H. Davis, B. H. Davis, D. C. Cronauer, A., A. J. Kropf, Marshall und C.L., „Fischer-Tropsch Synthesis: An In-Situ TPR-EXAFS/XANES Investigation of the Influence of Group I Alkali Promoters on the Local Atomic and Electronic Structure of Carburized Iron/Silica Catalysts,“ *The Journal of Physical Chemistry*, Nr. 114, pp. 7895-7903, 2010.
- [25] R. Rauch, K. A. und A. Sauciuc, „Fischer-Tropsch synthesis to biofuels (BtL),“ in *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*, 1 Auflage Hrsg., Amsterdam/Oxford, Elsevier Verlag, 2013, pp. 397-443.
- [26] A. Y. Khodakov, „Fischer-Tropsch synthesis: Relations between structure of cobalt catalysts an their catalytic performace,“ *Catalysis Today*, p. 255, 2009.
- [27] M. Luo und B. H. Davis, „Fischer-Tropsch synthesis: Group II alkali-earth metal promoted catalysts,“ *Applied Catalysis A: General*, Nr. 246, pp. 171-181, 2003.
- [28] M. E. Dry, „Practical and theoretical aspects of catalytic Fischer-Tropsch process,“ *Applied Catalysis A: General*, Bd. 138, pp. 319-344, 1996.
- [29] A. P. Steynberg, R. L. Espinoza und A. C. Vosloo, „High temperature Fischer-Tropsch synthesis in commercial practice,“ *Applied Catalysis A: General*, Nr. 186, 1999.
- [30] E. Krendlinger, U. Wolfmeier, H. Schmidt, F.-L. Heinrichs, G. Michalczyk, W. Payer, W. Dietsche, K. Boehlke, G. Hohner und J. Wildgruber, „Waxes,“ *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Bd. 24, pp. 1-62, 2015.
- [31] B. Jaeger und R. Espinoza, „Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis,“ *Catalysis Today*, Nr. 25, pp. 17-28, 1995.

- [32] C. Cao, J. Hu, S. Li, W. Wilcox und W. Wang, „Intensified Fischer–Tropsch synthesis process with microchannel,“ *Catalysis Today*, pp. 149-156, 2009.
- [33] R. Guettel und T. Turek, „Comparison of different reactor types for low temperature Fischer–Tropsch synthesis: A simulation study,“ *Chemical Engineering*, Nr. 64, pp. 955-964, 2009.
- [34] A. M. Sauciuc, *PhD Thesis - Biocombustible materials obtained from biomass using cobalt based catalysts*, Brasov: Transilvania University of Brasov, 2012, p. 85.
- [35] H. Boerrigter, „www.ecn.nl,“ 3 2003. [Online]. Available: <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2003/rx03014.pdf>. [Zugriff am 14 10 2017].
- [36] H.-G. Elias, *Makromoleküle: Industrielle Polymere und Synthesen*, 6 Hrsg., Bd. 3, Weinheim: Wiley-VCH, 2001, pp. 55-56.
- [37] H. Mollet und A. Grubenmann, *Formulierungstechnik: Emulsionen, Suspensionen, Feste Formen*, 2009, p. 347.
- [38] J. H. Bielemann, *Lackadditive*, Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- [39] J. Hajas, „Amidwachse,“ *Römpp*, Dezember 2007. [Online]. Available: <https://roempp4.0/do/-CSCO-3h--data/RD-01-01967>. [Zugriff am 30 8 2017].
- [40] RAL, „www.RAL.de,“ RAL deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e. V., 9 2016. [Online]. Available: http://www.guetezeichen-kerzen.de/RAL-GZ041_guetezeichen-kerzen_de.pdf. [Zugriff am 4 8 2017].
- [41] F. Willhöft und R. Horn, „Candels,“ in *Ullmann's Encyclopedia of industry chemistry*, Weinheim, Wiley-VCH, 2012, p. 552.
- [42] T. Butz, „Viskositätssenkende Additive im Asphaltbau,“ *Gestrata Journal*, pp. 21-30, Juli 2003.
- [43] L. Cowley und R. G. Fisher, „Verwendung einer Bitumen/Wachs-mischung“. Deutschland Patent EP-Veröffentlichungsnummer 0001311619, 1 2 2007.
- [44] Maxam Deutschland GmbH, „ www.maxam-deutschland.de,“ [Online]. Available: <http://www.maxam-deutschland.com/produkte/sprengmittel/emulsionssprengstoffe>. [Zugriff am 3 9 2017].
- [45] DOG Deutsche Oelfabrik Gesellschaft für chemische Erzeugnisse mbH & Co. KG , „<https://www.dog-chemie.de/>,“ EHRENBURG 360° GmbH , [Online]. Available: <https://www.dog-chemie.de/produkte/kautschukindustrie-dogum/licht-und-ozonschutzwachse/spezielle-n-iso-paraffine.html>. [Zugriff am 3 9 2017].
- [46] AFPM, „<https://www.afpm.org/>,“ 2017. [Online]. Available: <https://www.afpm.org/Wax-Facts/>. [Zugriff am 3 9 2017].

- [47] Deurex, „www.deurex.com/,“ Deurex AG, 10 2016. [Online]. Available: https://www.deurex.com/files/15AF797DD9A/TDS_DEUREX_T17_2016-10_EN.pdf. [Zugriff am 3 9 2017].
- [48] H. Heydt und J. Hajas, „www.roempp.thieme.de/,“ Georg Thieme Verlag KG , Dezember 2007. [Online]. Available: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/Search.do?queryString=Wachse&page=1&jsonString=&formName=search>. [Zugriff am 3 9 2017].
- [49] J.-C. Arnold, „<http://www.vsvi-mv.de/>,“ Sasol, [Online]. Available: http://www.vsvi-mv.de/fileadmin/Medienpool/Seminarunterlagen/Asphaltbauseminar2009/Niedrigtemperatur-Asphalt_J.-C.Arnold_VSVI-MV_2009.pdf. [Zugriff am 3 9 2017].
- [50] Gutberlet, „<http://candles.org/>,“ Sasol, [Online]. Available: http://candles.org/membersonly/downloads/Gutberlet_FT%20Waxes_Next%20Generation%20of%20Candle%20Fu. [Zugriff am 3 9 2017].
- [51] Deurex, „www.deurex.com/,“ Deurex AG, 5 2017. [Online]. Available: https://www.deurex.com/files/15C30810DA8/TDS_DEUREX_T16_2017-05_E. [Zugriff am 3 9 2017].
- [52] Deurex, „www.deurex.com/,“ deurex AG, 8 2017. [Online]. Available: https://www.deurex.com/files/15B8B3E5FE1/TDS_DEUREX_T1901_W_2017-08_EN.pdf. [Zugriff am 3 9 2017].
- [53] Deurex, „www.deurex.com/,“ Deurex AG, 3 2017. [Online]. Available: https://www.deurex.com/files/15AF797E02F/TDS_DEUREX_T2915_M_2017-03_EN.pdf. [Zugriff am 3 9 2017].
- [54] Deurex, „www.deurex.com/,“ Deurex AG, 3 2017. [Online]. Available: https://www.deurex.com/files/15AF797DE78/TDS_DEUREX_T1915_M_2017-03_EN.pdf. [Zugriff am 3 9 2017].
- [55] D. Wahringer, Diplomarbeit - Katalysatortrenntechnik von Fischer-Tropsch Wachs, Wien: TU Wien, 2017.
- [56] R. Abualmfafel, *Masterthesis - "Winddiesel" - Power to liquids assisted by biomass steam gasification*, Karlsruhe, 2017, p. 69.
- [57] D. Hülsenberg und H.-J. Foth, „[Roempp.thieme.de/](http://roempp.thieme.de/),“ November 2010. [Online]. Available: <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-22-00924#Literatur>. [Zugriff am 5 31 2017].
- [58] H. Kuhlmann, „Strömungsmechanik,“ in *Strömungsmechanik*, München, Pearson Studium, 2007.
- [59] G. Scholz, Rohrleitungs- und Apparatebau - Planungshandbuch für Industrie- und Fernwärmeversorger, Berlin/Heidelberg: Springer Verlag, 2012.
- [60] H. Martin, Numerische Strömungssimulation in der Hydrodynamik -Grundlagen und Methoden, Berlin/Heidelberg: Springer Verlag, 2011.

- [61] H. Baehr und K. Stephan, Wärme- und Stoffübertragung, 8 Hrsg., Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2013, pp. 18-22.
- [62] H. D. Baehr und S. Kabelac, Thermodynamik, 14 Hrsg., Berlin/Heidelberg: Springer Verlag, 2009, p. 463.
- [63] W. Demtröder, Experimentalphysik 1, 5 Hrsg., Berlin/Heidelberg: Springer Verlag, 2008, p. 183.
- [64] A. Jaeck, „www.Internetchemie.Info,“ www.Internetchemie.Info, [Online]. Available: <http://www.internetchemie.info/chemie-lexikon/daten/w/wasser-dichtetabelle.php>. [Zugriff am 3 2 2017].
- [65] Deutsches Institut für Normung, DIN EN ISO 2719 Bestimmung des Flammpunktes Verfahren nach Pensky-Martens mit geschlossenem Tiegel, Berlin: Beuth Verlag GmbH, 2003.
- [66] H. Portz, „Brand- und Explosionsschutz von A-Z Begriffserläuterungen und brandschutztechnische Kennwerte,“ Wiesbaden, Vieweg+Teubner Verlag, 2005.
- [67] GESTIS, „GESTIS-Stoffdatenbank,“ [Online]. Available: [http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates\\$fn=default.htm\\$vid=gestisdeu:sdbdeu\\$3.0](http://gestis.itrust.de/nxt/gateway.dll/gestis_de/000000.xml?f=templates$fn=default.htm$vid=gestisdeu:sdbdeu$3.0). [Zugriff am 31 5 2017].
- [68] R. Matissek, G. Steiner und M. Fischer, Lebensmittelanalytik, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [69] Deutsches Institut für Normen, „DIN EN ISO 2114 Bestimmung der partiellen Säurezahl und der Gesamtensäurezahl,“ Deutsches Institut für Normen, Berlin, 2002.
- [70] ROMONTA Bergwerks Holding AG, „<http://www.wachs-und-mehr.de/>,“ Romonta, [Online]. Available: <http://www.wachs-und-mehr.de/index.php/de/produkte/hydrophobierung/10-produkte-a-anwendungen/25-asphaltan-b>. [Zugriff am 17 8 1017].
- [71] GASTRATA, Asphalt - Handbuch, 2 Hrsg., Wien: Wien : GESTRATA - Ges. zur Pflege d. Straßenbautechnik mit Asphalt, 1996, p. 43.
- [72] Deutsches Institut für Normung, DIN 51579 Prüfung von Paraffinen - Bestimmung der Nadelpenetration, Berlin: Beuth Verlag GmbH, 2010.
- [73] Deutsches Institut für Normung, DIN EN 23015 Mineralölerzeugnisse: Bestimmung des Cloudpoints, Berlin: Beuth Verlag GmbH, 1994.
- [74] T. Schwedt, O. Schmid und J. Schmiltz, „Thermische Analysenmethoden,“ in *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*, 3 Hrsg., Weinheim, Wiley-VCH Verlag, 2016, pp. 201-220.
- [75] European Committee for Standardization, *Mineralölerzeugnisse: Bestimmung der Asche EN ISO 6245*, Berlin: Beuth Verlag GmbH, 2003.
- [76] S. Döring, Pellets als Energieträger-Technologie und Anwendung, Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2011, p. 40.

- [77] Deutsches Institut für Normung, Berichtigung zu DIN 53509-1:2001-01, Berlin: Beuth Verlag, 2003.
- [78] A. Kühnle, „Fischer-Tropsch-Wachse Synthese, Struktur, Eigenschaften und Anwendungen,“ *Fette, Seifen, Anstrichmittel : Organ der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft*, 1986.
- [79] Evonik, „Vestowax® SH 112 micronised Fischer-Tropsch hard paraffin,“ 21 11 2014. [Online]. Available: http://coatings.panpage.de/En/Resins/VESTOWAX/VESTOWAX_SH_112_e.pdf. [Zugriff am 17 5 2017].
- [80] Evonik, „Vestowax® C 20, C 60 -oxidised Fischer-Tropsch-waxes,“ 19 5 2016. [Online]. Available: http://coatings.panpage.de/En/Resins/VESTOWAX/VESTOWAX_C_20_C_60_e.pdf. [Zugriff am 30 5 2017].
- [81] Evonik, „Shell GTL Sarawax SX 80-non functionalised Fischer-Tropsch hard paraffin,“ 9 11 2016. [Online]. Available: http://coatings.panpage.de/En/Resins/VESTOWAX/Shell_GTL_Sarawax_SX_80_e.pdf. [Zugriff am 30 5 2017].
- [82] Sasol, „product data sheet Sasolwax H1,“ 5 9 2006. [Online]. Available: http://kuttner.ru/download/produkte/PDS%20Sasolwax-H1-Rev9_1550_.pdf. [Zugriff am 30 5 2017].
- [83] P. Atkins und J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Vierte, vollständig überarbeitete Auflage Hrsg., Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2006, p. 206.
- [84] Deutsches Institut für Normung, DIN 51532 Mineralölparaffine - Bestimmung des Schmelzpunktes (Abkühlkurve), Berlin: Beuth Verlag GmbH, 2012.
- [85] A. Jaek, „Internetchemie.Info,“ 1 3 2017. [Online]. Available: <http://www.internetchemie.info/chemie-lexikon/daten/w/wasser-dichtetabelle.php>. [Zugriff am 20 9 2017].
- [86] H. Gutberlet, „FT-Waxes - The Next Generation Of Candle Fuel,“ Sasol Wax, [Online]. Available: [http://candles.org/membersonly/downloads/Gutberlet_FT%20Waxes_Next%20Gener ation%20of%20Candle%20Fuel.pdf](http://candles.org/membersonly/downloads/Gutberlet_FT%20Waxes_Next%20Generation%20of%20Candle%20Fuel.pdf). [Zugriff am 7 8 2017].
- [87] G. Blumenthal, D. Linke und S. Vieth, „Chemie: Grundwissen für Ingenieure,“ Wiesbaden, B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, 2006.
- [88] M. Niggermann, *Angewandter Straßenbau - Straßenfertiger im Einsatz*, Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2012.
- [89] H. Schulz, „Short history and present trends in Fischer-Tropsch Synthesis,“ *Applied Catalysis A: General*, pp. 351-360, 1999.

9 Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 2-1 FLIEßBILD FTS-ANLAGE.....	2
ABBILDUNG 3-1 FESTBETT-, ZIRKULIERENDE WIRBELSCHICHT-, STATIONÄRER WIRBELSCHICHTREAKTOR UND SBCR .	12
ABBILDUNG 3-2 SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES BIOMASSEVERGASERS IN GÜSSING.....	15
ABBILDUNG 3-3 VERFAHRENSSCHEMA DER FISCHER-TROPSCH-ANLAGE.....	16
ABBILDUNG 3-4 WACHSEINTEILUNG	18
ABBILDUNG 4-1 DARSTELLUNG ALLER PROBEN KALC, KABL, KBLC, KBBL, KDBL 160°C KDBL, 210°C.....	26
ABBILDUNG 4-2 GESAMTZUSAMMENSETZUNG DER PROBEN	27
ABBILDUNG 4-3 ABLEITUNG DES NEWTONSCHEN FLIEßGESETZ	27
ABBILDUNG 4-4 UNTERSCHIEDLICHE VISKOSITÄTSVERHALTEN ALLGEMEIN	28
ABBILDUNG 4-5 AUFBAU VISKOSITÄTSMESSUNG	29
ABBILDUNG 4-6 VERSUCHSAUFBAU DER DICHTMESSUNG	31
ABBILDUNG 4-7 SKIZZE DES HYDROSTATISCHEN KRÄFTEGLEICHGEWICHTS.....	33
ABBILDUNG 4-8 FLAMMPRÜFEINRICHTUNG NACH PENSKY-MARTENS MIT GESCHLOSSENEM TIEGEL	35
ABBILDUNG 4-9 SCHEMATISCHE SKIZZE NADELPENETRATION.....	38
ABBILDUNG 4-10 NADELPEMETROMETER.....	38
ABBILDUNG 4-11 PRÜFKÖRPER DER NADELPENETRATION.....	39
ABBILDUNG 4-12 VERSUCHSAUFBAU CLOUDPOINT	39
ABBILDUNG 4-13 OPTIMELT MPA 100	40
ABBILDUNG 4-14 KOFLER-MIKROSKOP	41
ABBILDUNG 4-15 STATISCHE BEANSPRUCHUNG – BEWERTUNGSKRITERIEN NACH BERICHTIGUNG DER DIN 53509-1	45
ABBILDUNG 4-16 PROBE KDBL 210°C IN NICHTGEFÄRBTER UND GEFÄRBTER KERZENFORM.....	46
ABBILDUNG 5-1 VISKOSITÄTSVERHALTEN VON KABL.....	48
ABBILDUNG 5-2 KABL DYNAMISCHE VISKOSITÄT ÜBER SCHERGESCHWINDIGKEIT.....	49
ABBILDUNG 5-3 VISKOSITÄTSVERHALTEN VON KALC.....	49
ABBILDUNG 5-4 KALC DYNAMISCHE VISKOSITÄT ÜBER SCHERGESCHWINDIGKEIT.....	50
ABBILDUNG 5-5 VISKOSITÄTSVERHALTEN VON KBBL.....	50
ABBILDUNG 5-6 KBBL DYNAMISCHE VISKOSITÄT ÜBER SCHERGESCHWINDIGKEIT.....	51
ABBILDUNG 5-7 VISKOSITÄTSVERHALTEN VON KBLC.....	51
ABBILDUNG 5-8 KBLC DYNAMISCHE VISKOSITÄT ÜBER SCHERGESCHWINDIGKEIT.....	52
ABBILDUNG 5-9 VISKOSITÄTSVERHALTEN VON KDBL 160°C.....	52
ABBILDUNG 5-10 KDBL 160°C DYNAMISCHE VISKOSITÄT ÜBER SCHERGESCHWINDIGKEIT	53
ABBILDUNG 5-11 VISKOSITÄTSVERHALTEN VON KDBL 210°C	53
ABBILDUNG 5-12 KDBL 210°C DYNAMISCHE VISKOSITÄT ÜBER SCHERGESCHWINDIGKEIT	54
ABBILDUNG 5-13 VERGLEICH BASISLAST-VERSUCHE.....	55
ABBILDUNG 5-14 VERGLEICH LASTWECHSEL-VERSUCHE.....	55
ABBILDUNG 5-15 VISKOSITÄTSVERGLEICH VON KDBL 160°C UND KDBL 210°C	56
ABBILDUNG 5-16 VISKOSITÄTSVERGLEICH VON KABL UND KALC.....	57
ABBILDUNG 5-17 VISKOSITÄTSVERGLEICH VON KBBL UND KBLC	57
ABBILDUNG 5-20 CLOUDPOINT KALC V. LI. N. RE.: 79°C, 78°C, 77°C	64
ABBILDUNG 5-19 CLOUDPOINT KABL V. LI. N. RE.: 80°C, 79°C, 77°C	64
ABBILDUNG 5-21 CLOUDPOINT KBLC V. LI. N. RE.: 78°C, 77°C, 76°C.....	64
ABBILDUNG 5-22 CLOUDPOINT KBBL V. LI. N. RE.: 73°C, 72°C, 71°C.....	64

ABBILDUNG 5-23 CLOUDPOINT KDBL 160°C V. LI. N. RE.:89°C, 87°C, 85°C, 83°C.....	64
ABBILDUNG 5-24 CLOUDPOINT KDBL 210°C V. LI. N. RE.: 86°C, 85°C, 84°C, 82°C.....	64
ABBILDUNG 5-25 WOLKENEFFEKT KDBL210°C FOTO BEI 104°C.....	64
ABBILDUNG 5-25 STA KDBL 160°C	67
ABBILDUNG 5-26 STA KDBL 210°C	68
ABBILDUNG 5-28 LINKES BILD: KERAMIKSCHALEN MIT DEN PROBEN KABL, KALC, KBLC UND KBBL RECHTES BILD: PROBENGEFÄßE NACH MUFFELOFEN	71
ABBILDUNG 7-1 KOHLENSTOFFVERTEILUNG ALLER SECHS PROBEN (GC-ANALYSE)	76

10 Tabellenverzeichnis

TABELLE 3-1 ERSTE INDUSTRIELLE ANWENDUNGEN VON WEITERENTWICKELTEN FT-TECHNOLOGIEN (STAND 2012) ...	4
TABELLE 3-2 PRODUKTVERGLEICH VON FE-HTFT, FE-LTFT UND Co-LTFT.....	7
TABELLE 3-3 VOR- UND NACHTEILE VON VERSCHIEDENEN FISCHER-TROPSCH-KATALYSATOREN	9
TABELLE 3-4 BETRIEBSBEDINGUNGEN UND PRODUKTPALETTE VON FT-KATALYSATOREN.....	9
TABELLE 3-5 VERGLEICH FT-REAKTORGRUNTYPEN	14
TABELLE 3-6 GEGENÜBERSTELLUNG ÜBLICHER FISCHER-TROPSCH-REAKTOREN	14
TABELLE 3-7 KENNDATEN RAFFINATIONSGRAD DER PARAFFINE	19
TABELLE 3-8 KENNDATEN MIKROKRISTALLINE PARAFFINE, MIT STEIGENDEM RAFFINATIONSGRAD	20
TABELLE 3-9 EIGENSCHAFTEN VON FT-WACHSEN BEI UNTERSCHIEDLICHEN ANWENDUNGEN	24
TABELLE 4-1 PROBENBEZEICHNUNG.....	26
TABELLE 4-2 EINTEILUNG DER RISSKLASSEN.....	45
TABELLE 5-1 MITTELUNG DER VISKOSITÄTSWERTE	58
TABELLE 5-2 VISKOSITÄTSANGABEN VON WACHSEN VERSCHIEDENER HERSTELLER.....	59
TABELLE 5-3 DICHTEWERTE.....	59
TABELLE 5-4 ERMITTELTE SÄUREZAHL DER WACHSPROBEN.....	61
TABELLE 5-5 SÄUREZAHLANGABEN VON WACHSEN VERSCHIEDENER HERSTELLERN	61
TABELLE 5-6 PENETRATIONSWERTE VERSCHIEDENER FT-WACHSDATENBLÄTTER.....	62
TABELLE 5-7 MESSERGEBNISSE VON CLOUDPOINT UND SCHMELZPUNKT	63
TABELLE 5-8 ERMITTELTEN ASCHEGEHALT	70
TABELLE 5-9 ERGEBNISSE DER STATISCHEN PRÜFUNG NACH DIN 53509-1	71
TABELLE 5-10 ERGEBNISSE DER DYNAMISCHEN PRÜFUNG NACH ISO 1431-1.....	72
TABELLE 6-1 DARSTELLUNG ALLER MESSERGEBNISSE	74
TABELLE 7-1 MESSERGEBNISSE VISKOSITÄT.....	77
TABELLE 7-2 MESSERGEBNISSE DICHTEMESSUNG.....	78
TABELLE 7-3 MESSERGEBNISSE SÄUREZAHL.....	79
TABELLE 7-4 MESSERGEBNISSE NADELPENETRATION	79
TABELLE 7-5 MESSERGEBNISSE ASCHEGEHALTBESTIMMUNG.....	79

11 Formelzeichen

Ω	Winkelgeschwindigkeit [rad/s]
δ	Radienverhältnis der Zylindersysteme [-]
η	dynamische Viskosität [Pas]
R_i	Radius des Innenzylinders [m]
R_a	Innenradius des Hohlzylinders [m]
L	Länge des zylindrischen Teils des Innenzylinders [m]
$\dot{\gamma}_i$	Schergeschwindigkeit an Wand des Innenzylinders [1/s]
$\dot{\gamma}_a$	Schergeschwindigkeit an der Wand des Holzylinders [1/s]
k	Fließfeldkoeffizient [m ⁻³]
M	Drehmoment [Nm]
τ	Schubspannung [N/m ²]
m	Masse [g]
ρ	Dichte [g/dm ³]
V	Volumen [m ³]
\vec{g}	Erdbeschleunigung 9,81 [m/s ²]
F	Kraft [kgm/s ²]

Indizes

A	resultierender Auftrieb
i	Durchmesser Innenzylinder
a	Innendurchmesser des Holzylinders
Wachs	Wachsprobe
Wasser	Wasser(H ₂ O)

12 Abkürzungsverzeichnis

Arge	Arbeitsgemeinschaft-Verfahren
BL	Basislast
bpd	Barrel per day
BtL	Biomass to Liquid
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
C	Kohlenstoff
CHP	Combined Heat and Power
CNL	Cevron Nigeria Limited
CtL	Coal to Liquid
Co	Cobalt
DIN	Deutsch Industrie Norm
dmm	Dezimeter
DSC	Dynamische Differenzkalometrie
EN	Europäische Norm

Fe	Eisen
FTS	Fischer-Tropsch Synthese
FT-Wachs	Fischer-Tropsch Wachs
GC	Gaschromatographie
GtL	Gas to Liquid
HTFT	Hochtemperatursynthese
HR	Heatingrate [K/min]
ICP OES	Optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas
ISO	Internationale Organisation für Normung
KABL	Katalysator A Basislast
KALC	Katalysator A Lastwechsel
KBBL	Katalysator B Basislast
KBLC	Katalysator B Lastwechsel
KDBL 160°C	Katalysator D Basislast, Vakuumdestillationskopftemperatur von 160°C
KDBL 210°C	Katalysator D Basislast, Vakuumdestillationskopftemperatur von 210°C
KOH	Kaliumhydroxid
Kh-o-p	Kaliumhydrogen-o-phthalat
LTFT	Niedertemperatursynthese
LC	Lastwechsel
MTFT	Mitteltemperatursynthese
NNPC	Nigerian National Petroleum Company
Ppb	parts per billion
PEN	Nadelpenetration
PGM	Platingruppenmetalle
pphr	part per hundred rubber
R ²	Bestimmtheitsmaß
RAL	Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung (ehemalig Reichs-Ausschuss für Lieferbedingungen)
RME	Rapsmethylester
Sasol	Suid-Afrikaanse Steenkool-, Olie- en Gasmaatskappy
SBCR	Slurry-Bubble-Column Reactor
STA	Simultane Thermische Analyse
T _{FP}	Flammpunkt
TG	Temperaturabhängige Gravimetrie
V ₁	Verwendetes Basenvolumen für Lösungsmittel Neutralisation (Säurezahl)
V ₂	Verwendetes Basenvolumen für Proben Neutralisation (Säurezahl)
WGS	Wassergas-Shift
WtL	Waste to Liquid
XtL	X to Liquid