



ICEBE
IMAGINEERING
NATURE

Diplomarbeit

Untersuchung zu Raffinationsmethoden für Katalysator-Wachs Suspensionen aus dem Fischer-Tropsch Prozess

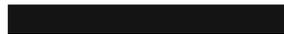
ausgeführt zum Zweck der Erlangung des akademischen Grades eines
Diplom-Ingenieurs am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik
und technische Biowissenschaften E166

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

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

von
David Wahringer

Matrikelnummer: 1026402



Wien, am

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Zuhilfenahme der ausgewiesenen Hilfsmittel angefertigt habe. Sämtliche Stellen der Arbeit, die im Wortlaut oder dem Sinn nach anderen gedruckten oder im Internet verfügbaren Werken entnommen sind, habe ich durch genaue Quellenangaben kenntlich gemacht.

Wien, am 7.6.2018

David Wahringer

Danksagung

Die Fertigstellung dieser Arbeit wäre ohne einige Menschen nicht möglich gewesen, weswegen ich mich an dieser Stelle bei all denjenigen bedanke, die mich während der Anfertigung dieser Diplomarbeit unterstützt und motiviert haben.

Zuerst gebührt mein Dank Herrn Prof. Reichhold, der meine Diplomarbeit betreut und begutachtet hat. Für die hilfreichen Anregungen und die konstruktive Kritik bei der Erstellung dieser Arbeit möchte ich mich herzlich bedanken.

Ebenfalls möchte ich mich bei meinem Kollegen und Freund Hannes Gruber bedanken, der mir mit viel Geduld, Interesse und Hilfsbereitschaft zur Seite stand und mich durch konstruktive Kritik insbesondere bei den praktischen Arbeiten sehr unterstützt hat. Bedanken möchte ich mich für die zahlreichen interessanten Debatten und Ideen, die maßgeblich dazu beigetragen haben, dass diese Masterarbeit in dieser Form vorliegt. Dem Kollegen Matthias Swoboda gebührt ebenso ein großer Dank, da dieser mir mit seinen Ideen und Diskussionen dazu verholfen hat die praktischen Arbeiten erfolgreich durchzuführen. Auch bei den Kollegen Marco Büchele, Florian Knaus und der Kollegin Sabine Zauner möchte ich mich bedanken, die in dem behandelten Themengebiet bereits einige Vorarbeit geleistet haben, bevor ich mit dieser Arbeit begonnen habe.

Ein besonderer Dank gilt auch meinem Kollegen und Freund Johannes Niel, der mich während der gesamten Diplomarbeit bei den Laborversuchen unterstützt hat und mir durch zahlreiche Ideen und Vorschläge bei den praktischen Arbeiten geholfen hat. Außerdem möchte ich mich bei den Kollegen Cyrus Gitinaward und Oliver Koller bedanken, die ich bereits seit Schulzeiten kenne und die mich im Rahmen ihrer Bachelorarbeit durch Recherchen und Hilfestellung bei den praktischen Arbeiten unterstützt haben.

Für die Bereitstellung einiger Laborutensilien möchte ich mich bei meinem Kollegen Stefan Beisl sowie Thomas Laminger und Gerd Mausnitz bedanken, die auch bereit waren mir bei technischen Fragen immer zu helfen. Bei Ervin Saracevic, Enis Saracevic und Zdravka Saracevic möchte ich mich für die kurzfristige und nicht selbstverständliche Bereitstellung von Messgeräten bedanken, ohne die es einige Versuchsreihen nicht gegeben hätte.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern Wolfgang und Rosemarie Wahringer bedanken, die mir mein Studium durch ihre Unterstützung ermöglicht haben und stets ein offenes Ohr für meine Sorgen und Probleme hatten.

David Wahringer

Wien, 26.4.2018

Kurzfassung

Basierend auf dem Pariser Abkommen im Jahre 2015 und der Forderung, die globale Erderwärmung auf unter zwei Grad Celsius gegenüber der vorindustriellen Werte zu begrenzen, ist es notwendig fossile CO₂-Emissionen zu reduzieren. Als Maßnahme dafür wird das Ziel ausgegeben, dass bis zum Jahre 2020 der weltweite, jährliche CO₂-Ausstoß nicht höher als 44 Gt betragen darf. (1)

Nach aktuellem Stand im Jahr 2018 prognostizieren Klimaforscher, dass das Abkommen nur dann eingehalten wird, wenn auf fossile Energieträger verzichtet wird und weiter durch erneuerbare Energieträger ersetzt werden. (2) Im Forschungszentrum in Güssing wird deswegen bereits seit 2004 an der Gewinnung von biomassebasierten flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen geforscht.

Momentan wird in Güssing mit zwei verschiedenen Fischer-Tropsch (FT) Versuchsanlagen in einem Slurry-bubble-column-Reaktor (SBCR) aus Synthesegas das FT Rohprodukt (Kraftstoffe und Wachs) hergestellt. Dabei wird eine FT Versuchsanlage im Labormaßstab mit einem Durchsatz von 3,5 – 7,5 Nm³/h Synthesegas bzw. einer Produktionsrate von 5-10 l/Tag FT Rohprodukt betrieben. Die Anlage im Pilotmaßstab ist für einen Synthesegasdurchsatz von 50 Nm³/h sowie einer Produktionskapazität von einem Barrel FT Rohprodukt pro Tag ausgelegt. Während der Synthese kommt es im SBCR zu Katalysatorabrieb wodurch das Wachs durch feine Partikel verunreinigt wird. Eine Trennung der Partikel vom Wachs ist notwendig, um einen wirtschaftlichen Betrieb und eine kontinuierliche Produktreinheit zu erreichen. Außerdem kann dadurch der Katalysator rezykliert werden.

Diese Diplomarbeit beschäftigt sich mit der Aufreinigung von FT Wachs aus der Versuchsanlage im Labormaßstab. Nach der Produktkondensation ist das Rohwachs durch Katalysatorreste mit einer Partikelgröße $\leq 5\mu\text{m}$ verunreinigt. Der Katalysator besteht aus einer Alumosilikatstruktur mit Cobaltimpregnierung, weswegen im Produkt Aluminium und Cobalt nachweisbar sind. Des Weiteren ist eine geringe Menge an Eisen durch Abrieb der Reaktorwand im Produkt nachweisbar. Darüber hinaus befinden sich im Rohwachs aufgrund der unscharfen Kondensation etwa 40wt.% kurzkettige Kohlenwasserstoffe, die ebenfalls abzutrennen sind. Zu Beginn dieser Arbeit wurde eine Recherche über bestehende Verfahren zur Aufreinigung von FT Wachs durchgeführt. Danach wurden Berechnungen sowie Versuche im Labormaßstab zur Katalysator/Wachs-Trennung mit Wachsproben der FT Laboranlage aus Güssing durchgeführt.

Basierend auf den Laborergebnissen sind jeweils Verfahren auszuwählen, mit denen sowohl die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe, die Katalysator- als auch die Eisenpartikel in einem kontinuierlichen Verfahren abgetrennt werden. Für die Abtrennung der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe wurde eine Vakuumdestillation verwendet, mit der bei unterschiedlichen Kopftemperaturen von 160°C und 210°C und ca. 10mbar zwei Fraktionen (Wachs und flüssige Kohlenwasserstoffe) produziert wurden. Die Proben wurden gewogen und die Verteilung der Kohlenwasserstoffe in den Kopf- und Sumpfprodukten wurde mit Hilfe einer Gaschromatographieanalyse erfasst. Es wurde festgestellt, dass bei den Proben mit 160°C-Kopftemperatur der Wachsanteil 62wt.% und bei den Proben mit 210°C 38wt.% bezogen auf das Rohwachs beträgt. Die Abtrennung der Partikel aus den Wachsproben wurde mit Hilfe eines Kombinationsverfahrens aus Magnetabscheidung und Heißfiltration realisiert. Sowohl das Rohwachs

als auch die gereinigte Wachsprobe wurden mit einer Optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) hinsichtlich der Aluminium-, Eisen- und Cobaltkonzentration analysiert und daraus der Abscheidegrad für die Katalysator- und Eisenpartikel berechnet. Dieses Verfahren wurde dann an weiteren Wachsproben, die mit unterschiedlichen Katalysatoren und Produktgasbelastungen hergestellt wurden, getestet und die Ausgangs- sowie Restkonzentration der Partikel gemessen. Da die Konzentrationen im aufgereinigten Produkt teilweise unter der Bestimmungsgrenze lagen, konnte bei manchen Proben der Abscheidegrad nur abgeschätzt oder keine Aussage getroffen werden. Bei den Katalysatorpartikeln konnten dabei trotz geringer Anfangskonzentration im Produkt hohe Abscheidegrade bis >89% erreicht werden. Über den Abscheidegrad vom Eisen konnte nur in einer der Proben mit 51% eine quantitative Aussage getroffen werden, da die Konzentration der anderen Proben bereits in der Ausgangsprobe nahe der Bestimmungsgrenze lag.

Abstract

Based on the Paris agreement and the new laws on CO₂ neutral emission it is necessary to reduce fossil energy sources with renewable equivalents. In Güssing there are two Fischer-Tropsch (FT) plants which are producing liquid hydrocarbons based on biomass. Both plants are equipped with a slurry-bubble-column-reactor (SBCR). The lab scale plant is capable to process a volumetric flow rate of 5 Nm³/h and the pilot plant of 50 Nm³/h .

During the FT synthesis in the SBCR there occurs catalyst attrition which leads to fine particles in the wax product. The catalyst needs to be separated from the wax so that it can be regenerated or used for other processes. It is also important due to economic reasons that the wax product is cleaned.

This thesis deals with the cleaning of FT wax which was produced in the labor plant. The product wax is contaminated with fine particles of the catalyst and iron which have a size of $\leq 5\mu\text{m}$. the particles get into the wax during the reaction caused by attrition with the catalyst and the reactor. The particles of the iron are only a small amount compared to the catalyst particles. The catalyst is based on aluminum and cobalt. There are also about 40 wt.% low chained hydrocarbons in the raw wax which have to be separated so it can be used for other products. In the beginning of this thesis it was necessary to find existing treatments for the separation of the impurities and based on these studies calculations and labor experiments have been conducted.

Based on the results of the labor experiments a method should be used for separation of the low chained hydrocarbons and the particles. The separation of the low chained hydrocarbons was preceded with a vacuum distillation with two different head temperatures of 160° and 210° which lead to two different wax and liquid hydrocarbon products. After the distillation the all products have been weighed and analyzed with the GC and the results showed that the samples with the head temperature of 160° have a 62w% of wax and the samples with the head temperature of 210° have 38w% wax. The separation from the particles was realized by a combined method of magnetic separation and hot filtration, the only working methods during the experiments. The raw wax and the cleaned wax were both analyzed due to the concentration of the aluminum, iron and cobalt. The method was also used for 4 other wax samples, which have been produced in the labor plant with different catalysts and product gas loads. The other samples have also been analyzed and were compared by calculating the separation efficiency. The catalyst has been separated by a high efficiency up to >89%. The iron separation efficiency was only measurable at one sample (51%) because the other samples had a very low concentration near the termination limit in the raw sample.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	1-II
Danksagung.....	1-III
Kurzfassung.....	1-IV
Abstract.....	1-VI
1 Abkürzungsverzeichnis	1
2 Formelzeichen	2
3 Motivation und Aufgabenstellung.....	3
4 Stand der Technik.....	5
4.1 Fischer-Tropsch Verfahren.....	5
4.1.1 Definition.....	5
4.1.2 Historischer Hintergrund	5
4.1.3 Verfahrensschritte zur Produktion von synthetischen Kohlenwasserstoffen.....	6
4.1.4 Reaktionsmechanismus der FT Synthese.....	9
4.1.5 Betriebsbedingungen und Reaktortypen	12
4.1.6 Verwendete Katalysatoren	15
4.1.7 FT Produktverteilung	16
4.1.8 FT Versuchsanlagen in Güssing	17
4.2 Grundlagen Wachs	18
4.2.1 Historischer Hintergrund	18
4.2.2 Definition.....	19
4.2.3 Einteilung der Wachse und Anwendungsgebiete.....	20
4.2.4 FT Wachs	21
4.3 Produktauftrennung im Labormaßstab.....	24
4.3.1 Flüssig-Flüssig Trennung	24
4.3.2 Fest-Flüssig Trennung.....	26
5 Material und Methodik.....	31
5.1 Versuchsbeschreibung	31
5.2 Aufreinigung des FT Wachses	32
5.2.1 Entfernung der leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffe	32
5.2.2 Trenntechnik Katalysator- und Eisenpartikel.....	35
5.3 Probenbeschreibung und Produktcharakterisierung	45
6 Ergebnisse	48
6.1 Vakuumdestillation	48
6.1.1 Ausbeuten der Vakuumdestillation und Ergebnisse der GC Analyse	48
6.1.2 Erkenntnisse aus der Versuchsdurchführung	50
6.2 Sedimentationsgeschwindigkeit und Absetzzeiten der Partikel im Schwerkraftfeld	51
6.3 Absetzzeiten der Partikel im Zentrifugalfeld	53
6.4 Lösungsmittelfiltration	55

6.4.1	Gravimetrische Bestimmung des Lösungsmittels	55
6.4.2	Bestimmung der Qualität der Wachslösung mit Trübungsmessung	56
6.5	Abscheidung der Katalysatorpartikel mittels Kombinationsverfahren	58
6.5.1	Erkenntnisse aus der Versuchsdurchführung	58
6.5.2	Bestimmung des Abscheidegrades	61
7	Zusammenfassung und Ausblick	64
8	Literaturverzeichnis	65
9	Tabellenverzeichnis	69
10	Abbildungsverzeichnis	70
11	Anhang	71
11.1	Berechnung der Sedimentationsgeschwindigkeiten	71
11.2	Absetzzeiten im Schwerkraftfeld für verschiedene Partikelgrößen	73
11.3	Absetzzeiten der Partikeln im Zentrifugalfeld	75

1 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
Al	Aluminium
bpd	Barrel per day
BL	Basislast
BtL	Biomass to Liquid
CFB	Circulating fluidized bed
C _{zahl}	Kohlenstoffzahl
Co	Cobalt
CtL	Coal to Liquid
EU	Europäische Union
Fe	Eisen
FFB	Fast fluidized bed
FNU	Formazine nephelometric units
FT	Fischer-Tropsch
GC	Gaschromatograph
GWh	Gigawattstunden
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
LC	Lastwechsel
mbar	Millibar
MPa	Megapascal
MPas	Megapascalsekunden
µm	Mikrometer
Ni	Nickel
Pd	Palladium
Pt	Platin
ppm	Parts per million
Rh	Rhodium
Ru	Ruthenium
SBCR	Slurry-Bubble-Column-Reactor
wt.%	Massenprozent

2 Formelzeichen

Formel	Bezeichnung
CO_2	Kohlenstoffdioxid
CH_4	Methan
H_2O	Wasser
CO	Kohlenstoffdioxid
H_2	Wasserstoff
ΔH°	Standardbildungsenthalpie [kJ/mol]
O_2	Sauerstoff
P_n	Wahrscheinlichkeit, dass sich eine Kohlenwasserstoffkette aus n Kohlenstoffatomen zusammensetzt [-]
α	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit [-]
n	Länge der Kohlenstoffkette [-]
W_n	Massefraktion eines n-langen Moleküls [-]
β	Relative Flüchtigkeit [-]
V_i	Flüchtigkeit der Komponente i [-]
w	Massenanteil [-]
m	Masse [kg]
F_G	Gewichtskraft [N]
F_A	Auftriebskraft [N]
F_W	Widerstandskraft [N]
d_p	Partikeldurchmesser [mm]
g	Erdfallbeschleunigung [m/s^2]
ρ	Dichte [kg/m^3]
v_s	Geschwindigkeit der Katalysatorpartikel [m/s]
c_w	Widerstandsbeiwert [-]
Re	Reynolds-Zahl [-]
μ	Dynamische Viskosität [Pas]
s	Absetzhöhe [m]
t_{Absetz}	Absetzzeit [s]
h	Behälterhöhe [m]
η	Abscheidegrad [-]
c_0	Ausgangskonzentration [mg/kg]
c_1	Endkonzentration [mg/kg]
V	Volumen [m^3]

3 Motivation und Aufgabenstellung

Durch das Pariser Abkommen im Dezember 2015 ist es notwendig die momentane Energiewirtschaft zu verändern. In dem Abkommen wurde das Klimaziel definiert, gefährliche, anthropogene Einwirkungen auf das Klima durch eine Beschränkung der Erderwärmung auf unter 2°C gegenüber dem vorindustriellen Niveau zu verhindern. Das Ziel kann nur dann erreicht werden, wenn nur noch eine begrenzte Menge an Treibhausgasen emittiert werden darf. Als Folge dieses Abkommens wird den erneuerbaren Energien eine größere Bedeutung zugeordnet. (3)

Der Einsatz von erneuerbaren Energien muss deswegen weiter verstärkt werden, da diese im Gegensatz zu den fossilen Energieträgern CO₂-neutral sind. Österreich hat sich bereits im Rahmen des EU Klima- und Energiepaketes 2020 dazu verpflichtet, den Anteil der erneuerbaren Energie im Vergleich zu den 32,8% vom Jahre 2015 auf 34% zu steigern. In Österreich ist der Betrag erneuerbarer Energien im Jahre 2015 mit 106.694 GWh gegeben. Von den erneuerbaren Energiequellen liefern vor allem die Wasserkraft mit 37,3% und die, für die FT Synthese bedeutende, Biomasse mit 29,2% den größten Anteil. (4)

Bioenergy 2020+ betreibt am Standort Güssing zwei FT Anlagen die mittels Biomassevergasung und FT Synthese gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe produziert. Mit der FT Prozesskette im Labormaßstab können 5-10l FT Rohprodukt pro Tag hergestellt werden. Mit der Barrel per Day (BpD) Anlage wird bis zu einem Barrel pro Tag an FT Rohprodukt erzeugt. (5)

Beide Anlagen verwenden einen SCBR zur FT Synthese, in dem Synthesegas zu Kraftstoffen und Wachs umgewandelt wird. Im Reaktor entstehen aufgrund der Reaktion von H₂ und CO an der Katalysatoroberfläche Kohlenwasserstoffe mit einer C_{Zahl} von Methan (C1) bis zu Wachsen mit einer C_{Zahl} >C60.

Bisher wurde die hochparaffinische Wachsphase durch Hydroprocessing direkt in Diesel und Kerosin umgewandelt. (6)

In der Studie „Market Analysis for Fischer-Tropsch Waxes“ wurde der jährliche Verbrauch synthetischer Wachse im amerikanischen Raum mit 190 Millionen kg angegeben. Dabei werden jährlich etwa 21 Millionen kg von FT und Polyethylen Wachs verbraucht. (7) Der allgemeine Wachsverbrauch wird laut dieser Studie ausgehend vom Jahre 2010 bis 2020 um etwa 2% ansteigen. Aufgrund der verschiedenen Anwendungsbereiche von Wachs wie etwa in der Kerzenherstellung, in Verpackungs- oder bei Pflegeprodukten ist hier ein interessanter Markt gegeben. Während im Jahr 2010 das meiste Wachs aus Rohöl hergestellt wurde, wird in Zukunft aufgrund neuer Gesetzgebungen die Produktion der fossilen Wachse immer weniger werden. Die Herstellung von FT Wachsen aus Biomasse liefert deswegen eine mögliche wirtschaftliche Alternative. (7)

Eine detailliertere Analyse über die verschiedenen Anwendungsgebiete von Wachs findet man in dem Buch „Developments in Petroleum Science“ im Abschnitt „Applications of Paraffin Waxes and Liquid Paraffins“. (8)

Des Weiteren beschäftigt sich die Diplomarbeit „Charakterisierung von FT Wachsen“ von Dipl.-Ing Johannes Niel mit der Bedeutung von FT Wachsen aus Biomasse in naher Zukunft. (9)

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Aufreinigung von FT Rohwachs aus Güssing. Das Rohwachs ist mit Katalysator- und einer geringen Menge an Eisenpartikeln verunreinigt, die durch Abrieb in das FT Rohwachs gelangen. Darüber hinaus befinden sich im Rohwachs leichter flüchtige Kohlenwasserstoffen, die aufgrund der unscharfen Trennung des Kondensators im Produkt sind. Damit das FT Wachs in der Industrie verwendet werden kann, ist es notwendig die Verunreinigungen durch die Partikel abzutrennen. Im Optimalfall liegt die Partikelkonzentration dann unter der Nachweisgrenze. Außerdem könnten so die Katalysatorpartikel rückgewonnen und recycelt werden. Die Abtrennung der leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffe ist erforderlich, damit die Ausbeute an den flüssigen Kraftstoffen erhöht wird und das Wachs sonst zu schmierig ist.

Deswegen ist im Zuge dieser Arbeit zunächst ein geeignetes Verfahren auszuwählen, mit dem die restlichen flüssigen Kohlenwasserstoffe aus dem FT Rohwachs abgetrennt werden. Anschließend soll mit einem ausgewählten Verfahren der Katalysator- und die Eisenpartikel aus dem Rohwachs entfernt werden. Mit Hilfe von geeigneten Messmethoden soll das gereinigte Wachs hinsichtlich der Kohlenwasserstoffverteilung und der vorhandenen Aluminium-, Cobalt- und Eisenkonzentration untersucht werden. Zusätzlich sind zur Beurteilung der Partikelabscheidung der Abscheidegrad für den Katalysator und das Eisen zu bestimmen und miteinander zu vergleichen. Abschließend soll anhand der Ergebnisse eine mögliche Ausführung im größeren Maßstab in der Anlage in Güssing diskutiert werden.

4 Stand der Technik

4.1 Fischer-Tropsch Verfahren

4.1.1 Definition

Die FT Synthese ist ein technischer Prozess um aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid industriell synthetische Kohlenwasserstoffe herzustellen. (10)

4.1.2 Historischer Hintergrund

Sabatier und Senderens schafften im Jahre 1902 die Grundlage für die FT Synthese, indem sie erstmals Methan durch Kohlenmonoxid-Hydrierung herstellten. Dabei wurden Mischungen von Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei bis zu 280°C unter atmosphärischem Druck über Nickel- und Cobalt-Katalysatoren geleitet. (10)

Im Jahre 1923 wurde von Franz Fischer und Hans Tropsch erstmals ein Verfahren entwickelt, mit dem unter Verwendung von Eisenspänen und Kaliumkarbonat als Katalysatoren ein Produktgemisch hergestellt wurde, aus dem durch Entwässerung und Destillation ein Motorenkraftstoff gewonnen wurde. Das erste Verfahren lief bei einem Druck von 100bar und einer Temperatur von 400°C ab. Im Jahre 1925 wurden bei Temperaturen von 250 bis zu 400°C unter atmosphärischem Druck höhere Kohlenwasserstoffe gewonnen. Die verwendeten Katalysatoren basierten auf Eisen, Cobalt und Nickel mit verschiedenen Zusätzen zur Aktivierung. Die Erkenntnisse aus diesem Verfahren hinsichtlich Druck, Temperatur und Katalysatoren werden noch heute als Grundlage für die weiterführende Forschung verwendet. (11)

Im Allgemeinen stellt man mit der FT Synthese aus CO und H₂ Kohlenwasserstoffe her. Die Verfahren werden dabei je nach Rohstoff unterschiedlich bezeichnet. Wird Kohle oder Erdgas als Ausgangsstoff verwendet so werden die erzeugten Produkte als CtL (Coal-to-Liquid) bzw. GtL (Gas-to-Liquid) bezeichnet. Bei Biomasse werden die Produkte als BtL (Biomass-to-Liquid) bezeichnet. (12)

Die FT Anlagen wurden zunächst in Deutschland vor und während des zweiten Weltkriegs errichtet. Nach dem Krieg wurden die FT Anlagen im Vergleich zu den fossilen Kraftstoffen als nicht wirtschaftlich angesehen. Mit der Erdölkrise in den 80er Jahren erlang das Verfahren wieder an Bedeutung. (13)

Die Firmen Sasol und Shell betreiben momentan die größten CTL-bzw. GTL-Anlagen. (12)

In Tabelle 1 ist ein Überblick über die momentan größten kommerziellen FT Anlagen gegeben. (14)

Tabelle 1: Überblick über bestehende FT Anlagen (14)

Unternehmen	Standort	Kapazität in bpd	Rohstoff	Inbetriebnahme
Sasol	Sasolburg	2500	Kohle	1955
Sasol	Secunda	85000	Kohle	1980
Sasol	Secunda	85000	Kohle	1982
MossGas	Mossel Bay	30000	Erdgas	1992
Shell	Bintulu	14700 (15)	Erdgas	1993
Sasol/ Katar Petroleum	Katar	34000	Erdgas	2006
SasolChevron	Escravos	34000	Erdgas	2007
Shell	Katar	140000	Erdgas	2009

Sasol ist im Bereich der FT Synthese seit 1955 aktiv und hat mittlerweile zwei Anlagen mit einer Produktionskapazität von 85.000 Barrels pro Tag. In Malaysia ist eine FT Anlage der Firma Shell, die bis zu 14 700 Barrel pro Tag FT Produkte erzeugt. (15) Shell betreibt die größte FT Anlage in Katar mit einer Kapazität von bis zu 140 000 Barrels pro Tag. (16) (12)

In Europa befinden sich aus ökologischen und politischen Gründen BTL-Anlagen im Labor- bzw. Pilotmaßstab, in Österreich durch CHP Güssing oder in den Niederlanden durch ECN Biomass. (12)

4.1.3 Verfahrensschritte zur Produktion von synthetischen Kohlenwasserstoffen

Für die Herstellung der synthetischen Kohlenwasserstoffe sind verschiedene Verfahrensschritte notwendig, die vereinfacht in Abbildung 1 ersichtlich sind.

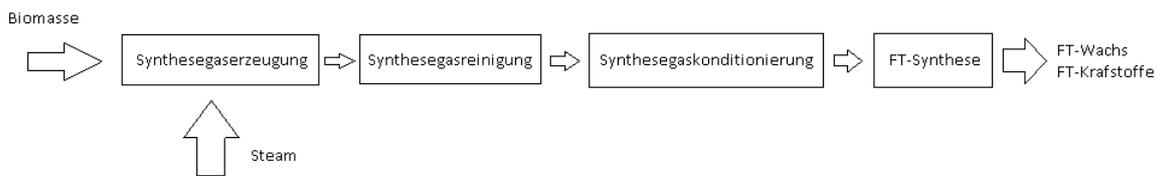


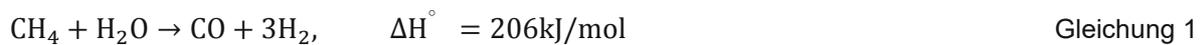
Abbildung 1: Verfahrensschritte der FT Synthese (6)

Bei der Synthesegaserzeugung wird die feste Biomasse (oder ein anderer Kohlenstoffträger) in Synthesegas umgewandelt, das zum größten Teil aus H_2 und CO besteht. Die Synthesegasreinigung ist erforderlich, damit Verunreinigungen wie z.B.: Schwefel- und Chlorkomponenten entfernt werden. Die Synthesegaskonditionierung dient dazu, dass der korrekte Druck und das gewünschte H_2 : CO Verhältnis eingestellt werden. (6) In den nachfolgenden Kapiteln 4.1.3.1, - 4.1.3.3 werden die einzelnen Schritte genauer beschrieben.

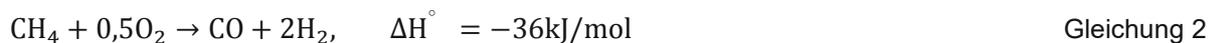
4.1.3.1 Synthesegaserzeugung

Für die Synthesegaserzeugung wird ein Kohlenstoffträger wie Erdgas, Biomasse oder Kohle benötigt. Welches Verfahren zur Erzeugung des Synthesegases verwendet wird hängt vom verwendeten Einsatzstoff ab. Außerdem unterscheiden sich die einzelnen Verfahren hinsichtlich der Bauart, der Reaktionsführung und den Betriebsbedingungen, die das für die FT Synthese wichtige $H_2:CO$ -Verhältnis beeinflussen.

Wird Erdgas als Rohstoff verwendet, so entsteht das Synthesegas über die Reformierung und der partiellen Oxidation. Beim Steamreforming reagieren Methan und Wasserdampf mit Hilfe von nickelbasierenden Katalysatoren in einer endothermen Reaktion zu CO und H_2 (siehe Gleichung 1).



Die Reaktionsenergie kann dabei entweder allotherm durch einen Wärmeaustauscher oder autotherm durch Teilverbrennung des Erdgases eingebracht werden. Bei der partiellen Oxidation reagieren Methan und Sauerstoff unter Mitwirkung von Katalysatoren auf Edelmetallbasis in einer exothermen Reaktion (siehe Gleichung 2).



Mit Hilfe des Edelmetallkatalysators lassen sich der Druck und die Temperatur der partiellen Oxidation herabsetzen, wodurch sich zum Beispiel die Temperatur oder der O_2 -Bedarf reduzieren lassen. Beim Einsatz von festen Rohstoffen erfolgt die Synthesegaserzeugung über die Vergasung. Als Vergasungsmittel können dabei zum Beispiel O_2 oder H_2O verwendet werden (siehe Gleichung 3).



Als fester Rohstoff werden dabei Kohle, Biomasse, Klärschlamm, biogene Abfallstoffe und Rückstände aus der Erdölveredelung oder Plastikabfall verwendet. Die Auswahl des Vergasers erfolgt dabei abhängig von der Beschaffenheit des jeweiligen Einsatzstoffes (Partikelgröße, chemische Zusammensetzung und Feuchtigkeit). Als Vergaser werden Wanderbett-, Wirbelschicht- oder Flugstromreaktoren verwendet, die sich in ihrer Bauart, Reaktionsführung und den jeweiligen Betriebsbedingungen unterscheiden, die über die Zusammensetzung des erzeugten Synthesegases entscheiden. (12) In der Biomassevergasung werden hauptsächlich Wirbelschicht- und Flugstromvergaser verwendet. (17)

4.1.3.2 Synthesegasreinigung

Das Synthesegas enthält neben den erwünschten gasförmigen Komponenten H_2 und CO auch Nebenprodukte und Verunreinigungen die für die Anlage schädlich und unerwünscht sind, da sie zu Erosion, Korrosion, Anlagerungen in Anlagenteilen sowie zu einer Beschädigung des Katalysators führen können. (18)

Um diese Vorgänge zu vermeiden ist der Synthesegaserzeugung ein Reinigungsschritt nachgeschaltet um Schwefel- und Stickstoffverbindungen, Alkalien, Teere sowie Feststoffpartikel abzuscheiden.

Welche Verunreinigungen dabei im Synthesegas enthalten sind hängt vom Verfahren ab mit dem dieses erzeugt wurde.

In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die möglichen Verunreinigungen, ihr Gefahrenpotential sowie Verfahren zur Abscheidung aufgelistet.

Tabelle 2: Abscheideverfahren von Verunreinigungen im Synthesegas (18)

Verunreinigung	Gefahr	Abscheideverfahren
Partikel	<ul style="list-style-type: none"> Erosionen 	<ul style="list-style-type: none"> Zyklon im Vergasungsteil nasse Reinigung in Wäschern Sandbettfilter Elektrofilter
Teere	<ul style="list-style-type: none"> Anlagerungen, Verstopfungen 	<ul style="list-style-type: none"> Physikalische Abscheidung (Wäscher, Nasselektrofilter, Sandfilter) Chemische Umwandlung (thermisch oder katalytisch)
Alkalien	<ul style="list-style-type: none"> Korrosion Gefahr für Gasturbinen 	<ul style="list-style-type: none"> Filter nach der Kondensation
Halogen-, und Stickstoffverbindungen	<ul style="list-style-type: none"> Katalysatorgifte Bildung von Schadstoffen Gefahr für Schmiermittel in Kompressoren und Gasmotoren 	<ul style="list-style-type: none"> Nasse Gaswäsche mit leicht saurer bzw. basischer Waschlösung nach Kühlung
Schwefelverbindungen	<ul style="list-style-type: none"> Katalysatorgift (Reinheiten < 0,1 ppm notwendig) 	<ul style="list-style-type: none"> Benfield-Prozess Aminwäschen Absorptive Entschwefelung Adsorption an ZnO

Die Grenzwerte für die Verunreinigungen bei einer FT Synthese mit Cobaltkatalysatoren sind in Tabelle 3 ersichtlich:

Tabelle 3: Grenzwerte für Verunreinigungen im Synthesegas (19)

Verunreinigung	Grenzwert
Partikel	< 0,1mg/Nm ³ (17)
Teere	Unter Taupunkt
Alkalien	< 1ppmV
Schwefelverbindungen	< 1ppmV
Halogen-, und Stickstoffverbindungen	< 1ppmV

4.1.3.3 Synthesegaskonditionierung

Die FT Reaktion läuft stöchiometrisch bei einem H₂:CO Verhältnis von 2:1 ab. Je nach Einsatzstoff und Verfahren weicht das H₂:CO Verhältnis im Synthesegas von diesem Wert ab. Die verschiedenen H₂:CO Verhältnisse bei den unterschiedlichen Rohstoffen sind aus der nachfolgenden Tabelle 4 zu entnehmen. Hierbei sei anzumerken, dass die Werte mit unterschiedlichen Verfahren erreicht wurden.

Tabelle 4: H₂:CO Verhältnisse im Synthesegas nach verwendeten Rohstoffen (20)

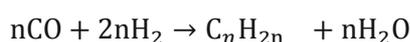
Einsatzstoff	Erdgas(Steamreformierung)	Kohle(Flugstromvergasung)	Biomasse
H ₂ :CO	1,7-3,8	0,5-1,4	0,72-2

Die Einstellung des H₂:CO Verhältnis erfolgt abhängig vom jeweiligen FT Katalysator und je nachdem ob H₂ oder CO im Überschuss vorliegt. Bei Erdgas liegt das Synthesegas mit erhöhtem H₂ Gehalt vor, weswegen das H₂:CO Verhältnis beispielsweise durch direkte Zufuhr von zusätzlichem CO erfolgen kann. Die Einstellung des H₂:CO –Verhältnisses erfolgt bei der Verwendung von cobaltbasierenden FT Katalysatoren entweder durch direkte Zufuhr von H₂ bzw. CO oder durch Zufuhr von Wasserdampf in einer CO-Shift Stufe. Wird für die FT Synthese ein eisenbasierter Katalysator verwendet, so lässt sich das H₂:CO Verhältnis direkt während der Synthese einstellen, da diese im Gegensatz zu den Cobaltkatalysatoren eine CO-Shift Aktivität aufweisen. (20)

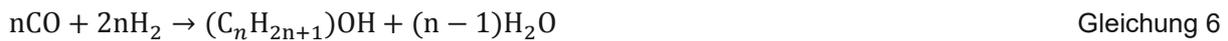
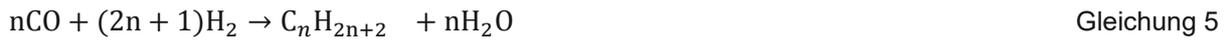
4.1.4 Reaktionsmechanismus der FT Synthese

Die FT Synthese arbeitet nach dem Prinzip einer heterogenen Kettenwachstumsreaktion. Aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden an einem Metallkatalysator zu Beginn –(CH) – Bausteine und in weiterer Folge die Kohlenwasserstoffketten erzeugt.

Während der FT Synthese werden je nach Prozessbedingungen verschiedene Produkte wie Alkene (Gleichung 4), Alkane (Gleichung 5), Alkohole (Gleichung 6), Aldehyde (Gleichung 7) und Carbonsäuren (Gleichung 8) gebildet. (21)



Gleichung 4



Bei Eisenkatalysatoren läuft während der Synthese zusätzlich noch die Wassergas-Shift-Reaktion ab, die in Gleichung 9 ersichtlich ist.



Der genaue Reaktionsmechanismus der Synthese ist sehr komplex und bis heute nicht vollständig geklärt. (22) Detaillierte Erklärungen zum Reaktionsmechanismus der FT Synthese sind in der Literatur wie „Der Reaktionsmechanismus der FT Synthese“ von Anderson (23) oder in „Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction“ von Markvoort (24) zu finden. Vereinfacht lässt sich die Reaktion in den Teilschritten Ketteninitiation, Kettenwachstum und Kettenabbruch darstellen (siehe Abbildung 2).

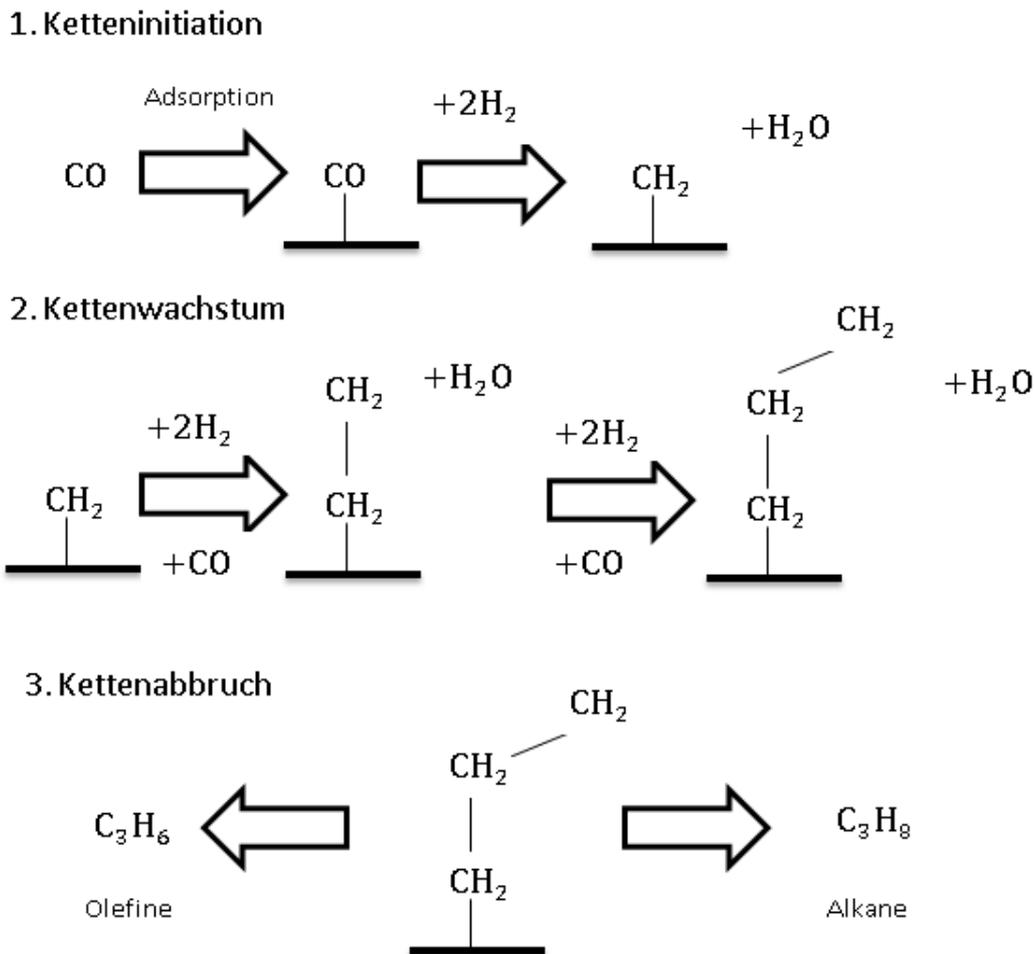


Abbildung 2: Vereinfachte Darstellung des Reaktionsmechanismus der FT Synthese (18)

Die gebildeten Produkte (Primärprodukte) können mit Ausnahme der n-Alkane wieder an den Katalysator adsorbiert werden und sekundäre Reaktionen eingehen. Bei den Sekundärreaktionen kommt es dabei vor allem zur Hydrierung und Isomerisierung von Olefinen zu Alkanen sowie zur Kettenanlagerung und weiterem Kettenwachstum.

Durch die FT Synthese kann eine große Produktbreite gewonnen werden, die von gasförmigen Kohlenwasserstoffen bis zu langkettigen Wachsen reicht. (18)

4.1.5 Betriebsbedingungen und Reaktortypen

Der aktuelle Stand der Technik sind Hoch- und Niedertemperaturprozess der FT Synthese. Bei dem Hochtemperaturprozess, mit Temperaturen von 300-350°C, werden Katalysatoren auf Eisenbasis eingesetzt und als Produkte Benzin und niedermolekulare Olefine erzeugt. Beim Niedertemperaturprozess werden bei Temperaturen von 200-240°C mit Eisen- oder Cobaltkatalysatoren vor allem Mitteldestillat und Wachs erzeugt. Da die FT Reaktionen hoch exotherm sind, ist es notwendig die Reaktionswärme schnell vom Katalysator abzuführen, da es sonst zur Überhitzung des Katalysators kommt. In weiterer Folge kann es dadurch zu einer höheren Deaktivierung des Katalysators sowie zur erhöhten Bildung von Methan kommen. (25)

Als Reaktortypen werden für die FT Synthese Festbett-, Wirbelschicht-, Microchannel oder ein SBCR verwendet, die im nachfolgenden Abschnitt kurz beschrieben werden.

4.1.5.1 Festbettreaktor

Die Festbettreaktoren waren in den 1950er Jahren die ersten kommerziellen Reaktoren mit denen die FT Synthese realisiert wurde. Der schematische Aufbau eines Festbettreaktors ist in Abbildung 3 ersichtlich. In dem Reaktor sind mehrere Zylinder angeordnet, in denen ein Katalysator als Festbett vorliegt und vom Synthesegas durchströmt wird. Auf der Außenseite der Zylinder strömt währenddessen das Kühlmedium vorbei. Aufgrund der hohen Synthesegasgeschwindigkeit ist eine verbesserte Abfuhr der Reaktionswärme möglich. Ein Vorteil der Festbettreaktoren ist der sehr niedrige Abrieb. Außerdem können die Reaktoren durch Scale-Up einfach vom Pilotmaßstab für eine kommerzielle Anlage ausgelegt werden. Auch eine Trennung des Wachses vom Katalysator im Reaktor ist ohne zusätzliches Equipment möglich. (26)

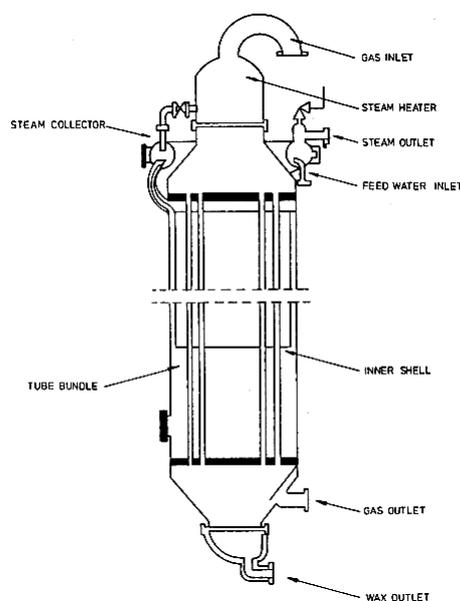


Abbildung 3: Aufbau eines Festbettreaktors (25)

4.1.5.2 Wirbelschichtreaktor

Bei den Wirbelschichtreaktoren unterscheidet man zwischen einem fast fluidized bed (FFB) und einem circulized fluidized bed (CFB). Der schematische Aufbau der beiden Wirbelschichtreaktoren ist in Abbildung 4 ersichtlich. Beim FFB ist der Katalysator immer im Reaktionsbereich und die Kühlung erfolgt durch innen geführte Rohre. Im Gegensatz zum FFB zirkuliert beim CFB der Katalysator und die Kühlung erfolgt außerhalb des Reaktionsbereiches. (26) Bei beiden Reaktoren kann die Reaktionswärme aufgrund des guten Wärmeaustauschverhaltens prinzipiell gut abgeführt werden. (25) Die Vorteile der FFB Reaktoren gegenüber der CFB Reaktoren liegen bei den niedrigeren Kosten in der Konstruktion (etwa 40% geringer) und der kleineren Baugröße bei gleicher Produktionsrate. Außerdem wird die Schüttdichte bei den FFB Reaktoren aufgrund von Kohlenstoffabscheidung nicht so stark verringert und die Deaktivierung des Katalysators ist nicht so hoch wie bei den CFB Reaktoren, wodurch der Katalysatorverbrauch niedriger ist. (25)

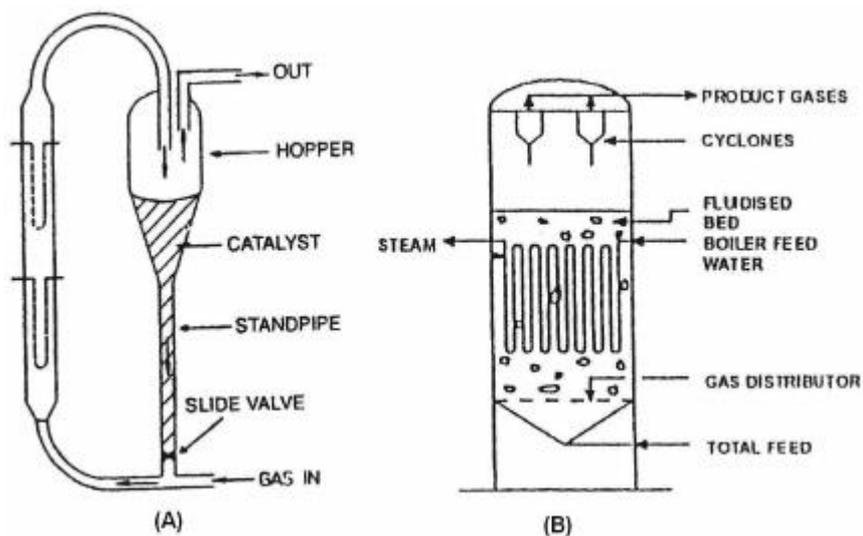


Abbildung 4: Aufbau der Wirbelschichtreaktoren (A: CFB-Reaktor, B: FFB-Reaktor) (25)

4.1.5.3 Slurry-Bubble-Column-Reaktor (SBCR)

Der SBCR wird als geeigneter Reaktor für die Produktion von Wachs genannt. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 5 ersichtlich. Beim SBCR wird das Synthesegas über einen Verteilerboden zugeführt und der Katalysator bildet mit dem flüssigen Wachs eine Suspension. Über Wärmeaustauschrohre erfolgt im Reaktorinneren die benötigte Wärmeabfuhr. Die Vorteile von diesem Reaktortyp sind die höhere Produktqualität sowie die relativ günstige Bauweise. Nachteilig sind die hohe Empfindlichkeit des Katalysators und das benötigte Trennverfahren des Reaktorwachses von den Katalysatorresten. (20)

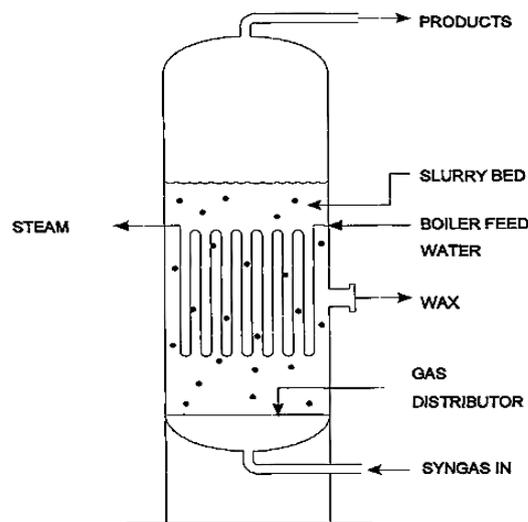


Abbildung 5: Aufbau eines SBCR (26)

4.1.5.4 Microchannelreaktor

Der Microchannelreaktor ist einer der neuesten Reaktoren. Hierbei sei zu erwähnen dass die Technologie dieser Reaktoren im Forschungsstadium ist und noch getestet wird. Prinzipiell befinden sich in diesem Reaktor mehrere dünne, mit dem Katalysator beschichtete Kanäle mit einem Durchmesser $< 1\text{mm}$, die vom Synthesegas durchströmt werden. In diesen Reaktoren ist aufgrund des guten Wärmeaustausches in den dünnen Kanälen eine annähernd isotherme Betriebsweise möglich. Zusätzlich wird in den Reaktoren eine höhere Katalysatorbeladung ermöglicht. (27)

4.1.6 Verwendete Katalysatoren

Prinzipiell eignen sich alle Metalle der Gruppe 8 um die Reaktionsgeschwindigkeit von Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen zu erhöhen. Ruthenium hat sich dabei nach Eisen, Nickel und Cobalt als aktivstes Metall für die FT Reaktion herausgestellt. Das Molekulargewicht der gebildeten Kohlenwasserstoffe nimmt in Abhängigkeit vom Metall in der Reihenfolge Ru>Fe>Co>Rh>Ni>Ir>Pt>Pd ab. Ruthenium ist als Katalysator üblicherweise aus Kostengründen nicht in Betracht zu ziehen und Nickel-Katalysatoren erzeugen bei der Produktion viel Methan. Sowohl Eisen wie auch Cobalt werden als häufigstes Metall für die industrielle FT Synthese eingesetzt. Die nachfolgende Tabelle 5 stellt die beiden Katalysatoren hinsichtlich verschiedener Aspekte gegenüber:

Tabelle 5: Vergleich von Cobalt- und Eisenkatalysatoren (28)

Parameter	Cobaltkatalysator	Eisenkatalysator
Kosten	Sehr teuer	billig
Lebenszeit	hoch (29)	hoch (29)
Produktivität bei hoher Konversion	hoch	niedrig
Kettenlängenwachstumswahrscheinlichkeit α	0,85-0,89 (29)	0,7-0,95 (29)
Wassergas-Shift Reaktion	Nicht signifikant	signifikant
Maximaler Schwefelgehalt	<0,1ppmV	<0,2ppmV
Flexibilität von Temperatur und Druck	niedrig	Sehr hoch
H ₂ /CO Rate	2	0,5-2
Abriebfestigkeit	gut	schlecht

Die Cobaltkatalysatoren sind im Vergleich zu den Eisenkatalysatoren teurer. Wasser das während der FT Synthese erzeugt wird verlangsamt die Reaktionsrate bei Eisenkatalysatoren deutlicher als bei Cobaltkatalysatoren. Eisenkatalysatoren neigen dazu mehr Olefine zu bilden. Beide Katalysatoren sind relativ empfindlich auf Schwefel, weswegen das Synthesegas bei Eisenkatalysatoren eine Konzentration $\leq 0,2$ ppmV und bei Cobaltkatalysatoren $\leq 0,1$ ppm aufweisen muss. (28)

4.1.7 FT Produktverteilung

Damit Auskunft über die zu erwartende Selektivität getroffen werden kann, wird mit Hilfe der Anderson-Schulz-Flory-Verteilung die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α bestimmt.

Hierbei wird angenommen, dass sich alle Kohlenwasserstoffe an der Katalysatoroberfläche im Zuge des Kettenwachstums mit derselben Wahrscheinlichkeit um ein C Atom verlängern. Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit, dass sich eine Kette aus n Kohlenstoffatomen auf $n+1$ Kohlenstoffatome erhöht, sei mit α gegeben. Die Gegenwahrscheinlichkeit dass die Kettenverlängerung nicht am Kettenende stattfindet und somit eine Verlängerung der Kette nicht möglich ist, sei mit $1 - \alpha$ gegeben, wodurch sich für die Wahrscheinlichkeit P_n , dass sich eine Kohlenwasserstoffkette aus n Kohlenstoffatomen zusammensetzt, folgender Zusammenhang in Gleichung 10 ergibt (30):

$$P_n = \alpha^{n-1} \cdot (1 - \alpha) \quad \text{Gleichung 10}$$

P_n entspricht der Molfraktion des n -ten Oligomers. Mit der Annahme dass die Masse einer Methylgruppe unabhängig von der Position in einem Polymer ist, so lässt sich die Massefraktion W_n eines n -langen Polymers mit dem folgenden Zusammenhang aus Gleichung 11 berechnen (30):

$$W_n = n \cdot \alpha^{n-1} \cdot (1 - \alpha)^2 \quad \text{Gleichung 11}$$

Die Verteilung der Kohlenwasserstofffraktionen in Abhängigkeit von der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit im FT Produkt ist in der nachfolgenden Abbildung 6 ersichtlich:

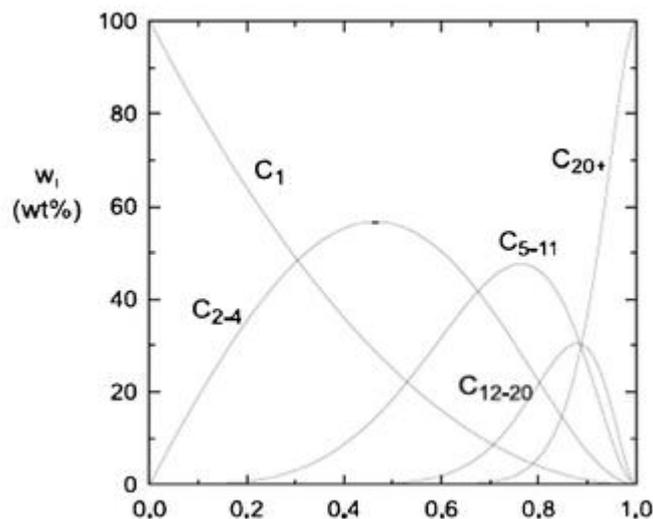


Abbildung 6: Verteilung der Kohlenwasserstofffraktionen im FT Produkt in Abhängigkeit von der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (31)

4.1.8 FT Versuchsanlagen in Güssing

In Güssing befinden sich zwei FT Versuchsanlagen, in denen jeweils in einem SBCR gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe gewonnen werden. Die Laboranlage wurde im Jahre 2004 errichtet und ist für einen Synthesegasstrom von 3,5 – 7,5 Nm³/h ausgelegt. Als Katalysatoren für die Synthese werden vorkommerzielle FT Katalysatoren verwendet. Im Folgenden Abschnitt wird die Versuchsanlage im Labormaßstab genauer erklärt. In Abbildung 7 ist zunächst der schematische Aufbau ersichtlich:

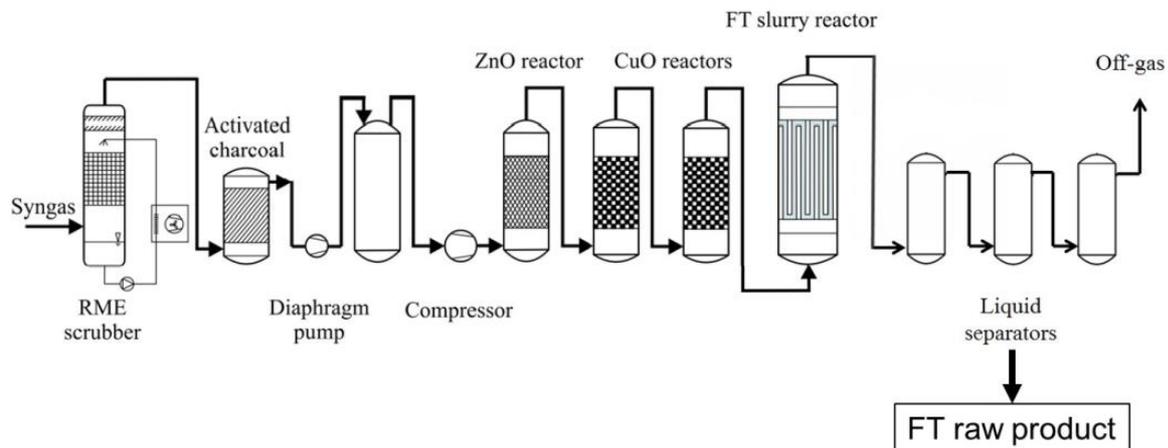


Abbildung 7: Schematischer Aufbau der Fischer-Tropsch Anlage in Güssing (6)

Das Synthesegas wird hierbei zunächst von Teeren und Feststoffpartikeln mit einem Filter gereinigt und dann mit RME in einem Wäscher getrocknet. (32) Die Trocknung im Wäscher ist notwendig, da das Produktgas einen Wasseranteil von etwa 10vol% besitzt, das später im Gasverdichter sonst auskondensieren würde. Zusätzlich wird das Synthesegas in dem Wäscher von Teeren gereinigt. Nach der Trocknung wird das Gas in Aktivkohle von Schwefel und anderen Verunreinigungen abgetrennt. Das Gas wird dann zunächst in einer Membranpumpe auf den Vordruck von 5bar und anschließend in einem Kolbenverdichter auf den Betriebsdruck von 18-24bar komprimiert. Nach der Verdichtung wird das Gas durch Zink- und Kupferoxid Reaktoren geführt, um die restlichen S-Verbindungen abzutrennen. Danach wird das Gas auf die Betriebstemperatur von etwa 230°C erwärmt und in den 20Liter umfassenden SBCR geführt, wo es zur eigentlichen Synthese kommt. Aus dem Reaktor treten die erzeugten Kohlenwasserstoffe gasförmig und flüssig über Sintermetall-Filterkerzen mit einer Porengröße von 5µm aus. Anschließend werden diese dreistufig in Hochdruckkondensatoren verflüssigt. Im Optimalfall würden im ersten Kondensator die Kohlenwasserstoffe mit Siedetemperaturen von über 320°C als Wachse vorliegen. Im zweiten Kondensator sollten die Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180°C bis 320°C als Diesel vorliegen und im dritten Kondensator die restlichen Kohlenwasserstoffe als Naphtha. (6) (32)

Die Kondensatoren können allerdings eine solch genaue Trennung nicht erzeugen, weswegen in der Wachsfraktion noch etwa 40wt.% flüssige Kohlenwasserstoffe vorliegen.

Basierend auf den Versuchsergebnissen der Laboranlage wurde dann im Jahre 2016 eine FT Pilotanlage für eine Produktionskapazität von 1bpd ausgelegt, auf die nicht im Detail eingegangen wird.

4.2 Grundlagen Wachs

4.2.1 Historischer Hintergrund

Wachs ist eines der ältesten Materialien das von Menschen genutzt werden kann und wird heutzutage als Additiv oder aktive Substanz eingesetzt. Aufgrund seiner wenig toxischen Eigenschaften wird davon ausgegangen dass der Einsatz von Wachs in Zukunft weiter ansteigt. (33)

Der Prototyp für Wachs ist das Bienenwachs. Bienenwachs ist bei Raumtemperatur fest und beginnt zwischen 35 und 40°C langsam zu schmelzen. Abgesehen vom Bienenwachs umfasst die wissenschaftliche und kommerzielle Definition von Wachs einen weitaus größeren Bereich. Nachweislich wurde es im alten Ägypten als Rohstoff zur Herstellung von Gießformen und als Oberflächenbeschichtung verwendet. In der Kolonialzeit wurde Wachs in Form von z.B.: Karnaubawachs erstmals nach Europa gebracht. Lange Zeit war nicht viel über die chemische Zusammensetzung von Wachs bekannt und erst im 18. Jahrhundert stellte sich heraus, dass es sich beim Bienenwachs um ein tierisches und nicht pflanzliches Produkt handelt. Seit dem Jahre 1823 ist Wachs als wissenschaftliches Fachgebiet mit Seifen, Öl, Fette und Wachse eingeschrieben. Im Jahre 1935 wurde das erste vollsynthetische Wachs im Zuge der FT Synthese produziert. 1939 wurde mit dem Hochdruck-FT Prozess erstmals Polyethylenwachs hergestellt und seit 1953 ist es auch beim Niederdruckverfahren von Ziegler produzierbar. Weil eine große und stetig wachsende Menge von natürlichen und synthetischen Wachsen vorhanden ist, wird davon ausgegangen, dass Wachs über die nächsten Jahrzehnte weiterhin von großer Bedeutung sein wird. (33)

4.2.2 Definition

Typischerweise sind Wachse nicht eine einzige chemische Verbindung sondern komplizierte Mischungen. Die frühere Definition, dass Wachse Ester von langkettigen Carbonsäuren mit langkettigen Alkoholen sind, ist nicht mehr zeitgerecht. Die Definition wird nur bei speziellen Wachsen angewendet (z.B.: Bienenwachs), diverse andere Wachse lassen sich dadurch nicht kategorisieren. In der Literatur „Spektrum der Wissenschaft“ (34) wird Wachs als „Sammelbegriff für wasserunlösliche, bei Raumtemperatur feste, in der Wärme plastisch verformbare Substanzgemische“ definiert. Heutzutage werden Wachse bevorzugt nach ihren physikalischen Eigenschaften und anhand ihrer Anwendung klassifiziert. Die passendste Definition von Wachsen wird bei der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft (33) gefunden. Diese besagt, dass Wachse per Definition folgende Eigenschaften aufweisen müssen:

- Ein Tropfpunkt kleiner 40°C
- Die Schmelzviskosität darf den Wert 10 000 mPas 10°C über dem Tropfpunkt nicht überschreiten
- Sie müssen unter geringem Druck polierbar sein und eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit aufweisen
- Bei 20°C müssen sie knetbar, schwer brüchig, grob oder feinkristallin, transparent oder undurchsichtig, hochviskos oder flüssig sein
- Über 40°C sollen sie ohne Zersetzung schmelzen
- Über dem Schmelzpunkt muss die Viskosität eine stark negative Temperaturabhängigkeit aufweisen und die Flüssigkeit darf nicht zur Fadenbildung neigen
- Sie sollten einen Schmelzbereich zwischen 50 und 90°C, maximal 200° C aufweisen
- Wachse Brennen normalerweise mit einer Flamme nach der Zündung
- Wachse können Gele und Pasten formen und sind schlechte Wärme- und Elektrizitätsleiter

4.2.3 Einteilung der Wachse und Anwendungsgebiete

Die Einteilung der verschiedenen Wachse kann anhand ihres Ursprungs, der chemischen und physikalischen Eigenschaften und ihrer Anwendungsbereiche erfolgen. In der folgenden Abbildung 8 ist eine grundsätzliche Klassifizierung der Wachse nach ihrem Ursprung ersichtlich:

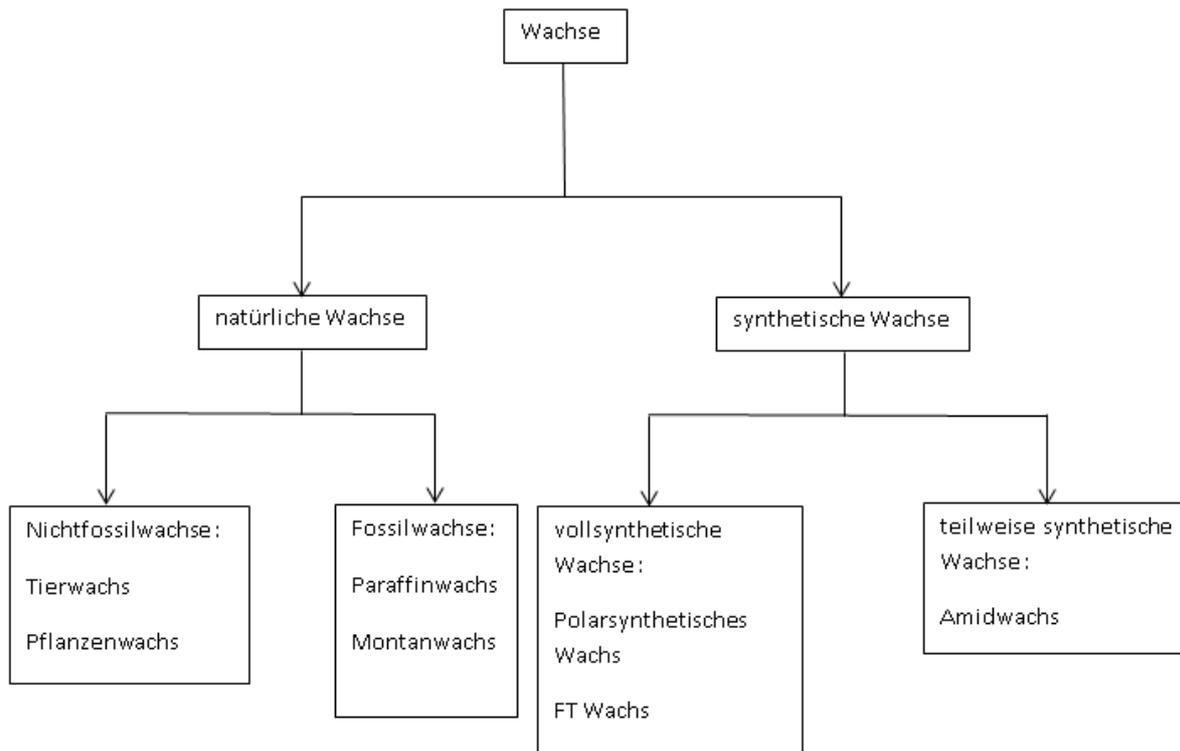


Abbildung 8: Einteilung der Wachsarten (35)

Wachse lassen sich prinzipiell in natürliche und synthetische Wachse einteilen. Unter den natürlichen Wachsen sind jene Wachse, die durch natürliche Tier- oder Pflanzenstoffwechsel entstehen. In weiterer Folge wird der Schwerpunkt hauptsächlich auf die synthetischen Wachse gelegt, da die FT Wachse in diese Unterkategorie fallen. Wenn natürliche Wachse oder wachsähnliche Materialien mit chemischen Reaktionen wie der Veresterung verändert werden, spricht man von teilweise synthetischen Wachsen. Wird ein Wachs während einer Synthese gewonnen, fällt es unter die Kategorie synthetisches Wachs. Die FT Wachse stellen eine Mischung von hochmolekularen n-Paraffinen dar, die bei Raumtemperatur in einem festen Aggregatzustand vorliegen. (36)

FT Wachse sind apolar und besitzen einen sehr breiten Anwendungsbereich. Die physikalischen- und chemischen Eigenschaften der Wachse können beliebig für gewünschte Anwendungen miteinander kombiniert werden. (33)

Typischerweise werden Wachse in Schmelzklebstoffen, Pflegeprodukten, Kerzen (35), Verpackungen oder als Schmiermittel eingesetzt. (9)

4.2.4 FT Wachs

4.2.4.1 Entstehung und Produktion

Der bekannteste Erzeuger von FT Wachs ist Sasol aus Südafrika. Sasol hat zunächst mit Eisenkatalysatoren in einem FFB die FT Produkte erzeugt. Mittlerweile verwendet Sasol hauptsächlich SBCR und CFB Reaktoren für die FT Synthese. Als Katalysator werden dabei Cobalt oder Eisen verwendet. (36) Im nachfolgenden wird nur die Produktion von FT Wachs im SBCR erklärt. Im SBCR durchströmt das Synthesegas eine Suspension aus einem fein verteilten, festen Katalysator (durchschnittliche Partikelgröße etwa 20 – 100 μm) und einem niedrig viskosen FT Reaktorwachs. Bei Reaktionstemperaturen zwischen 220-240°C und einem Druck von rund 20bar bilden sich n-Alkane und n-Alkene. Das Rohwachs macht dabei bis zu 40wt.% vom Syntheseprodukt aus.

Unter atmosphärischer Destillation werden die leichte Kohlenwasserstoff-Fraktion und das Mitteldestillat vom Wachs abgetrennt. Die Sumpfprodukte bestehen neben Alkanen auch aus Alkenen, Kohlenwasserstoffen mit Hydroxyd- und Carbonylgruppen.

Zur Reinheit und Stabilisation wird das Wachs mit Hydrofining unter Anwendung eines Katalysators verarbeitet. Das hydrierte Produkt ist praktisch frei von Alkenen, Aromaten, und Schwefelstoffen.

Die Paraffine besitzen eine feinkristalline Struktur und einen geringen Schmelzbereich sowie eine niedrige Schmelzviskosität. Der Erstarrungspunkt, die Dichte und die Härte steigen mit der durchschnittlichen molaren Masse. FT Wachse können beispielsweise bei einem Anteil von 10-20wt.% in einer Wachsmischung den Erstarrungspunkt anheben ohne dabei die Schmelzviskosität zu beeinflussen. FT Wachse sind typischerweise gut löslich in organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Naphtha und Toluol. Die FT Wachse sind völlig mischbar mit Raffineriewachsen, polyolefinen Wachsen und den meisten pflanzlichen Wachsen. (33)

4.2.4.2 Struktur , Zusammensetzung und Eigenschaften

Grundsätzlich sind die FT Wachse langkettige, wenig verzweigte Kohlenwasserstoffe, wobei die Verzweigungen wenn überhaupt nur in Form von Monomethyl- und Dimethylparaffinen auftreten. Die Kristallstruktur ist aufgrund des hohen Molekulargewichts sehr fein. (38) In Abbildung 9 ist die schematische Struktur der FT Wachse ersichtlich:

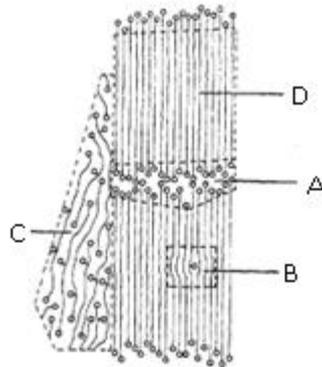


Abbildung 9: Schematische Struktur der FT Wachse (22)

Die Struktur lässt sich am besten durch die 4 verschiedenen Zonen (A, B, C, D) beschreiben. An den Kettenenden in A liegt der bewegliche amorphe Bereich vor. In B liegt der unbewegliche amorphe Bereich der Methylverzweigungen vor. In C erkennt man die niedrigschmelzenden und beweglichen i-Alkane, die während der Kristallisation zwischen den Kristalliten entstehen. In D liegt der kristalline Bereich mit typischerweise orthorhombischer Struktur vor. (22)

Die Kristallstruktur von FT Wachsen ist allgemein von Temperatur und Aggregatzustand abhängig. In der nachfolgenden Abbildung 10 sind die verschiedenen Kristallstrukturen eines typischen FT Wachses von Sasol in Abhängigkeit von der Temperatur ersichtlich:

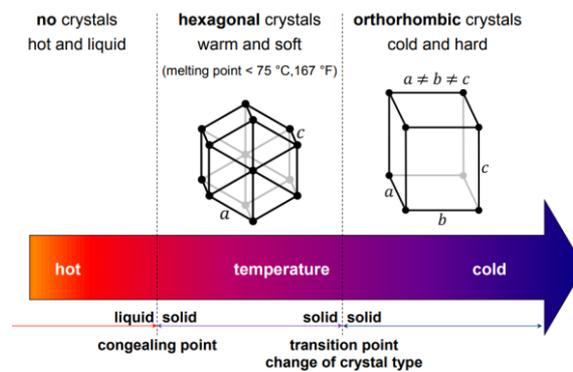


Abbildung 10: Abhängigkeit der Kristallstruktur von der Temperatur bei FT Wachsen (35)

Mit dem Mikroskop lässt sich der Unterschied zwischen erdölbasiertem Paraffin und Fischer-Tropsch Wachs feststellen, wie in der folgenden Abbildung 11 erkennbar ist. Das FT Wachs kristallisiert dabei im Gegensatz zum nadelförmig kristallisierenden Paraffinwachs laminar.

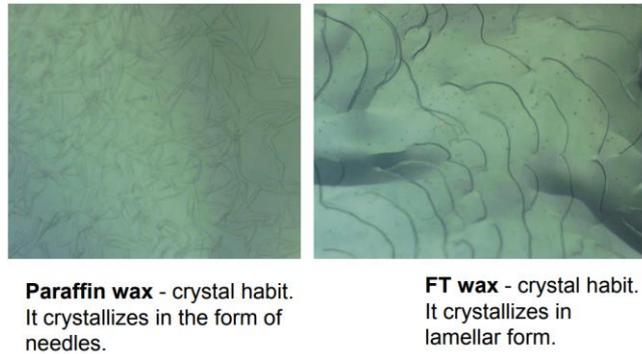


Abbildung 11: Vergleich von Paraffin- und Fischer-Tropsch Wachs hinsichtlich der Kristallstruktur (35)

4.2.4.3 Eigenschaften und Anwendungsgebiete

Das FT Wachs besitzt allgemein einen hohen Schmelzpunkt, eine hohe Härte sowie im geschmolzenen Zustand eine extrem niedrige Viskosität, weswegen es in diesem Zustand auch als Newton'sche Flüssigkeit angenommen werden darf. (22)

In vielen Fällen wird das FT Wachs durch Hydrocracken in Kraftstoffe umgewandelt oder direkt als Wachsprodukt verwendet. (39) Früher wurde häufig auch thermisches Cracken für die Aufspaltung der FT Wachse verwendet, da es ein einfacher Weg war um beispielsweise Naphtha herzustellen. Als Produkt lässt sich das FT Wachs beispielsweise als Gleit- oder Formentrennmittel in der Kunststoffindustrie verwenden. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ist als Additiv in Druckfarben und Lacken zur Einstellung der Abriebfestigkeit, Mattierung und Kratzfestigkeit.

Auch in der Kosmetikindustrie sowie bei Kautschuk, Schmelzklebstoffen, Industriereinigern, Gelee (37) und in der Metallverarbeitung sowie im Straßenbau (40) wird FT Wachs eingesetzt. Auch in der Automobilindustrie wird das FT Wachs als Thermostatwachs verwendet, da es sich aufgrund der Wärmeausdehnung von etwa 15-20% dafür besonders gut eignet. (22)

Als charakteristische Größen für das Wachs werden häufig der Tropfpunkt, die Säurezahl, die Viskosität die Nadelpenetration und die Dichte angegeben. Das Wachs lässt sich am Markt typischerweise in Form von Granulat, Pulver, Wachsdispersionen und Wachsemulsionen in der Industrie finden. (41)

4.3 Produktauftrennung im Labormaßstab

4.3.1 Flüssig-Flüssig Trennung

4.3.1.1 Einleitung

Das FT Rohwachs aus der Anlage besitzt einen hohen Anteil an leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffen, die beispielsweise als Kraftstoff verwendet werden können. Es ist daher notwendig, diese in einem ersten Aufreinigungsschritt zu entfernen. Als Trennverfahren kommt hierbei aufgrund des Siedebereiches nur eine Flüssig-Flüssig Trennung in Form einer Destillation in Frage. Wichtig hierbei ist, dass das Rohwachs bei Raumtemperatur als weicher Feststoff vorliegt und dementsprechend bei diesem Trennverfahren durch Wärmezufuhr zunächst in die flüssige Phase übergeführt werden muss.

4.3.1.2 Atmosphärische Destillation

Die Destillation ist ein thermisches Trennverfahren bei der die Trennung durch wiederholtes isobares Verdampfen und Kondensieren stattfindet. (42)

Die Destillation ist eine der wichtigsten thermischen Trennverfahren zur Reinigung von Flüssigkeiten. Mit Hilfe von Wärmezufuhr die in Laboranlagen häufig mit Hilfe eines Heizpilzes realisiert wird, wird die Flüssigkeit zum Sieden gebracht. Der dabei aufsteigende Dampf wird dann in einem anschließenden Kühler als Destillat auskondensiert. Bei dieser Art der Destillation bewegt sich nur die Dampfphase, weswegen man hier von einer Gleichstromdestillation spricht. Bei der Gegenstromdestillation, häufig auch Rektifikation genannt, wird ein Teil des aufsteigenden Dampfes dem rücklaufenden Dampf entgegengeführt. (43)

Die nachfolgende Abbildung 12 zeigt den schematischen Aufbau einer Destillationsapparatur:

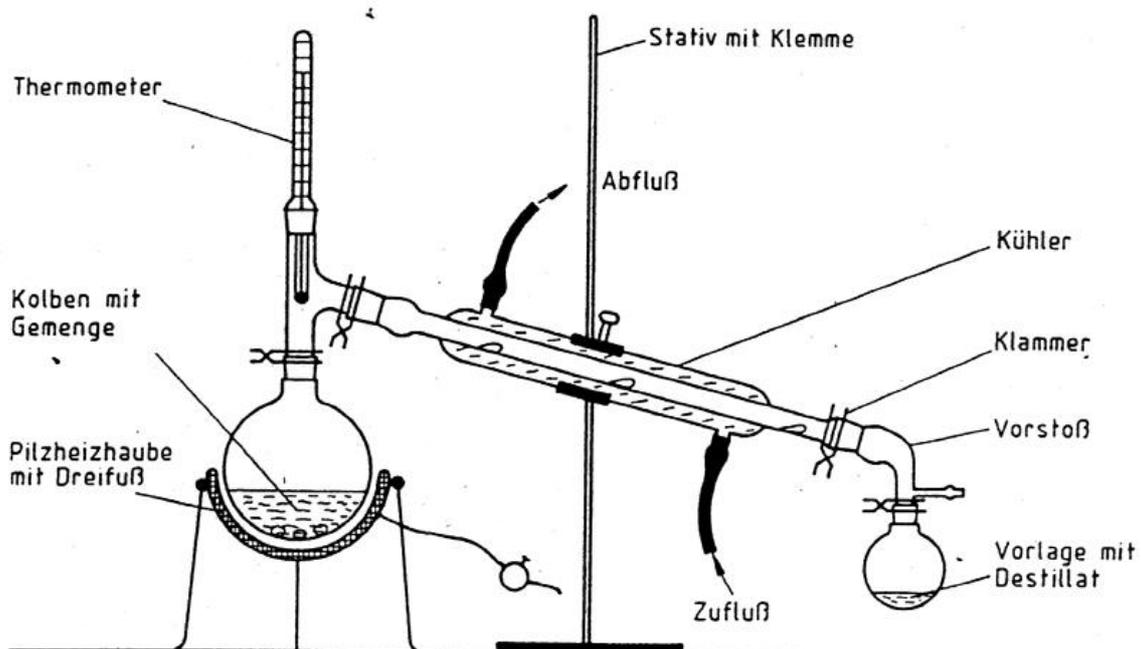


Abbildung 12: Schematischer Aufbau einer Destillation (44)

Zu der anfänglich vorhandenen flüssigen Phase wird durch Wärmezufuhr zusätzlich eine gasförmige Phase erzeugt die sich mit den leichter siedenden Komponenten anreichert. Die selektive Dampfphase liegt mit Ausnahme von azeotropen Gemischen dementsprechend in einer anderen Zusammensetzung vor als das Flüssigkeitsgemisch, aus dem sie entsteht. Im Gegensatz zur gasförmigen Phase werden in der flüssigen Phase mit Fortlauf der Destillation immer mehr schwerer flüchtigen Komponenten angereichert. Ein Maß für die Trennbarkeit eines Gemisches ist die relative Flüchtigkeit β (Trennfaktor), die das Verhältnis der Flüchtigkeit V_1 von Substanz 1 zur Flüchtigkeit V_2 von Substanz 2 ins Verhältnis stellt und in Gleichung 12 ersichtlich ist:

$$\beta = \frac{V_1}{V_2} \qquad \text{Gleichung 12}$$

Die relative Flüchtigkeit fällt üblicherweise mit steigender Temperatur, sodass es vorteilhaft ist mit niedrigerer Temperatur zu destillieren, was beispielsweise durch eine Absenkung des Arbeitsdruckes mit einer Vakuumdestillation erreicht wird. (45)

4.3.1.3 Vakuumdestillation

Wird die Destillation unter abgesenktem Arbeitsdruck durchgeführt, so wird diese als Vakuumdestillation bezeichnet. Diese ist vor allem dann von Bedeutung wenn das zu trennende Flüssigkeitsgemisch eine geringe relative Flüchtigkeit aufweist oder wenn das Gemisch sehr stark Temperaturempfindlich ist, um beispielsweise thermisches Cracken zu verhindern. (45)

4.3.2 Fest-Flüssig Trennung

4.3.2.1 Einleitung und Definition

Die Abtrennung der Partikel vom Wachs ist prinzipiell nur dann möglich wenn das Wachs in flüssiger Form vorliegt. Dementsprechend sind nur Fest-Flüssig-Trennverfahren wie beispielsweise die Sedimentation, die Filtration, das Auspressen und in weiterer Form die Magnetabscheidung von Bedeutung. Bevor auf die einzelnen Trennverfahren eingegangen wird ist es zunächst wichtig die grundlegenden Begriffe und Definitionen zu erläutern. Das zu trennende Zweiphasengemisch wird üblicherweise als Suspension, Trübe, Aufschlammung und bei hoher Feststoffkonzentration auch als Schlamm bezeichnet. Je nachdem welche Phase gewonnen werden soll bezeichnet den verfahrenstechnischen Prozess als Entwässern, Entfeuchten, Eindicken oder Auspressen. Im Zuge der Fest-Flüssig-Trennung des Reaktorwachses vom Katalysator werden sowohl das Wachs, als auch der Katalysator als Produkt rückgewonnen weswegen der Prozess in der Verfahrenstechnik als Entwässern bezeichnet wird. Die Reinigung des Rohwachses vom Restkatalysator wird als Klären bezeichnet, da hier das flüssige Wachs das Hauptprodukt darstellt. (46) In der nachfolgenden Tabelle 6 sind die physikalischen Prinzipien der Fest-Flüssig-Trennung ersichtlich:

Tabelle 6: Einteilung der Fest-Flüssig Trennverfahren (46)

Vorgang	Kraft Erzeugung	Anwendungsbeispiele
Sedimentieren	Schwerkraftfeld, Magnetfeld, Zentrifugalfeld	Absetzbecken, Sortierverfahren, Absetz-Zentrifugen, Magnetabscheider
Filtrieren	Schwerkraftfeld, Überdruck, Unterdruck, Zentrifugalfeld	Bunkerentwässerung, Druckfilter, Saugfilter, Filter-Zentrifugen
Auspressen	Schwerkraftfeld, Überdruck im Fluid, Zwangsverformung, Zentrifugalfeld	Kuchen-bzw. Schlammkompression

4.3.2.2 Sedimentation

Bei der Sedimentation wirkt eine Feldkraft (Gravitation-, Zentrifugal oder Magnetkraft) auf den abzuschheidenden Feststoff. Die Bewegungsrichtung der Flüssigkeit und die der Feldkraft sind dabei unterschiedlich, wodurch eine Anreicherung des Feststoffs und der Flüssigkeit an unterschiedlichen Stellen der Trennapparatur ermöglicht wird. Je nach Bauart wird der Feststoff dabei durch die Schwerkraft, die Zentrifugalkraft oder eine elektromagnetische Kraft angetrieben. (46)

4.3.2.3 Filtration

Bei der Filtration wird ein disperser Feststoff von einem Filtermittel aus einer Strömung zurückgehalten. Die Flüssigkeit durchströmt das Filtermittel und meist auch die zurückgehaltene Feststoffschicht und wird als Filtrat gewonnen. Hinsichtlich der Betriebsweise unterscheidet man zwischen der kontinuierlichen und der diskontinuierlichen Filtration. Je nachdem wie der Feststoff zurückgehalten wird lässt sich die Filtration in Kuchenfiltration, Tiefenfiltration und Querstromfiltration unterteilen. Bei der Kuchenfiltration wird der Feststoff durch die auf der Oberfläche vorliegenden Schicht zurückgehalten und es bildet sich ein kontinuierlich wachsender Kuchen. Besteht zu Beginn der Filtration diese Schicht nur aus dem Filtermittel, so wird diese dann zusätzlich durch den sich bildenden Kuchen erweitert. Die Porenweite der Schicht ist in diesem Fall kleiner als die Partikelgröße des Feststoffes. Bei der Tiefenfiltration dagegen erfolgt die Abscheidung in einer relativ dicken Filtermittelschicht aus Körnern oder Fasern. Charakteristisch hierfür ist, dass die Feststoffpartikel kleiner als die Porengröße des Filtermittels sind wodurch diese in das Innere der Filtermittelschicht eindringen und aufgrund von physikalisch-chemischen Vorgängen an den Oberflächen der Filtermittelkörner haften bleiben. Bei der Querstromfiltration strömt das Gemisch aus Feststoff und Flüssigkeit parallel zum Filtermittel. Der Feststoff wird größtenteils mit der Strömung mitgetragen, wodurch hier eine erhöhte Ansammlung des Feststoffes in Strömungsrichtung erreicht wird. (46)

4.3.2.4 Patente und Studien bestehender Katalysator-Wachs Trennmethode

4.3.2.4.1 Patent 1 Aufreinigung von FT Wachs mit Sedimentation

Ein bereits vorhandenes Verfahren dass zur Abscheidung der Katalysatorpartikel von FT Wachs verwendet wird ist in Patent US 6,068,760 (46) beschrieben. Katalysatorpartikel werden durch einen dynamischen Mischabscheider vom Reaktorwachs mit Hilfe von Sedimentation getrennt. Der schematische Aufbau dieses Verfahrens ist in der nachfolgenden Abbildung 13 ersichtlich. Das Wachs kann dabei sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich aus dem Reaktor entfernt werden. Um Katalysatoraustrag zu verhindern dürfen in dem entfernten Wachs maximal 0,25wt.% Katalysator enthalten sein. Das Wachs im SBCR 1 wird dabei über das Auslassrohr 2 einem oder mehreren dynamischen Mischabscheidern 6 zugeführt. Im Auslassrohr 3 werden die im Wachs überschüssigen Gasblasen über das Auslassrohr 4 aus dem Reaktor geführt. Der Mischabscheider besteht aus einer vertikalen Kammer und einem Tauchrohr 5 innerhalb der Kammer, wodurch eine ringförmige Sektion 8 zwischen Rohr und Kammer entsteht. Am Boden des Abscheiders befindet sich das Auslassrohr 7 für den Slurry, der dem Reaktor wieder zugeführt wird. Zusätzlich dazu befindet sich im Abscheider das Auslassrohr 9 für das vom Katalysator getrennte Wachs. Sobald das Reaktorwachs in den ringförmigen Abschnitt strömt setzen sich die schwereren Katalysatorpartikel am Boden des Abscheiders ab. Das leichtere Wachs strömt durch das Auslassrohr 9 und wird, falls es notwendig ist, zusätzlich noch mit einem Filter von den restlichen Partikeln getrennt und als reines Wachs 10 gewonnen. Der Slurry und die Katalysatorpartikel werden recycelt und dem Reaktor über das Auslassrohr 7 wieder zugeführt. Die Aktivität des Katalysators lässt sich dabei durch Zufuhr von entsprechendem Reduziergas steigern.

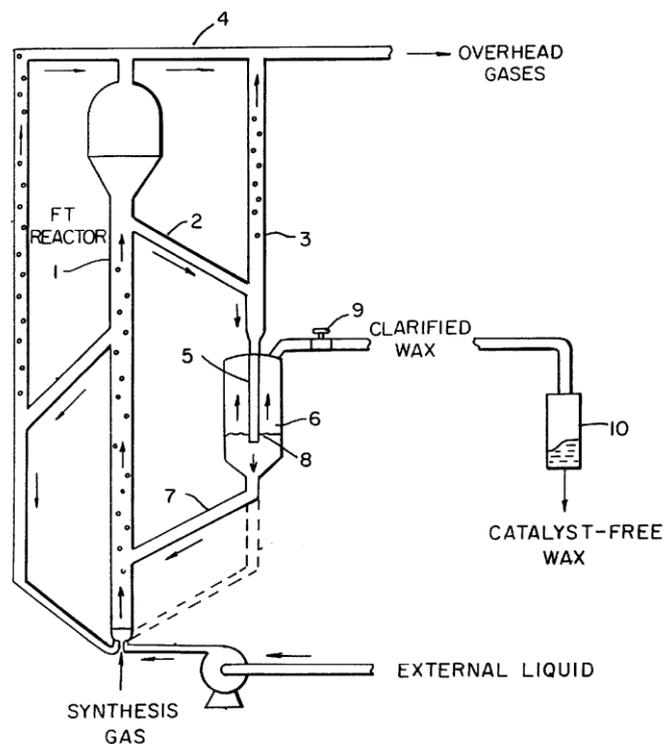


Abbildung 13: Aufreinigung von FT Wachs mittels Sedimentation (47)

4.3.2.4.2 Patent 2 Abtrennung der Katalysatorpartikeln von FT Wachs mit einem Lösungsmittel

Im Patent US 5,827,903 (48) wurde eine Methode entwickelt um magnetische Katalysatorpartikel mit einem geeigneten Lösungsmittel vom FT Wachs abzutrennen. Zusätzlich wurden die abgetrennten Katalysatorpartikel in einem weiteren Prozess in ihrer Aktivität erhöht und dem FT Reaktor wieder zugeführt. Der schematische Aufbau dieses Verfahrens ist in Abbildung 14 ersichtlich. Der FT Prozess findet in einem SBCR statt bei dem Synthesegas mit Hilfe eines dispersen Katalysators im Slurry zu Kohlenwasserstoffen und Oxygenaten (C1 bis C90) umgewandelt wird. Zur Kontrolle der Viskosität und um Gelierung des Slurry zu verhindern, wird das Wachsprodukt mit einem Teil des dispersen Katalysators abgeführt. Das abgeführte Wachsprodukt wird mit einem fluiden Lösungsmittel niedriger Dichte vermischt. Das verwendete Lösungsmittel soll das Wachs extrahieren und die Dichte des Gemisches herabsetzen. Nach der Vermischung mit dem Lösungsmittel entsteht ein Gemisch aus Lösungsmittel und Wachs, dass von dem unlöslichen Katalysator getrennt wird. Der eingesetzte Katalysator kann dabei auf Eisen, Nickel, Cobalt oder Ruthenium- Basis sein und ist zusätzlich mit einem geringen Gewichtsanteil an Kupfer, Magnesium oder Thorium vermischt. Wichtig hierbei ist, dass der Katalysator im organischen Lösungsmittel nicht lösbar ist. In dem Verfahren wird ein Katalysator verwendet der aus 100 Gewichtsteilen Eisen, zwischen 0,3 und 3 Gewichtsteilen Kupfer und zwischen 0,1 und 1,5 Gewichtsteilen K_2O_3 besteht. Als Betriebsbedingung liegen im Reaktor eine Temperatur von 200-320°C und ein Druck von 3-70atm vor. Das $H_2:CO$ Verhältnis liegt bei etwa 2.

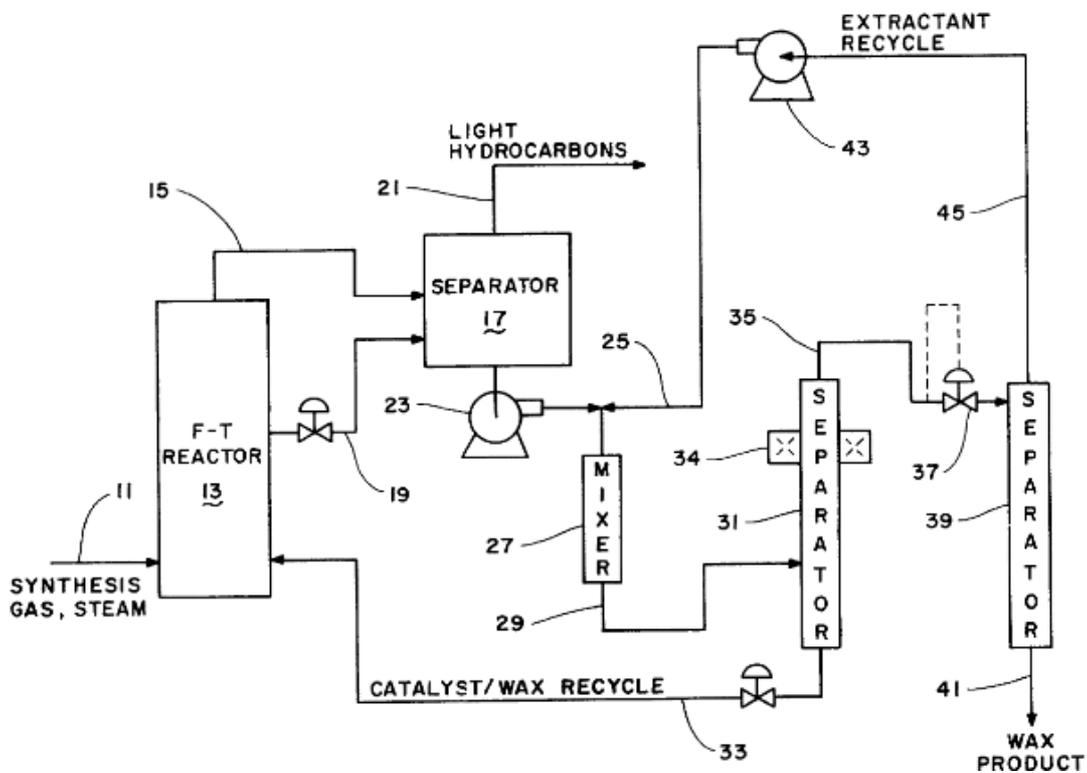


Abbildung 14: Abtrennung des Katalysators vom FT Wachs mit Hilfe eines Lösungsmittels (48)

4.3.2.4.3 Patent 3 Filtration von schwerem FT Wachs mit Hilfe eines Magnetfeldes

Im Patent CN 200910012837 (49) aus dem Jahre 2009 wird ein Verfahren zur Filtration von schwerem FT Wachs aus dem Reaktor unter Wirkung eines Magnetfeldes beschrieben. Es wird ein Teil des schweren Reaktorwachses in einen hochmagnetischen Filter geführt, der die Eisenpartikel des Katalysators adsorbiert und aus dem Wachs entfernt. Die Erzeugung des Magnetfeldes erfolgt mit Hilfe eines Permanentmagneten aus Galliumoxid. Das gereinigte Wachs weist nach dem Verfahren eine Eisenkonzentration ≤ 5 ppm auf. Das Verfahren zeichnet sich durch geringe Schadstoffemission, niedrige Energie- und Materialkosten und einem Abscheidegrad von bis zu 99,5% aus.

4.3.2.4.4 Patent 4 Interne Filtration für Trennung von FT Wachs und Katalysator

Im Patent US 6,652,760 (50) wird flüssiges Wachs aus einem SBCR durch ein internes Filtersystem von den Katalysatorpartikeln getrennt. Das Filtersystem besteht dabei aus einer Vielzahl von zylindrischen Metallfiltern, an deren Innenseite das flüssige Wachs durchströmt und sich an der Außenseite der Zylinder die Katalysatorpartikel ansammeln. Die zylindrischen Filter bestehen dabei jeweils aus einem porösen Zylinder an der Reaktorseite und einem porösen Zylinder auf der Produktseite sowie einem Filter der zwischen diesen beiden Zylindern liegt. Die Entfernung der am Filter angesammelten Katalysatorpartikel wird durch unter Druck erfolgende Rückströmung realisiert. Das Verfahren wird dabei als vielseitig beschrieben und soll auch für andere Flüssig-Fest Trennverfahren anwendbar sein.

4.3.2.4.5 Studie Magnetabscheidung von Partikeln in Schmier- und Hydraulikölen

In der Studie „Magnetabscheidung von Partikeln in Schmier- und Hydraulikölen“ wird ein Verfahren für die Abscheidung von magnetischen Verunreinigungen durch Katalysatorabrieb und Anlagenteilen mit Hilfe der magnetischen Sedimentation untersucht. Da das Wachs im flüssigen Zustand hinsichtlich der Viskosität und Dichte sehr ähnlich zu Öl ist, können aus diesem Verfahren Schlüsse für die Magnetabscheidung am FT Wachs gezogen werden. Das Magnetfeld wird hierbei mit Schwachfeldabscheidern, in Form von Permanentmagneten erzeugt. Die Permanentmagnete werden bei dieser Methode entweder auf einem Zylindermantel oder einer Ebene positioniert. Die Magnetkraft wirkt senkrecht zur Strömungsrichtung auf die Partikel und die Kraftfeldichten liegen zwischen $1,5 \cdot 10^8$ und $5 \cdot 10^{10}$ N/m³. Für das Verfahren wurden zusätzlich Einbauten verwendet, die das Magnetfeld verzerren und die Partikelabscheidung verbesserten.

Die verunreinigte Suspension wird mehrfach durch den Abscheider im Kreislauf geführt, um die Abscheidung der Partikel zu verbessern. Bei den Partikeln $\leq 4 \mu\text{m}$ wurden Abscheidegrade bis zu 50% erreicht. (51)

5 Material und Methodik

5.1 Versuchsbeschreibung

Das Produktwachs aus Güssing ist mit Katalysator- und Eisenfeinpartikeln $< 5\mu\text{m}$ und einer Konzentration im niedrigen ppm(w)-Bereich verunreinigt. Zusätzlich befinden sich etwa 40wt.% leichter flüchtige Kohlenwasserstoffe im Produktwachs. Anhand der Literaturrecherche, der Geräte, Apparaturen und Chemikalien die an der TU Wien zur Verfügung stehen, sind mit einem oder mehreren Verfahren sowohl die Feststoffpartikel als auch die leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffe abzutrennen. Für die Trennung der leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffe ist ein thermisches Trennverfahren sinnvoll, da bereits eine Apparatur zur Vakuumdestillation zur Verfügung steht mit der auch zuvor Kohlenwasserstoffe vom Wachs abgetrennt wurden. Die Vakuumdestillation wird dabei bei zwei verschiedenen Kopftemperaturen (210°C und 160°C) betrieben und dementsprechend zwei verschiedene Kopf- und Sumpfprodukte erzeugt. Durch abwiegen wird dann der Massenanteil der jeweiligen Proben bestimmt. Eine Analyse vom Wachs und der leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffe hinsichtlich der Kohlenwasserstoffverteilung erfolgt mit einem GC in Güssing. Für die Trennung der Partikel vom Produktwachs ist anhand der Patente und Studien aus 4.3.2.4 ein Verfahren zu entwickeln, das im Labormaßstab realisierbar ist. Vom Aufbau am einfachsten ist eine Schwerkraftsedimentation. Bei einer Sedimentation im Zentrifugalfeld wären die Absetzzeiten deutlich schneller und durch Zentrifugen Parameter besser beeinflussbar. Es werden deswegen zunächst Berechnungen der Sedimentation im Schwerkraft- und Zentrifugalfeld durchgeführt und danach überlegt ob ein Versuchsaufbau möglich und sinnvoll ist. Eine Lösungsmittelfiltration wird in den Patenten als Abscheideverfahren erwähnt und ist für erste Versuche konstruktiv leicht aufzubauen. Dafür kommen die beiden Lösungsmittel Toluol und Naphtha, die in der Literatur als typische Lösungsmittel genannt wurden, in Frage. Hierbei ist zuerst festzustellen wieviel Lösungsmittel benötigt wird um das Wachs aufzulösen. Dabei wird mit einer gravimetrischen Methode der erforderliche Lösungsmittelbedarf bestimmt. Anschließend wird mittels Trübungsmessung die Rührzeit bestimmt, die benötigt wird bis das Wachs vollständig in das Lösungsmittel übergeht. Anhand der Versuchsergebnisse wird festgestellt, ob der Aufbau einer Lösungsmittelfiltration im Labormaßstab sinnvoll ist. Eine Magnetabscheidung, die in der Patentrecherche gefunden wurde, wird im Labor mit einem verfügbaren Permanentmagneten getestet. Eine Filtration vom Wachs mit Unterdruck kann im Labor durch die verfügbaren Apparaturen realisiert werden. Eine Druckfiltration kann aufgrund der fehlenden Apparatur leider nicht aufgebaut werden. Aufgrund der Erkenntnisse der Berechnungen sowie der Versuche im Labor soll dann für den diskontinuierlichen Betrieb ein Verfahren ausgewählt werden und quantitativ die Partikelabscheidung bestimmt werden. Das ausgewählte Verfahren wird an weiteren Wachsproben aus Güssing getestet. Für alle aufgereinigten Wachsproben wird die Anfangs- und Endkonzentration vom Wachs mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) an der TU Graz erfasst und daraus der Abscheidegrad für die Katalysator- und Eisenpartikel berechnet. Abschließend wird eine Integration des Verfahrens in der Anlage in Güssing diskutiert.

5.2 Aufreinigung des FT Wachses

5.2.1 Entfernung der leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffe

Das FT Rohwachs, das aus dem ersten Kondensator der FT Laboranlage erhalten wird, besitzt noch einen sehr hohen Anteil leichter flüchtiger Kohlenwasserstoffe die entfernt werden müssen.

Mechanische Trennverfahren kommen zur Abtrennung der leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffe nicht in Frage, da diese in gelöster Form im Rohwachs vorliegen. Ein thermisches Verfahren wie die Destillation scheint die einfachste Möglichkeit. Eine atmosphärische Destillation ist allerdings schwierig zu realisieren, da der Wärmeeintrag aufgrund der hohen Siedetemperaturen der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe sehr hoch wäre. Außerdem besteht die Gefahr das Rohwachs dabei thermisch zu cracken. Aus diesem Grund und weil an der TU Wien bereits eine Apparatur für die Vakuumdestillation zur Verfügung steht, wird für die Entfernung der leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffe eine Vakuumdestillation durchgeführt. Durch die Verringerung des Betriebsdruckes bei der Destillation lässt sich der Siedepunkt des Dieselschnittes deutlich herabsetzen. Bei einem Druck von 1bar beträgt dieser etwa 320° und kann bei einem Druck von 10mbar auf ca. 160° herabgesetzt werden. Die Berechnung erfolgte hierbei mit der Gleichung von Clausius-Clapeyron und wurde mit der Online Software „Pressure-Temperature Nomograph Interactive Tool“ (52) ausgeführt.

5.2.1.1 Vakuumdestillation

Für die Vakuumdestillation des Rohprodukts wurde eine Apparatur an der TU Wien aufgebaut. Der schematische Aufbau der Apparatur ist in der nachfolgenden Abbildung 15 ersichtlich:

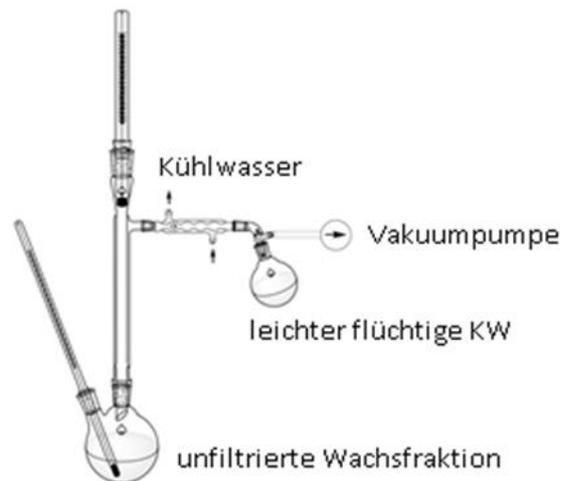


Abbildung 15: Schematischer Aufbau der Vakuumdestillation

Der Sumpfkolben, der ein Fassungsvermögen von etwa 2L besitzt, befindet sich in einem Heizpilz, in dem der Wärmeeintrag erfolgt. Der Sumpfkolben ist mit einem Thermometer ausgestattet und wird direkt an eine Vigreux-Kolonne angeschlossen. Die Vigreux Kolonne ist mit einem Kopfthermometer ausgestattet und wird direkt mit einer Kühlkolonne verbunden. An der Kühlkolonne werden sowohl die Kühlschläuche im Gegenstrom, als auch der Kopfkolben sowie ein Verbindungsstück für die Vakuumpumpe angeschlossen. Sämtliche Verbindungen werden mit Hilfe von Teflondichtungen und Verbindungsschrauben verschlossen, da es sonst nicht möglich wäre, den Arbeitsdruck von 10mbar in der Kolonne zu erreichen. Um möglichst wenig Wärme zu verlieren sind sowohl der Sumpfkolben als auch die Vigreux-Kolonne mit Dämmmaterial zu isolieren.

Nach dem Aufbau der Versuchsapparatur ist die Kühlung der Vakuumpumpe einzuschalten, da diese aufgrund der hohen Leistung sonst überhitzt. Der Druck in der Apparatur ist mit Hilfe der Vakuumpumpe sehr langsam mit etwa 100mbar pro Minute bis auf den Betriebsdruck von 10mbar zu reduzieren. Grund dafür ist, dass die hauptsächlich aus Glas bestehenden Bauteile der Apparatur den hohen dynamischen Kräften sonst nicht standhalten könnten und beschädigt würden. Erst nachdem der Betriebsdruck erreicht ist, darf die Apparatur aufgeheizt werden, da es sonst erfahrungsgemäß in der Apparatur zu Blasenbildung und Druckstößen kommen kann. Die Aufheizung des Sumpfkolbens ist zu Beginn vorsichtig und ohne Einschalten der Kühlung an der Kühlkolonne geschehen, da es bei zu hohen Temperaturunterschieden zu Beginn zwischen Kopf- und Sumpf zu Druckstößen kommen kann. Zusätzlich können bei zu hoher Aufheizrate Teile der Wachsfraktion in die Kühlkolonne und den Kopfkolben mitgerissen werden. Während des Versuchs werden die Kopf- und Sumpftemperatur und die Zeit aufgezeichnet. Nach Ende des Versuchs werden die Gewichte der jeweiligen Kopf- und Sumpf-

fraktion gemessen um damit die Ausbeuten der Wachs- und flüssigen Fraktion bestimmt. Die Berechnung der Ausbeute erfolgt dabei über das Verhältnis der Masse der jeweiligen Fraktion durch die Masse des gesamten Aufgabeguts (siehe Gleichung 13 und 14).

$$W_{\text{Wachs}} = \frac{m_{\text{Wachs}}}{m_{\text{Aufgabegut}}} \quad \text{Gleichung 13}$$

$$W_{\text{flüssige Fraktion}} = \frac{m_{\text{flüssige Fraktion}}}{m_{\text{Aufgabegut}}} \quad \text{Gleichung 14}$$

Zusätzlich wird die Kohlenwasserstoffverteilung für die Wachs- und flüssige Fraktion mittels GC bestimmt.

5.2.2 Trenntechnik Katalysator- und Eisenpartikel

Für die Qualität des Wachses ist es wichtig, dass im Produkt die Konzentrationen der Verunreinigungen durch Katalysator- und Reaktorabrieb so niedrig wie möglich sind. Das Rohwachs aus dem 1. Kondensator weist eine Konzentration von Cobalt, Aluminium und Eisen im niederen ppm(w)-Bereich auf. Die Partikelgröße der Katalysator- und Eisenpartikel ist dabei $\leq 5\mu\text{m}$, da die flüssigen Kohlenwasserstoffe aus dem Reaktor durch Filterkerzen mit einer Porengröße von $5\mu\text{m}$ vorgefiltert werden.

Bei den Aufreinigungsschritten ist zu beachten, dass die Cobaltpartikel des Katalysators unter Atmosphäre brennbar sein könnten. (53)

Zhou nennt in seinem Forschungsbericht über die Trennung von Katalysatorresten und FT Wachs Fest-Flüssig Trennverfahren der Druckfiltration, Zentrifugieren und Magnetabscheidung als mögliche Verfahren. (54) Das Ziel der Studie war eine Abscheidung der Katalysatorpartikel, sodass die Konzentration im Produktwachs $<2\text{ppm}$ beträgt. In dieser Studie wird außerdem die Normaldruckfiltration aufgrund der hohen Viskosität als Einzelverfahren ausgeschlossen. Es wird dazu geraten eine Druckfiltration im Labormaßstab mit Fokus auf die Filterkonstruktion aufzubauen, bevor eine Umsetzung auf den Industriemaßstab erfolgt. Außerdem wird eine Kombination von Filtration und einem weiteren Verfahren wie Sedimentation als sinnvoll angesehen. In dem Bericht „Efficient Filtration System for Paraffin-catalyst Slurry Separation“ wird die Druckfiltration als momentan wirtschaftlichstes Verfahren genannt. (55)

Es sei anzumerken, dass sich bei der Filtration vom Wachs aus der Studie aufgrund einer deutlich höheren Katalysatorkonzentration sowie größeren Katalysatorpartikeln bei der Normaldruckfiltration ein höherer Filterkuchen bildet als beim zu reinigenden Wachs. Dadurch wird zwar die Abscheidung verbessert, aber für die Durchströmung des Filtrates wird dann eine größere Druckdifferenz bzw. eine Druckfiltration benötigt. Bei der Aufreinigung des Wachses ist davon auszugehen das sich nur ein sehr geringer Filterkuchen bildet, weshalb ein leichter Unterdruck für eine Abscheidung ausreichen wird. Die Filtration ist als zweiter Reinigungsschritt in einem Kombinationsverfahren vermutlich am sinnvollsten.

Eine Magnetabscheidung mit Permanentmagneten hat bei der Abtrennung von magnetischen Partikeln aus Schmier- und Hydraulikölen, die ähnlich viskose Eigenschaften aufweisen wie das Wachs in der flüssigen Phase, bei Partikeln $<4\mu\text{m}$ Abscheidegrade von 50% erreicht. (51)

Auch bei Reaktorwachs wurde eine Magnetabscheidung in Kombination mit Filtration mit einem Permanentmagneten realisiert. Die Abscheidegrade waren hier mit 99,5% sehr hoch und die Eisenkonzentration lag im gereinigten Wachs unter 5ppm. (49)

Die Partikelgröße bei dem Verfahren mit dem Öl und dem Permanentmagnet lässt sich mit den Partikeln des Katalysators zumindest annähernd vergleichen. In einem Kombinationsverfahren können mit der Magnetabscheidung zunächst die magnetischen Katalysatorpartikel und danach mit der Filtration die kleineren und unmagnetischen Partikel abgeschieden werden.

Für dieses Kombinationsverfahren wurden zunächst mit Hilfe eines Permanentmagneten die magnetischen Katalysatorpartikel vom Wachs abgeschieden. Dabei wurde das heiße Wachs, das aus der Vakuumdestillation im Sumpf gewonnen wurde, mit dem Kolben auf eine Konstruktion mit dem Permanentmagneten gestellt. In der Magnetabscheidung war eine Absetzung der magnetischen Partikel

im Kolben erkennbar. Für den zweiten Verfahrensschritt wurden für das, von den magnetischen Partikeln getrennte Wachs Versuche mit einer Heißfiltration durchgeführt. Dabei wurde das Wachs auf die Filtrierbarkeit sowie die Apparatur auf die Anwendbarkeit getestet.

In den Versuchen wurde festgestellt, dass bei einem Absolutdruck von 950 mbar eine Durchströmung vom flüssigen Wachs durch das Filterpapier möglich war und die Partikel am Filterpapier abgeschieden werden. Zusätzlich wurden die Partikel direkt am Filterpapier erkannt, ohne dass eine große Menge an Wachs verloren ging.

Im Patent US 6,068,760 (47) wurden die Katalysatorpartikel mit einer Sedimentation von dem Reaktorwachs getrennt. Um die Anwendbarkeit dieses Verfahrens auf das vorliegende Produktwachs zu testen, wurden Berechnungen für die Sedimentation im Schwerkraft- und Zentrifugalfeld durchgeführt. Das aufzureinigende FT Rohwachs aus Güssing liegt nach der Synthese noch bei hohen Temperaturen (etwa 200-300°C) vor. Deswegen wird zunächst mit Hilfe der Sedimentationsgeschwindigkeit herauszufinden sein, welche Partikel sich wie schnell absetzen und ob ein Aufbau eines Sedimentationsbeckens sinnvoll ist. Die Erkenntnisse aus 6.2 haben gezeigt dass eine Schwerkraftsedimentation hierbei für sämtliche Partikel nicht zu zufriedenstellenden Absetzzeiten führt, weswegen das Verfahren in weiterer Folge ausgeschlossen wurde. Bei der Sedimentation im Zentrifugalfeld in 6.3 wurden zwar für alle Partikel zufriedenstellende Absetzzeiten erreicht, allerdings sind Versuche im Labor aufgrund der hohen Kosten bzw. der fehlenden Apparatur nicht möglich. Auch eine Lösungsmittelfiltration scheint eine Möglichkeit zu sein, da diese bereits im Patent US 5,827,903 (48) für die Aufreinigung von Reaktorwachs verwendet wurde. Deswegen wurden Laborversuche mit den gängigen Lösungsmitteln Toluol und Naphtha durchgeführt (33), in denen versucht wurde das Wachs zu lösen. Hierbei sei anzumerken das als Naphtha die leichte Fraktion der FT-Synthese verwendet werden kann. Es wurde zunächst mit Hilfe einer selbst entwickelten gravimetrischen Methode, die in 5.2.2.3 beschrieben ist, die benötigte Lösungsmittelmenge ermittelt. In weiterer Folge wurde dann mit Hilfe einer Trübungsmessung untersucht wieviel mechanischer Energieeintrag zur vollständigen Auflösung des Wachses notwendig ist. Anschließend war die Idee das gelöste Wachs mit den Katalysatorpartikeln mit Unterdruck zu filtrieren und das Lösungsmittel dann in weiterer Folge vom Wachs thermisch abzutrennen. Hierbei wurde allerdings bereits bei der Trübungsmessung in 6.4.2 festgestellt dass sich die untersuchte Wachsprobe selbst bei geringen Wachskonzentrationen nie vollständig im Lösungsmittel gelöst hat, weswegen auch die weiteren Versuche mit diesem Verfahren eingestellt wurden.

Dabei

Aufgrund der Erkenntnisse wurde eine Kombination aus Magnetabscheidung und Heißfiltration als Verfahren gewählt. Zur Quantifizierung der Abscheidung des Kombiverfahrens wurde die Katalysator- und Eisenkonzentration im Wachs vor und nach der Aufreinigung bestimmt und in weiterer Folge der Abscheidegrad berechnet.

5.2.2.1 Berechnung der stationären Sedimentationsgeschwindigkeit und Absetzzeit der Katalysatorpartikel im Schwerkraftfeld

Bei der Sedimentation im Schwerkraftfeld setzen sich die Partikel aufgrund ihrer Gewichtskraft in einer Flüssigkeit ab. Das Verfahren wäre nur dann sinnvoll, wenn die Katalysator- und Eisenpartikel innerhalb weniger Stunden in einem Sedimentationsbecken abgeschieden werden. Für die erste Berechnung wird davon ausgegangen, dass die Temperatur und die Stoffgrößen konstant sind. In der Realität wird sich das Wachs ohne zusätzlichen Wärmeeintrag verfestigen und die Partikelbewegung dementsprechend verhindern. Je nachdem welche Erkenntnisse diese zunächst vereinfachte Berechnung liefert, ist diese gegebenenfalls mit einer genaueren Methode inklusive Laborversuche auszuführen.

Die Berechnung der Absetzzeit bis zum Boden des Fasses erfolgt mit Hilfe eines Kräftegleichgewichts (Gleichung 15-18) für ein Partikel, unter den zunächst folgenden vereinfachten Annahmen (46):

- glatte, starre Partikel
- keine Wechselwirkung mit anderen Partikeln (kein Schwarmverhalten)
- umgebendes Wachs turbulenzfrei abgesehen von den Verwirbelungen um das Partikel

$$F_G - F_A - F_W = 0 \quad \text{Gleichung 15}$$

Unter der vereinfachten Annahme eines kugelförmigen Katalysatorpartikels erhält man für die Gewichtskraft, Auftriebskraft, und Widerstandskraft:

$$F_G = \frac{\pi \cdot d_p^3 \cdot \rho_s \cdot g}{6} \quad \text{Gleichung 16}$$

$$F_A = \frac{\pi \cdot d_p^3 \cdot \rho_w \cdot g}{6} \quad \text{Gleichung 17}$$

$$F_W = \frac{\pi \cdot d_p^2 \cdot \rho_w \cdot c_w \cdot v_s^2}{8} \quad \text{Gleichung 18}$$

Durch Einsetzen und umformen der Gleichungen 16-18 in Gleichung 15 ergibt sich die stationäre Sinkgeschwindigkeit des Einzelpartikels in Abhängigkeit von der Partikelgröße und dem Widerstandsbeiwert c_w in Gleichung 19.

$$v_s^2 = \frac{4 \cdot d_p \cdot (\rho_s - \rho_w) \cdot g}{3 c_w \cdot \rho_w} \quad \text{Gleichung 19}$$

Für die Bestimmung des Widerstandsbeiwertes c_w wird in Gleichung 20 zunächst die Reynolds-Zahl für ein Partikel definiert.

$$Re = \frac{v_s \cdot d_p \cdot \rho_w}{\mu_w} \quad \text{Gleichung 20}$$

Da aufgrund der hohen Viskosität und der kleinen Partikel von einer sehr langsamen Strömung aus-

zugehen ($Re < 0,5$) ist, gilt als Zusammenhang zwischen dem Widerstandsbeiwert und der Reynolds-Zahl in Gleichung 21.

$$c_w = \frac{24}{Re} \quad \text{Gleichung 21}$$

Wird Gleichung 21 in Gleichung 19 eingesetzt so ergibt sich die Sinkgeschwindigkeit in Gleichung 22.

$$v_s = \frac{d_p^2 \cdot (\rho_s - \rho_w) \cdot g}{18 \cdot \mu_w} \quad \text{Gleichung 22}$$

Hierbei wird der Partikeldurchmesser $d_p < 5\mu\text{m}$ als Variable eingesetzt, da die größeren Partikel bereits durch die Filterkerzen abgeschieden wurden. Die Temperatur des Sedimentationsvorganges beträgt 230°C , weswegen die Stoffgrößen entweder aus Literaturwerten oder durch Annahmen gewählt werden. Für die Bestimmung der Dichte ρ_s der Katalysatorpartikel wird die Annahme getroffen dass der Katalysator homogen verteilt ist. Mit Hilfe der Ausgangskonzentration des Katalysators im Rohwachs (siehe Tabelle 8) lässt sich die Zusammensetzung der Katalysatorpartikel bestimmen. Für den Massenanteil von Aluminium ergibt sich 62,9% sowie für Cobalt 37,1%. Unter der Annahme, dass die Porosität vernachlässigt wird ergibt sich mit den Dichten von Cobalt ($8,90\text{ g/cm}^3$) und Aluminium ($2,70\text{ g/cm}^3$) die Dichte der Katalysatorpartikel ρ_{Kat} von $4,99\text{ g/cm}^3$ (55). Die Partikeldichte für die Eisenpartikel wird unter Vernachlässigung der Porosität mit der Dichte von Eisen ($7,87\text{ g/cm}^3$) gewählt. (56) Die Dichte des Wachses bei 230°C ist aus den Literaturwerten nicht ersichtlich, weswegen als Vergleich Paraffinwachs herangezogen wird. Die Dichte des Paraffins (ρ_w) liegt bei 135°C mit $0,725\text{ g/cm}^3$ vor und wird aufgrund der geringen Temperaturabhängigkeit bei hohen Temperaturen als annähernd konstant angenommen. (57) Die Viskosität des Wachses bei 230°C kann mit der Viskosität von Naphtha bei Raumtemperatur eingesetzt werden (58). Da für das Naphtha ein Wertebereich von $(7,8 - 10) \cdot 10^{-3}\text{ Pas}$ (58) gegeben ist, wird der niedrigste Wert gewählt, da zunächst der höchste Wert für die Sedimentationsgeschwindigkeit zu bestimmen ist.

Aus der berechneten Sedimentationsgeschwindigkeit lässt sich dann die Absetzzeit t berechnen, die ein Partikel mit dem Durchmesser d_p benötigt, um eine gewählte Höhe h zurückzulegen, wie in Gleichung 23 ersichtlich ist.

$$t(d_p) = \frac{h}{v(d_p)} \quad \text{Gleichung 23}$$

Für die Absetzzeit t wird die Sinkgeschwindigkeit einzelner Partikel benötigt. Eine Berechnung erfolgte für Partikel mit den Durchmessern $0,5\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$, $2\mu\text{m}$ und $4\mu\text{m}$. Die zurückgelegte Höhe h wurde hierbei von 1-100cm variiert.

5.2.2.2 Berechnung der Sedimentationsgeschwindigkeit und Absetzzeit im Zentrifugalfeld

Bei der Sedimentation im Zentrifugalfeld werden für die Partikel und das umgebende Wachs die gleichen vereinfachten Annahmen wie in 5.2.2.1 getroffen. Das Kräftegleichgewicht für ein Partikel im Zentrifugalfeld ist in Gleichung 24 ersichtlich.

$$F_Z - F_A - F_W = 0 \quad \text{Gleichung 24}$$

Im Gegensatz zur Sedimentation im Schwerkraftfeld wirkt im Zentrifugalfeld nicht die Gewichtskraft sondern die Trägheitskraft F_Z , die von der Winkelgeschwindigkeit ω in der Zentrifuge abhängt. Die Auftriebskraft F_A ist von der Trägheitskraft abhängig und ändert sich somit ebenfalls. Die Formeln für die Trägheits- und Auftriebskraft sind in Gleichung 25 und 26 ersichtlich. Die Strömung wird wieder als zäh ($Re < 0,5$) angenommen, wodurch sich die Widerstandskraft F_W direkt mit Gleichung 27 bestimmen lässt.

$$F_Z = \frac{\pi \cdot d_p^3 \cdot \rho_s \cdot r \cdot \omega^2}{6} \quad \text{Gleichung 25}$$

$$F_A = \frac{\pi \cdot d_p^3 \cdot \rho_w \cdot r \cdot \omega^2}{6} \quad \text{Gleichung 26}$$

$$F_W = 3 \cdot \pi \cdot d_p \cdot \mu_w \cdot v \quad \text{Gleichung 27}$$

Werden Gleichung 25-27 in Gleichung 24 eingesetzt so lässt sich die Sedimentationsgeschwindigkeit im Zentrifugalfeld direkt durch Gleichung 28 ausdrücken.

$$v_s = \frac{dr}{dt} = \frac{d_p^2 \cdot (\rho_s - \rho_w) \cdot \omega^2}{18 \cdot \mu} \cdot r \quad \text{Gleichung 28}$$

Es wird ersichtlich dass die Sedimentationsgeschwindigkeit nicht stationär ist, da diese direkt vom zurückgelegten Radius r des Partikels auf der Kreisbahn abhängt.

Für die Bestimmung der Absetzzeit t wird Gleichung 28 integriert. Zur Erklärung der Integrationsgrenzen ist in Abbildung 16 die Darstellung der Partikelbewegung im Zentrifugalfeld ersichtlich.

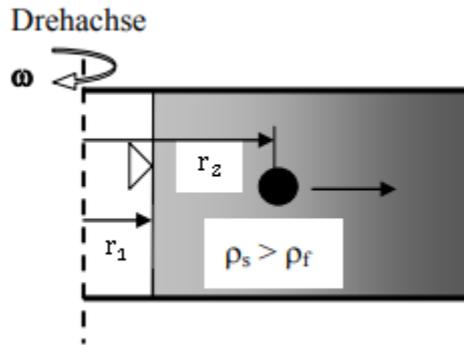


Abbildung 16: Darstellung der Partikelbewegung im Zentrifugalfeld (59)

Die Integrationsgrenzen für den Radius betragen r_1 und r_2 . Der Radius r_1 entspricht dabei dem Startwert der Zentrifugalachse und der Radius r_2 der Position des Partikels. Die berechnete Absetzzeit t (Gleichung 29) entspricht damit jener Dauer die ein Partikel benötigt um sich von r_1 bis r_2 zu bewegen. (58)

$$t(d_p) = \frac{18 \mu}{(\rho_s - \rho_w) \cdot d_p^2 \cdot \omega^2} \cdot \ln \frac{r_2}{r_1} \quad \text{Gleichung 29}$$

Damit eine Absetzzeit für verschiedene Strecken berechnet werden kann wird $r_1 = 0,25m$ gewählt. Um die Absetzzeit im Zentrifugalfeld mit der Absetzzeit im Schwerkräftfeld vergleichen zu können wird r_2 so variiert das der zurückgelegte Weg 1-100cm beträgt. Die Stoffparameter der Partikel und vom Wachs werden wie in 5.2.2.1 gewählt. Die Winkelgeschwindigkeit ω lässt sich bei gegebener Drehzahl mit Gleichung 30 bestimmen.

$$\omega = \frac{(2 \cdot \pi \cdot n)}{60} \quad \text{Gleichung 30}$$

Für die Drehzahl n wird hierbei eine Drehzahl mit $n = 15200 \text{ U/min}$ gewählt, die bei einer Hochleistungszentrifuge für Trennverfahren gefunden wurde. (60)

Die Absetzzeiten werden wie in 5.2.2.1 für die Katalysator- und Eisenpartikel mit den Durchmessern $0,5\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$, $2\mu\text{m}$ und $4\mu\text{m}$ berechnet.

5.2.2.3 Abscheidung der Partikel mit Lösungsmittelfiltration

Eine weitere Technik, um die Partikel vom Wachs zu trennen, ist mit Hilfe eines geeigneten Lösungsmittels das Produktwachs vollständig zu lösen und anschließend die Partikel mittels Filtration abzutrennen. Dafür ist zunächst für geeignete Lösungsmittel der erforderliche Lösungsmittelbedarf zu bestimmen. Anhand der Ergebnisse wird dann ein Lösungsmittel ausgewählt. Danach wird basierend auf der berechneten Lösungsmittelmenge eine Lösung mit dem Wachs erstellt und mit Hilfe der Trübungsmessung dieser Lösung die notwendige Rührzeit bestimmt.

Für die Bestimmung des Lösungsmittelbedarfes werden Toluol und Naphtha (aus der FT Versuchsanlage in Güssing) verwendet, da diese das Wachs aufgrund der ähnlichen Polarität gut lösen. Naphtha ist aufgrund des geringeren Aufwandes zur Rückgewinnung des Produktes bei ähnlichen Ergebnissen als Lösungsmittel eher zu bevorzugen. Um das Lösungsmittelverfahren zu validieren wurden folgende Verfahrensschritte durchgeführt.

Im ersten Schritt wurde eine gewählte Wachsmenge zerkleinert und mit dem Lösungsmittel über eine gewählte Zeit eine übersättigte Lösung erstellt. Der ungelöste Anteil wird mit einem Glasfaserfilterpapier mit der Porengröße $3\mu\text{m}$ abfiltriert und der Wachsrückstand am Filter 24 Stunden getrocknet. Die gesamte Menge des eingesetzten Wachses setzt sich aus dem gelösten Wachs im Filtrat und dem ungelösten Wachs am Filterpapier zusammen. Die Massenbilanz für das eingesetzte Wachs lässt sich in Gleichung 31 wie folgt anschreiben:

$$m_{\text{Wachs}} = m_{\text{Wachs,gelöst}} + m_{\text{Wachs,ungelöst}} = m_{\text{Wachs,Filterpapier}} + m_{\text{Wachs,Filtrat}} \quad \text{Gleichung 31}$$

Die Wachslösungsrate $\dot{c}_{\text{Wachs,gelöst}}$ lässt sich in Gleichung 32 mit der Wachsmenge im Filtrat sowie dem gegebenen Lösungsmittelvolumen pro Zeit bestimmen.

$$\dot{c}_{\text{Wachs,gelöst}} = \frac{m_{\text{Wachs,Filtrat}}}{V_{\text{Lösungsmittel}} \cdot t} \quad \text{Gleichung 32}$$

Da sich die Wachsmenge im Filtrat aufgrund der Vermischung mit dem Lösungsmittel schwierig bestimmen lässt, und es leichter ist, die Wachsmenge am Filterpapier durch Gravimetrie zu bestimmen, wird für $m_{\text{Wachs,Filtrat}}$ die Massenbilanz eingesetzt, wodurch sich für das gelöste Wachs Gleichung 33 ergibt:

$$\dot{c}_{\text{Wachs,gelöst}} = \frac{m_{\text{Wachs}} - m_{\text{Wachs,Filterpapier}}}{V_{\text{Lösungsmittel}} \cdot t} \quad \text{Gleichung 33}$$

Die gelöste Wachsmenge wird mehrfach bestimmt und daraus der arithmetische Mittelwert bestimmt (Gleichung 34):

$$\dot{c}_{\text{Wachs,gelöst,Mittelwert}} = \frac{\sum_{i=0}^n \dot{c}_{\text{Wachs,gelöst},i}}{n} \quad \text{Gleichung 34}$$

Daraus lässt sich nun mit der zu lösenden Wachsmenge und der Mischzeit in Gleichung 35 der erforderliche Lösungsmittelbedarf berechnen:

$$V_{\text{Lösungsmittel,erforderlich}} = \frac{m_{\text{Wachs,produziert}}}{\dot{c}_{\text{Wachs,gelöst,Mittelwert}} \cdot t} \quad \text{Gleichung 35}$$

Mit Hilfe der berechneten Lösungsmittelmenge wird dann eine Lösung mit dem Wachs erstellt und die Trübung (FNU-Wert) mit einem nephometrischen Messgerät gemessen. Für die Erzeugung der Lösung wird eine gewählte Wachsmenge zerkleinert und mit dem Lösungsmittel in einem Probenglas vermischt. Mit einem magnetischen Rührer wird dann das Wachs mit dem Lösungsmittel weiter durchmischt und in definierten Zeitabständen die FNU-Werte aufgezeichnet. Die Trübung ist per Definition die Verringerung der Durchsichtigkeit einer Flüssigkeit durch ungelöste Substanzen (61). Das bedeutet dass solange sich ungelöstes Wachs in der Lösung befindet, dieser Wert steigt. Bleibt der FNU-Wert annähernd konstant, so geht kein weiteres Wachs mehr in Lösung und der Versuch wird beendet. Die Zeit bis der FNU-Wert konstant ist, entspricht dann der erforderlichen Rührzeit, bis das Wachs im Lösungsmittel vollständig gelöst ist.

5.2.2.4 Abscheidung der Partikel mit einem Kombinationsverfahren aus Magnetabscheidung und Heißfiltration

Eine Abscheidung der Partikel kann auch mit einem Kombinationsverfahren aus Magnetabscheidung und Heißfiltration realisiert werden. Ein Teil der abzuscheidenden Katalysator- und Eisenpartikel ist magnetisch und wird im ersten Verfahrensschritt durch ein Magnetfeld abgeschieden. Für dieses Verfahren wird das aus der Vakuumdestillation erhaltene, noch flüssige Sumpfprodukt bei etwa 150°C verwendet. Das Wachs wird in einem Glasbehälter auf eine Halterung gestellt und befestigt. Unter der Halterung wird ein Permanentmagnet angebracht sodass sich die magnetischen Partikel am Boden des Behälters absetzen. Da die Magnetkraft des Magneten durch zu hohe Temperatur abnehmen kann, wird dieser mit einer Isolierung vor einem Temperaturanstieg durch das heiße Wachs geschützt. Der prinzipielle Aufbau ist in nachfolgender Abbildung 17 ersichtlich:

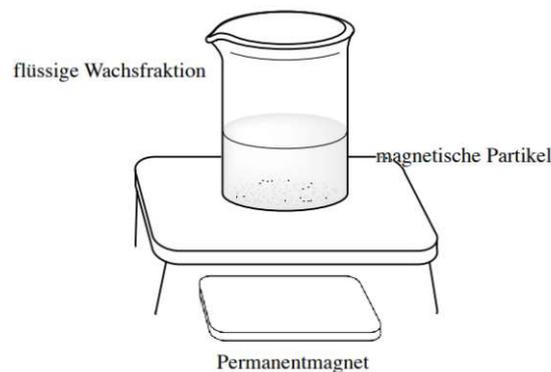


Abbildung 17: Schematischer Aufbau Magnetabscheidung

Nachdem sich die magnetischen Partikel abgesetzt haben wird das flüssige Wachs mittels Heißfiltration von den restlichen Partikeln getrennt. Dazu wird das heiße Wachs vom Glasbehälter auf die Filterkonstruktion dekantiert. Hierbei wird aus Sicherheitsgründen eine Wachsschicht im Glasbehälter gelassen, die die magnetischen Partikel vor der Umgebungsluft schützt. Die Filterkonstruktion besteht aus einem Filter, einem Trichter, einer Saugflasche, einer Membranpumpe, einer Heizplatte sowie Isolationsmaterial und Klammern zur Befestigung. Es ist dabei wichtig dass die Bauteile der Konstruktion der hohen Wachs-temperatur von 150°C standhalten. Als Filter wird ein Glasfaserfilter mit einer Porengröße von 1,5µm verwendet. Da dieser sehr fragil ist werden aus sicherheitstechnischen Gründen bei jeder Heißfiltration zwei Filterpapiere verwendet, um eine entsprechende Abscheidung zu gewährleisten. Als Trichter wird ein Büchner Trichter aus Keramik verwendet, da dieser temperaturbeständig ist. Der Büchner Trichter wird mit den beiden Filterpapieren auf einer Saugflasche mit Hilfe von Klammern befestigt. Die Saugflasche wird an eine Membranpumpe angeschlossen, mit der der benötigte Betriebsdruck zur Filtration erzeugt wird. Dabei ist zu beachten, dass der Druck nicht zu niedrig sein darf, da es sonst zu Rissen im Filterpapier kommen kann. In den Versuchen wird auf 0,950bar eingestellt.

Die verwendete Saugflasche muss vor der Verwendung in einem Trockenschrank auf 100°C erwärmt werden, da diese aus Glas ist und bei zu hohen und schnellen Temperatursprüngen durch das heiße Wachs bersten könnte. Als zusätzlichen Schutz vor Temperatursprüngen wird die Saugflasche thermisch isoliert. Außerdem wird auch der Büchner Trichter in einem Trockenschrank auf etwa 100°C erwärmt da dieser ebenfalls direkt mit der Saugflasche in Kontakt steht. Der prinzipieller Aufbau der Filterkonstruktion ist in der nachfolgenden Abbildung 18 ersichtlich.

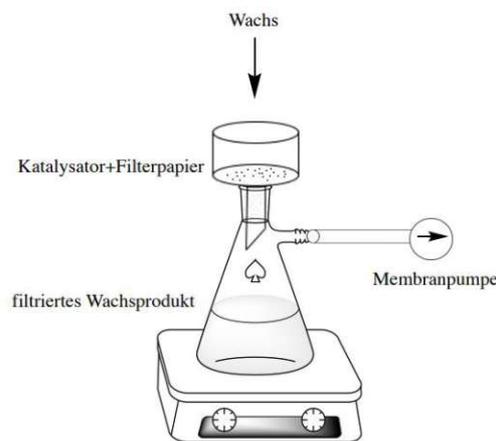


Abbildung 18: Schematischer Aufbau der Heißfiltration

5.2.2.5 Bestimmung der Cobalt-, Eisen- und Aluminiumkonzentration im Produkt und Berechnung des Abscheidegrades

Die Messung der Cobalt-, Eisen- und Aluminiumkonzentration im Wachs erfolgt durch die Messung des Cobaltgehaltes mittels Optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) an der TU Graz. Damit die Wachsprobe mit Hilfe des ICP-OES untersucht werden kann, muss das Wachs in gelöster Form vorliegen. Im ersten Schritt wird deswegen das Wachs zunächst mit Mikrowellen aufgeschlossen. (62)

Das ICP-OES besteht allgemein aus Probenzufuhr, Plasmakammer und einer optischen Erkennung. Die flüssige Probe wird mit einer Pumpe in einen Zerstäuber gesaugt und durch einen Argongasstrom zu einem Aerosol zerstäubt. In der Zerstäuber kammer werden dann die Tropfen nach Größe getrennt und Tropfen mit einem Durchmesser bis $2\mu\text{m}$ über eine Düse in die Plasmakammer transportiert. Das Plasma wird dabei durch ein Hochfrequenzfeld mit Hilfe eines Hochfrequenzgenerators erzeugt. Die ausgesendete Strahlung wird danach in den optischen Strahlengang geleitet und durch ein Echelle Gitter und ein Prisma in ein zweidimensionales Spektrum aufgeteilt und von einem optischen Detektor erkannt. (63) Durch den Detektor werden abschließend die Intensitäten der einzelnen, elementspezifischen Wellenlängen ermittelt, woraus dann der Cobaltgehalt bestimmt wird. Durch die Messung des Cobaltgehaltes wird, unter der Annahme einer homogenen Verteilung des Katalysators und Eisens im Wachs, auf die gesamte Konzentration rückgerechnet. Dafür wird davon ausgegangen, dass bei den verwendeten Katalysatoren der Anteil von Cobalt bei ca. 20wt.% liegt. Die Nachweisgrenzen der jeweiligen Katalysatorelemente sind aus der nachfolgenden Tabelle 7 ersichtlich:

Tabelle 7: Nachweisgrenzen der Katalysatorreste

Element	Nachweisgrenze [mg/kg] TS Wachs	Nachweisgrenze [mg/L] Lösung
Cobalt	0,40	0,01
Eisen	0,40	0,01
Aluminium	1,20	0,03

Mit den gemessenen Partikelkonzentrationen c_0 (Ausgangsprobe) und c_1 (aufgereinigten Wachsprobe) wird dann zur besseren Beurteilung des Trennverfahrens der Abscheidegrad η (64) berechnet (Gleichung 36). Dieser wurde separat für die Katalysator- und für die Eisenpartikel bestimmt.

$$\eta = \frac{c_0 - c_1}{c_0}$$

Gleichung 36

Die Messung der Konzentrationen von Katalysator und Eisen erfolgte dabei für 5 verschiedene Wachsproben, die in der FT Laboranlage in Güssing unter unterschiedlichen Rahmenbedingungen hergestellt wurden. Da die Lösungsmittelfiltration, wie in 6.4 erläutert wird, keine sinnvolle Abschei-

dung der Partikel ermöglichte, wurde die Partikelmessung nur bei den Rohprodukten sowie den durch das Kombinationsverfahren von Heißfiltration und Magnetabscheidung aufgereinigten Proben durchgeführt.

5.3 Probenbeschreibung und Produktcharakterisierung

Die verwendeten FT Wachsproben stammen aus der Versuchsanlage im Labormaßstab in Güssing, die in 4.1.8 beschrieben ist. Das Rohprodukt wurde dort im SBCR, der bei 230°C und 20bar betrieben wurde, im ersten Hochdruckkondensator auskondensiert. Das für die Versuche verwendete Synthesegas hatte ein $H_2:CO$ Verhältnis von etwa 2:1. Im Zuge der Versuche an der Anlage in Güssing wurden zwei verschiedene Betriebszustände mit den Bezeichnungen Basislast (BL) und Lastwechsel (LC) getestet. Beim Betriebszustand BL wurde dem Reaktor ein konstanter Synthesegasvolumenstrom von $5m^3/h$ zugeführt. Beim Betriebszustand LC wurde der Synthesegasvolumenstrom zwischen 3,5 und $7m^3/h$ im zehn Minuten Takt variiert. Neben den Betriebszuständen wurden auch die im Reaktor verwendeten Katalysatoren variiert. Die verwendeten Katalysatoren sind vorindustrielle Cobaltkatalysatoren und werden mit Katalysator A B und D bezeichnet. Daraus ergeben sich aus dem Kondensator 1 die Proben KABL 1, KALC 1, KBBL 1, KBLC 1 und KDBL 1.

Vorgreifend auf die späteren Kapitel ist bereits bekannt, dass die Abtrennung der leichter-flüchtigen Kohlenwasserstoffe mit einer Vakuumdestillation realisiert wird, wodurch sich für jedes der Ausgangsprodukte die Proben 2 (flüssige Fraktion) und 3 (Wachsfraktion) als Kopf- bzw. Sumpfprodukte der Auftrennung ergeben.

Für die Abtrennung der Katalysator- und Eisenpartikel wurden Versuche mit der Lösungsmittelfiltration, der Magnetabscheidung und der Heißfiltration durchgeführt. Es hat sich herausgestellt, dass eine Kombination aus Magnetabscheidung und Heißfiltration das beste Verfahren ist.

Die aufgereinigte Wachsfraktion wird dann mit 3 MFH bezeichnet. Für die Proben von KDBL wurden bei der Vakuumdestillation Proben bei der Kopftemperatur von 160°C und 210°C hergestellt, weswegen sich die Bezeichnungen KDBL 160°C und KDBL 210°C ergeben.

Die nachfolgende Tabelle 8 gibt einen Überblick über die einzelnen Proben:

Tabelle 8: Bezeichnungen aller Proben

Probenbezeichnung	Verwendeter Katalysator	Betriebszustand	Anmerkung
KABL 1	A	BL	Kondensator 1
KABL 2	A	BL	Vakuumdestillat leicht (flüssige Fraktion)
KABL 3	A	BL	Vakuumdestillat schwer (Wachsfraction)
KABL 3 MFH	A	BL	gereinigtes Produktwachs
KALC 1	A	LC	Kondensator 1
KALC 2	A	LC	Vakuumdestillat leicht (flüssige Fraktion)
KALC 3	A	LC	Vakuumdestillat schwer (Wachsfraction)
KALC 3 MFH	A	LC	gereinigtes Produktwachs
KBBL 1	B	BL	Kondensator 1
KBBL 2	B	BL	Vakuumdestillat leicht (flüssige Fraktion)
KBBL 3	B	BL	Vakuumdestillat schwer (Wachsfraction)
KBBL 3 MFH	B	BL	gereinigtes Produktwachs
KBLC 1	B	LC	Kondensator 1
KBLC 2	B	LC	Vakuumdestillat leicht (flüssige Fraktion)
KBLC 3	B	LC	Vakuumdestillat schwer (Wachsfraction)
KBLC 3 MFH	B	LC	gereinigtes Produktwachs
KDBL 1	D	BL	Kondensator 1
KDBL 2 160°C	D	BL	Vakuumdestillat leicht (flüssige Fraktion)
KDBL 2 210°C	D	BL	Vakuumdestillat leicht (flüssige Fraktion)
KDBL 3 160°C	D	BL	Vakuumdestillat schwer (Wachsfraction)
KDBL 3 210°C	D	BL	Vakuumdestillat schwer (Wachsfraction)
KDBL 3 MFH 160°C	D	BL	gereinigtes Produktwachs
KDBL 3 MFH 210°C	D	BL	gereinigtes Produktwachs

Hierbei ist anzumerken, dass im Rahmen dieser Arbeit der Fokus auf dem KDBL Rohprodukt lag, da sich der Katalysator D für die Produktion langkettiger Kohlenwasserstoffe am geeignetsten herausgestellt hatte. Die Proben von Katalysator A und B wurden nur verwendet um das ausgewählte Verfahren an weiteren Wachsproben zu testen. Die Konzentrationen von Aluminium, Cobalt und Eisen in den jeweiligen Ausgangsproben (KABL 1, KALC 1, KBBL 1, KBLC 1, KDBL 1) sind in der nachfolgenden Tabelle 9 ersichtlich.

Tabelle 9: Konzentration von Aluminium, Eisen und Cobalt in den Rohwachsproben

Einheit	Konzentration Aluminium [mg/kg] Trockensubstanz	Konzentration Eisen [mg/kg] Trockensubstanz	Konzentration Cobalt [mg/kg] Trockensubstanz
KDBL 1	3,34	0,66	1,97
KABL 1	1,06	0,46	0,93
KALC 1	28,70	0,89	5,82
KBBL 1	1,87	< 0,4	1,37
KBLC 1	10,70	0,58	10,20

In der Diplomarbeit von Niel „Charakterisierung von FT Wachsen“ (9) wurden die wichtigsten Stoffwerte der verschiedenen Wachsproben KABL, KALC, KBBL, KBLC, KDBL 210°C MFH und KDBL 160° MFH bestimmt.

6 Ergebnisse

6.1 Vakuumdestillation

6.1.1 Ausbeuten der Vakuumdestillation und Ergebnisse der GC Analyse

In Tabelle 10 sind die Ergebnisse der Ausbeuten ersichtlich. Bei den KDBL 160 Proben ist der Wachsanteil mit 62wt.% sehr hoch, da hier noch zusätzlich die Kohlenwasserstoffe mit dem Siedebereich von 160-210°C bei 10mbar im Wachsprodukt enthalten sind. Bei den KDBL 210° Proben sind diese Kohlenwasserstoffe in der flüssigen Fraktion. In der flüssigen KDBL 210°-Fraktion ist die Ausbeute mit 62wt.% im Vergleich zu den 38wt.% bei der KDBL 160° Probe deutlich höher, allerdings wurde hier in der flüssigen Fraktion teilweise festes Wachs vorgefunden, das abfiltriert werden musste. Die beiden Wachsfraktionen unterscheiden sich erkennbar vor allem durch ihre Härte, wobei hier die KDBL 210° Probe deutlich härter und mechanisch stabiler ist als die KDBL 160° Probe.

Abbildung 19 und Abbildung 20 zeigen die Verteilung der Kohlenwasserstoffe in den jeweiligen Proben. In der Wachsfraktion liegen sowohl bei der KDBL 3 160 als auch bei der KDBL 3 210 Probe Kohlenwasserstoffe von C14 bis C59 vor. Bei der KDBL 3 210 Probe liegt der Schwerpunkt im Vergleich zur KDBL 3 160 Probe deutlich bei den höheren Kohlenwasserstoffen, was daran liegt dass aufgrund der höheren Kopftemperatur bei der Vakuumdestillation mehrere kurzkettige Kohlenwasserstoffe von C15 bis zu C27 in der flüssigen Fraktion vorliegen. Der Schnitt bei den Proben mit der Kopftemperatur von 210°C ist schärfer als bei den Proben mit der Kopftemperatur von 160°C. Grund dafür ist, dass die Kopftemperatur bei dieser Vakuumdestillation deutlich länger gehalten werden konnte, und es keine Temperatursprünge gab.

Welche Kopftemperatur bei der Vakuumdestillation zu bevorzugen ist, hängt von dem Anwendungsbereich des Wachses ab. Ist ein niederer Schmelzbereich ausreichend, so kann die Vakuumdestillation mit der Kopftemperatur von 160° durchgeführt werden. Zusätzlich wird dann auch eine hohe Qualität der flüssigen Kohlenwasserstoffe gewährleistet. Wird ein höherer Schmelzbereich vom Wachs gefordert, so ist eine Kopftemperatur von 210°C zu bevorzugen. Hierbei wird allerdings auch die Qualität der flüssigen Fraktion verschlechtert.

Tabelle 10: Ausbeuten der Wachs- und flüssigen Fraktion

Massenanteile in wt.%	KDBL 160°C	KDBL 210°C
KDBL 3/ Wachs	62	38
KDBL 2/ flüssige Fraktion	38	62

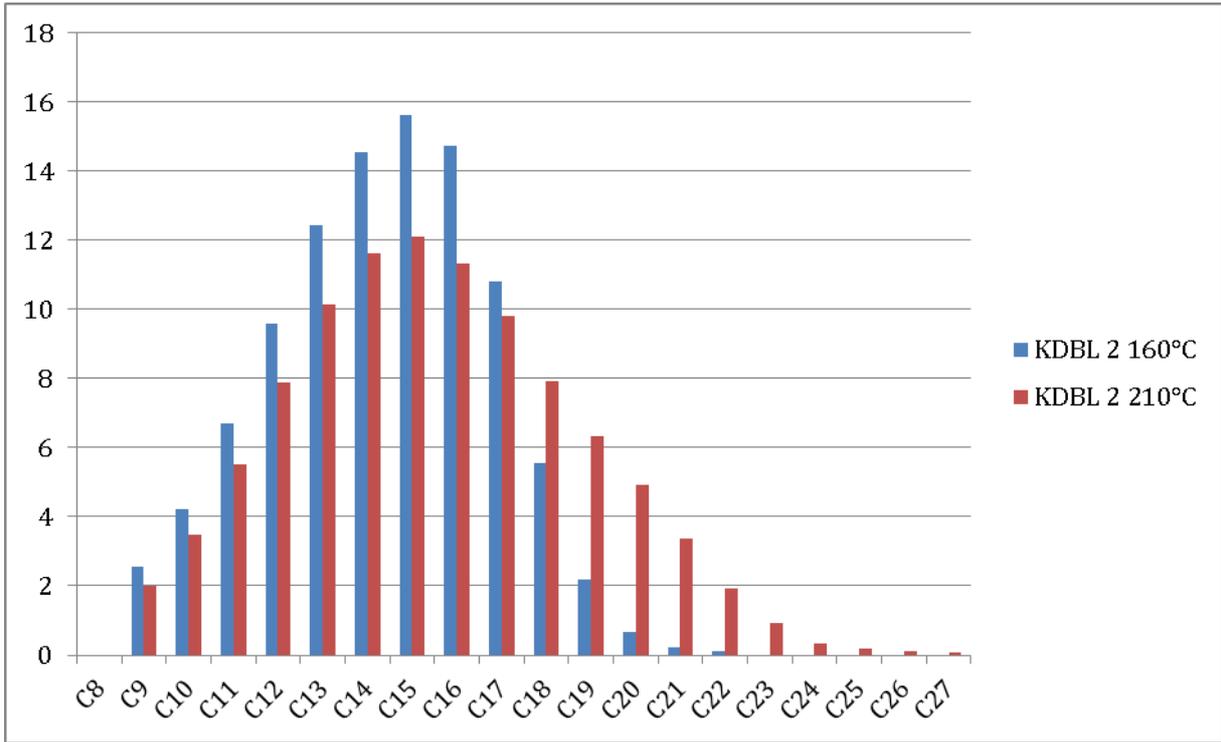


Abbildung 19: Kohlenwasserstoffverteilung der flüssigen Fraktion in wt.%

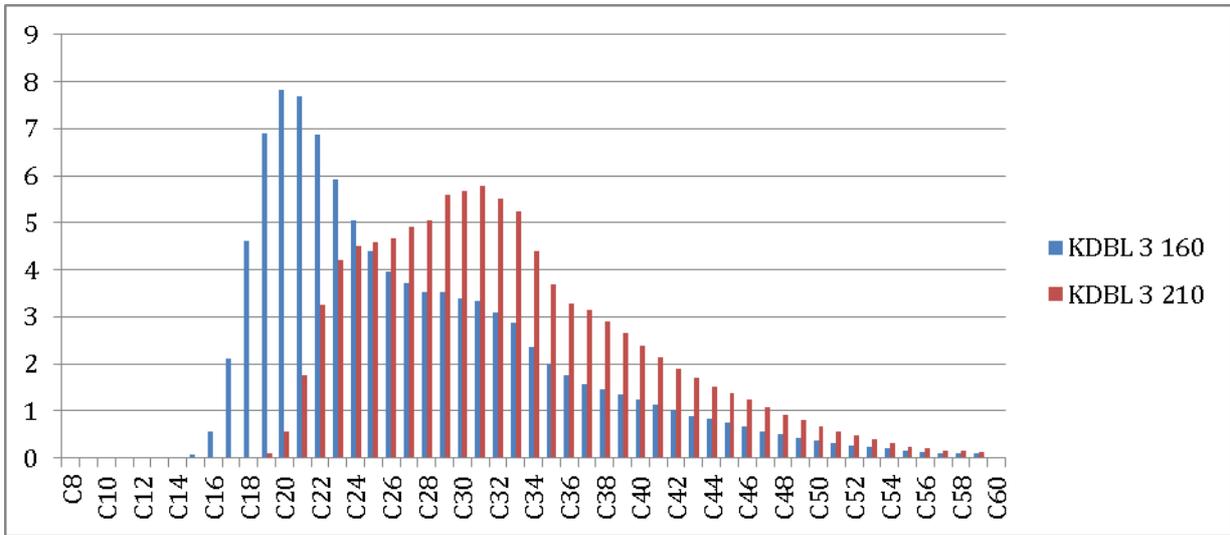


Abbildung 20: Kohlenwasserstoffverteilung der Wachsproben in wt.%

6.1.2 Erkenntnisse aus der Versuchsdurchführung

Eine wichtige Erkenntnis bezüglich der Vakuumdestillation war, dass bei der Befüllung des Kolbens mit dem Rohprodukt nur etwa 1kg Rohwachs eingefüllt werden dürfen, da sonst eine größere Menge an Rohwachs während der Vakuumdestillation in den Kopfkolben transportiert wird. Dadurch wird das flüssige Produkt der Destillation dementsprechend verunreinigt und zusätzlich die Ausbeute an Wachsprodukt verringert.

Außerdem wurde bei der Herstellung des KDBL 210 Wachsproduktes im Kopfkolben trotz geringerer Befüllung gegen Ende der Vakuumdestillation festes Wachs vorgefunden. Zur Reinigung der flüssigen Fraktion wurde das feste Wachs mit Hilfe eines Filterpapiers mit der Porengröße $3\mu\text{m}$ abfiltriert. Das Rohwachs in fester Form nach der Befüllung des Kolbens sowie in flüssiger Form direkt nach der Vakuumdestillation sind in Abbildung 21 ersichtlich.

Die größten Schwierigkeiten bei der Vakuumdestillation treten im Zuge der Einstellung des niedrigen Arbeitsdruckes von 10mbar auf. Um diesen Druck zu erreichen, war es teilweise notwendig den Druck mit der Vakuumpumpe sehr langsam abzusenken. Des Weiteren wurde festgestellt, dass nach Erreichen des Arbeitsdruckes von 10mbar nach dem erstmaligen Schmelzen des Rohproduktes der Druck auf bis zu 25mbar ansteigen kann, nachdem das Wachs geschmolzen ist aber wieder auf den Arbeitsdruck abfällt.



Abbildung 21: festes Rohwachs nach der Befüllung des Kolbens, und in flüssiger Form nach der Vakuumdestillation

6.2 Sedimentationsgeschwindigkeit und Absetzzeiten der Partikel im Schwerkraftfeld

In Abbildung 22 sowie in Tabelle 17 und Tabelle 18 im Anhang sind Sedimentationsgeschwindigkeiten der Katalysator- und Eisenpartikel im Schwerkraftfeld für verschiedene Partikeldurchmesser d_p ersichtlich. Die Eisenpartikeln weisen im Vergleich zu den Katalysatorpartikeln aufgrund der höheren Dichte für alle Partikeldurchmesser eine etwa zweifach höhere Sedimentationsgeschwindigkeit auf. Die Sedimentationsgeschwindigkeit der größten Eisen- und Katalysatorpartikel mit einer Partikelgröße von $5\mu\text{m}$ beträgt $4,493\text{cm/h}$ bzw. $2,685\text{cm/h}$. Die Sedimentationsgeschwindigkeit ist für die kleinsten Partikel mit einem Durchmesser von $0,25\mu\text{m}$ für Eisen $0,013\text{cm/h}$ und für den Katalysator $0,007\text{cm/h}$. In Abbildung 23 und Abbildung 24 sind Absetzzeiten für die Katalysator bzw. Eisenpartikel mit den Durchmessern $0,5\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$, $2\mu\text{m}$ und $4\mu\text{m}$ für verschiedene Höhen grafisch dargestellt. Die Berechnungsergebnisse sind in Tabelle 19 und Tabelle 20 im Anhang aufgelistet. Die Katalysatorpartikel setzen sich im Vergleich zu den Eisenpartikeln aufgrund der niedrigeren Dichte langsamer ab. Die Katalysatorpartikel mit dem Durchmesser $4\mu\text{m}$ benötigen für eine zurückgelegte Höhe von 10cm über 5 Stunden, bei einer Höhe von 100cm sogar über 50 Stunden. Die Katalysatorpartikel mit dem Durchmesser $0,5\mu\text{m}$ benötigen bereits für eine Höhe von 10cm über 370 Stunden und für eine Höhe von 100m sogar mehr als 3700 Stunden. Bei den Eisenpartikeln benötigen die Partikeln mit dem Durchmesser $4\mu\text{m}$ für eine Höhe von 10cm 3,5 Stunden. Für eine Höhe von 100cm wird eine Absetzzeit von 35 Stunden benötigt. Die Partikel mit einem Durchmesser von $0,5\mu\text{m}$ benötigen für 10cm etwa 220 Stunden und für 100cm mehr als 2220 Stunden. Trotz der vereinfachten Annahmen hinsichtlich der runden Partikelform, des vernachlässigten Schwarmverhaltens und der vernachlässigten Porosität ist die Sedimentationsgeschwindigkeit für alle Partikel sehr niedrig. Verdeutlicht wird das vor allem durch die berechneten Absetzzeiten. Eine Abscheidung der größten Eisen- und Katalysatorpartikel würde bereits mehrere Stunden dauern. Die Abscheidung der kleinsten Partikel würde mehrere Tage oder Wochen dauern und wäre nur in einem Sedimentationsbecken mit geringer Tiefe und großer Länge möglich. Da in der Realität davon auszugehen ist, dass die Partikel nicht rund sind und aufgrund der geringen Größe auch Schwarmverhalten auftreten wird, wird die tatsächliche Sedimentationsgeschwindigkeit noch etwas niedriger sein, weswegen eine Schwerkraftsedimentation als Verfahren zur Abscheidung der Katalysator- und Eisenpartikel von der KDBL 3 Wachsprobe für die vorliegenden Partikeln ausgeschlossen wurde. Dementsprechend wurden auch keine Laborversuche zur Schwerkraftsedimentation durchgeführt.

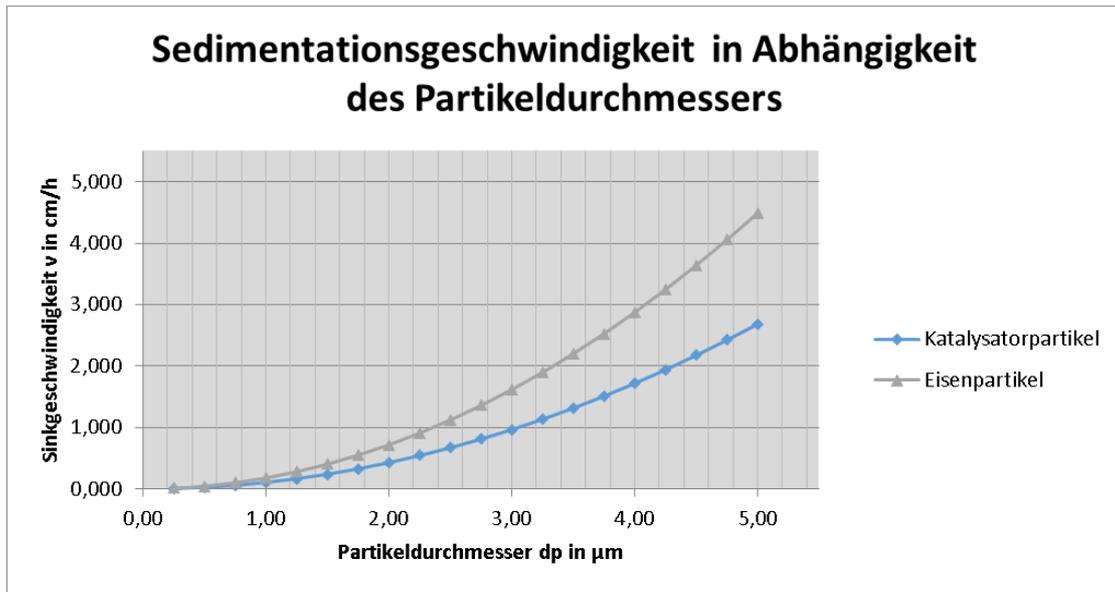


Abbildung 22: Sedimentationsgeschwindigkeit der Katalysator- und Eisenpartikel im Schwerkraftfeld in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers

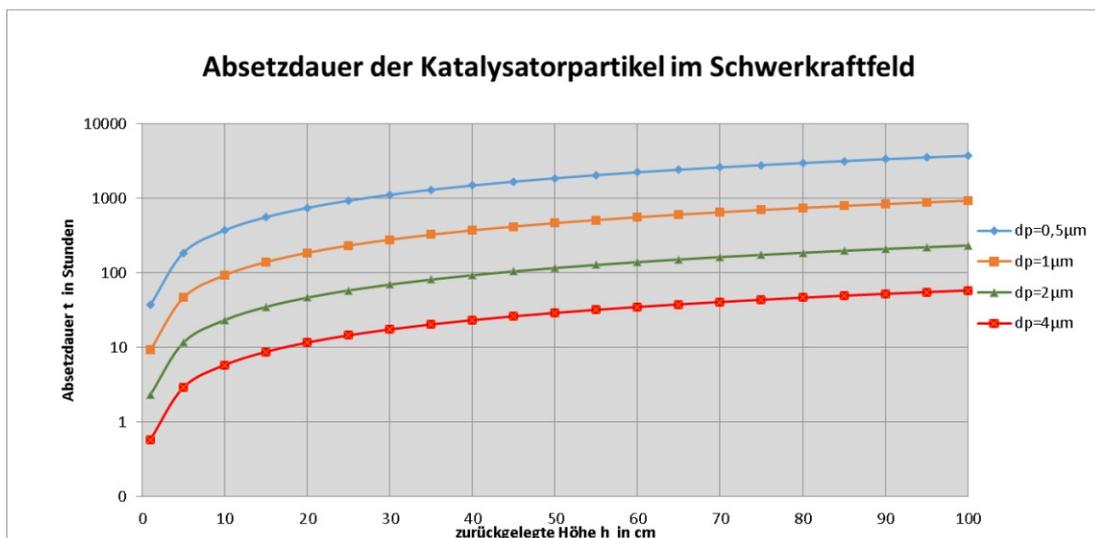


Abbildung 23: Absetzzeiten der Katalysatorpartikel im Schwerkraftfeld

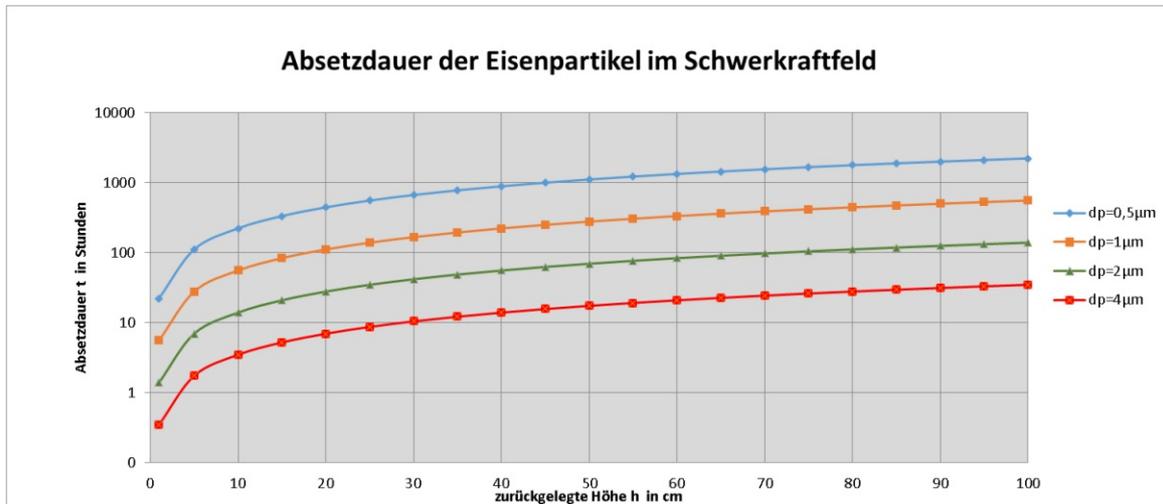


Abbildung 24: Absetzzeiten der Eisenpartikel im Schwerkraftfeld

6.3 Absetzzeiten der Partikel im Zentrifugalfeld

In Abbildung 25 und Abbildung 26 sind die Absetzdauer der Katalysator- bzw. der Eisenpartikeln für die Durchmesser $0,5\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$, $2\mu\text{m}$ und $4\mu\text{m}$ ersichtlich. Die Ergebnisse dazu sind im Anhang aus Tabelle 21 und Tabelle 22 zu entnehmen. Es wird ersichtlich, dass eine Zentrifuge mit einer hohen Drehzahl die Absetzzeiten deutlich verringert. Die Absetzdauer der größten Katalysator- und Eisenpartikel mit einem Durchmesser von $4\mu\text{m}$ im Schwerkraftfeld in 6.2 liegen für einen Weg von 100 cm bei weit über 1000 Stunden. Im Zentrifugalfeld benötigen die kleinsten berechneten Katalysator- und Eisenpartikeln mit einem Durchmesser von $0,5\mu\text{m}$ in etwa eine Minute für einen Weg von 100 cm. Die Katalysator- und Eisenpartikeln mit einem Durchmesser von $4\mu\text{m}$ benötigen für 100cm unter einer Sekunde. Es wurden zwar in den Berechnungen wieder vereinfachte Annahmen hinsichtlich der Porosität, des Schwarmverhaltens und der Partikelform getroffen, allerdings ist trotzdem davon auszugehen das die tatsächlichen Absetzzeiten in der gleichen Größenordnung liegen. Laborversuche mit der Zentrifuge wurden aufgrund der fehlenden Apparatur nicht durchgeführt. Es wird vermutlich eine Sonderanfertigung einer Zentrifuge notwendig sein, da die meisten Zentrifugen für die hohen Temperaturen nicht ausgelegt sind. Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die Abscheidendauer der Katalysator- und Eisenpartikel in einer Zentrifuge vermutlich am niedrigsten wäre, allerdings der Kostenaufwand für den Aufbau hoch wäre, wodurch das Verfahren nicht weiter untersucht wurde.

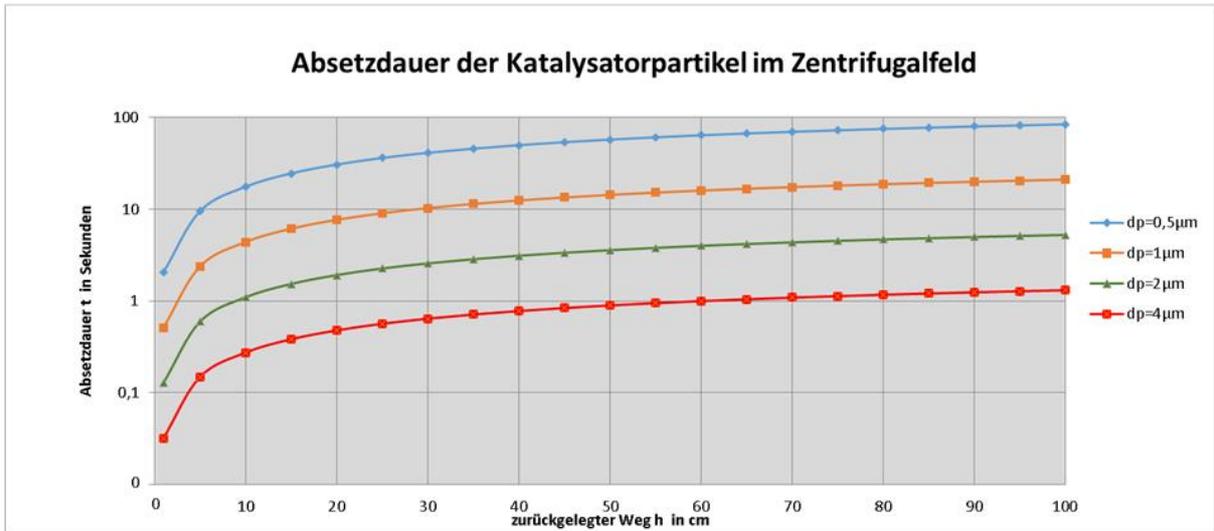


Abbildung 25: Absetzzeiten der Katalysatorpartikeln im Zentrifugalfeld

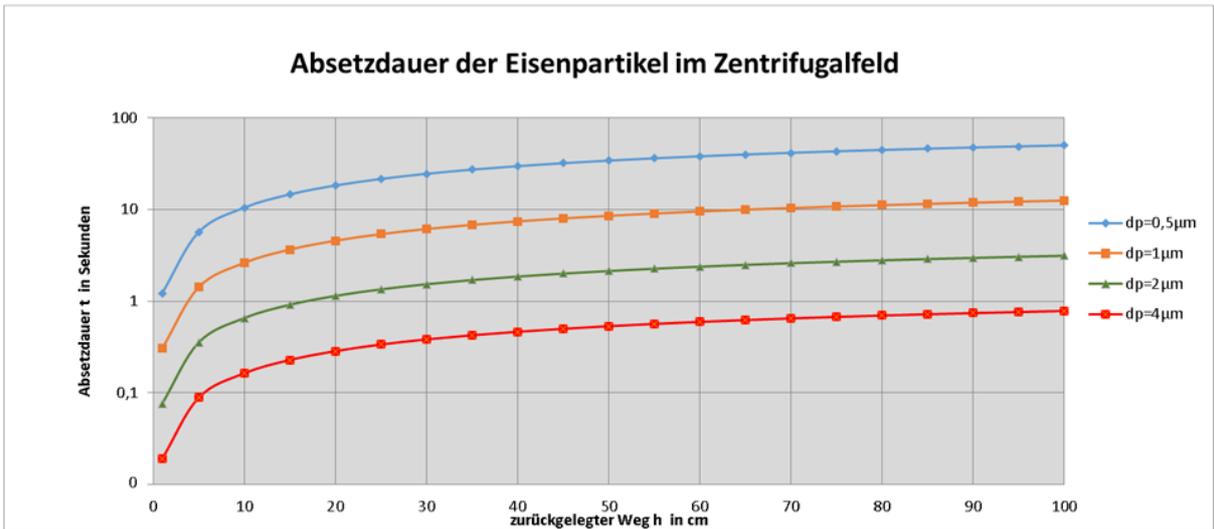


Abbildung 26: Absetzzeiten der Eisenpartikeln im Zentrifugalfeld

6.4 Lösungsmittelfiltration

6.4.1 Gravimetrische Bestimmung des Lösungsmittels

Vergleicht man die Ergebnisse des erforderlichen Lösungsmittelbedarfes in Tabelle 11 und Tabelle 12, so ist ersichtlich, dass es bei den Mischvorgängen vom Wachs mit den Lösungsmitteln in den Proben zu einem Temperaturanstieg von 2 bis zu über 4°C kommt. Ein Grund für diesen Temperaturanstieg ist die mechanische Energie, die der Lösung mit dem Rührer zur besseren Durchmischung zugeführt wird. Ein weiterer Grund für den Temperaturanstieg könnte durch eine chemische Reaktion, die während der Vermischung des Wachses mit dem Lösungsmittel abläuft, gegeben sein. Auch die Lösungsenthalpie stellt eine Möglichkeit dar. Für das Naphtha konnten bei der KDBL3 210 Probe 1,34 Gramm Wachs pro Liter und Minute Lösungsmittel gelöst werden. Bei der KDBL3 160 Probe ist das Wachslösungsrate mit 1,77 um etwa ein Drittel höher. Bei Toluol beträgt die Wachslösungsrate für die KDBL3 210 Probe 2,02 und für die KDBL3 160 Probe 2,80. Auch hier löst sich das Wachs in der KDBL3 160 Probe um fast ein Drittel besser. Grund dafür ist vermutlich das bei der KDBL3 160 Probe noch mehr Kohlenwasserstoffverbindungen von C14 bis C20 vorhanden sind, die dem Lösungsmittel mehr ähneln. Die KDBL3 210 Proben besitzen die meisten Kohlenwasserstoffverbindungen ab C20. Obwohl das Toluol mehr Wachs löst, ist das Naphtha für die weiteren Versuche mit dem Lösungsmittel trotzdem zu bevorzugen, da die gelösten Wachsmengen im Vergleich in der gleichen Größenordnung liegen und das Toluol das Produkt schwerer zu entfernen ist. Ein zusätzlicher Grund war, dass das Naphtha bereits als Produkt der FT Synthese in Güssing entsteht und so leichter in den Prozess integriert werden kann.

Tabelle 11: Lösungsmittelbedarf von Toluol

Probenbezeichnung	Wachsmenge [g]	Lösungsmittelmenge [ml]	Mischzeit [min]	Wachslösungsrate [g/(l*min)]	Temperatur Anfang [°C]	Temperatur Ende [°C]
KDBL 3 210°C	3,04	25	30	1,96	22,4	23,9
KDBL 3 210°C	2,98	25	30	1,95	21,4	22,6
KDBL 3 210°C	3,04	25	30	2,14	22,9	24,5
Mittelwert				<u>2,02</u>		
KDBL 3 160°C	3,00	25	30	2,80	22,2	24,8
KDBL 3 160°C	3,08	25	30	2,80	22,2	26
KDBL 3 160°C	3,01	25	30	2,82	21,6	25
Mittelwert				<u>2,80</u>		

Tabelle 12: Lösungsmittelbedarf von Naphtha

Probenbezeichnung	Wachsmenge [g]	Lösungsmittelmenge [ml]	Mischzeit [min]	Wachslösungsrate [g/(l*min)]	Temperatur Anfang [°C]	Temperatur Ende [°C]
KDBL 3 210°C	3,02	25	30	1,61	22,4	26,2
KDBL 3 210°C	3,03	25	30	1,39	21,9	26,6
KDBL 3 210°C	3,02	25	30	1,03	17,2	22,7
Mittelwert				<u>1,34</u>		
KDBL 3 160°C	3,00	25	30	1,88	21,7	23,9
KDBL 3 160°C	3,01	25	30	1,76	21,7	25,8
KDBL 3 160°C	2,99	25	30	1,67	22	25
Mittelwert				<u>1,77</u>		

6.4.2 Bestimmung der Rührzeit von der Wachslösung mittels Trübungsmessung

Aufgrund der Ergebnisse des gravimetrisch bestimmten Lösungsmittelverbrauches und der Tatsache, dass das Naphtha in der produzierenden Anlage zur Verfügung steht, wurde die Bestimmung der Rührzeit der Wachslösung nur mit Naphtha als Lösungsmittel ausgeführt. Für die Versuche wurde das verwendete Wachs in zerkleinerter Form dem Naphtha in einem Messbehälter zugeführt. Zur Verbesserung der Durchmischung wurde dem Gemisch aus Wachs und Lösungsmittel mit einem Rührer mechanische Energie zugeführt. Sämtliche Versuche wurden bei Raumtemperatur von 25°C ausgeführt, um mit möglichst geringem Energieaufwand das Wachs im Lösungsmittel zu lösen. Durch eine Temperaturerhöhung mit einer Heizplatte würde sich zwar die Löslichkeit des Wachses erhöhen, allerdings verflüchtigen sich Bestandteile vom Naphtha bereits bei etwa 30°C.

Für die ersten Messungen wurde zunächst versucht mit einer deutlich niedrigeren Wachs- und Lösungsmittelmenge als bei den Ergebnissen aus 6.4.1 eine Lösung zu erstellen.

Die Ergebnisse der Trübungsmessungen sind in Tabelle 13 ersichtlich. Hier wurden zunächst die FNU-Werte direkt nach der Durchmischung mit dem Rührer gemessen. Es wurde festgestellt, dass sich aufgrund der Aufwirbelung durch den Rührer noch einige Wachspartikel ungelöst in der Schwebefläche befinden, weswegen der gemessene FNU-Wert keine Auskunft über den gelösten Anteil vom Wachs liefert. Infolgedessen wurde auch darauf verzichtet den FNU-Wert ohne eine Absetzzeit der Wachspartikel bei der KDBL 160 Probe durchzuführen. In Abbildung 27 sind die ungelösten Wachspartikel in der Schwebefläche erkennbar.

Tabelle 13: Messung des FNU-Wertes ohne Absetzzeit mit KDBL 3 210°C

Wachsmenge [g]	Lösungsmittelmenge [ml]	Zeit [min]	FNU	Lösungsmittel
0,055	15	0	5	Naphtha
0,055	15	5	58	Naphtha
0,055	15	10	81	Naphtha
0,055	15	15	141	Naphtha



Abbildung 27: Schwebende Wachspartikel bei der Vermischung mit Lösungsmittel

Aufgrund der Erkenntnisse von 6.4.2 wurde in den nächste Messungen nach der Durchmischung mit dem Rührer eine Absetzzeit von 2 Minuten gewählt, nach der der FNU-Wert gemessen wurde. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 14 ersichtlich. Die sich zu lösende Wachsmenge wurde dabei zunächst mit Hilfe des gravimetrischen bestimmten Lösungsmittelverbrauchs grob berechnet und zunächst in einer kleineren Menge zugeführt um zu testen ob sich das Wachs tatsächlich vollständig löst. Der FNU Wert beträgt zu Versuchsbeginn 2,50 da hier noch kein Wachs gelöst ist. Der FNU Wert steigt dann immer weiter an da immer mehr Wachs in das Lösungsmittel übergeht. Nach 25 Minuten Rührzeit wurde der höchste FNU Wert mit 166 gemessen. Danach fällt der FNU Wert auf 146,1 ab was darauf deutet das durch eine verlängerte Rührzeit kein weiteres Wachs in das Lösungsmittel übergeht. Zusätzlich lässt sich optisch erkennen, dass trotz der geringen Wachsmenge und der erhöhten Lösungsmittelmenge es immer einen größeren Teil an Wachs gibt der sich in dem Lösungsmittel nicht löst. Das Verfahren hat demnach auch gezeigt dass die Wachslösungsrate für Naphtha die mit $1,77 \frac{\text{g}}{\text{l}\cdot\text{min}}$ bestimmt wurde, nicht bestätigt werden konnte. Aufgrund dieser Erkenntnisse, wurde von der Idee abgesehen, eine Lösungsmittelfiltration als Abscheidung der Katalysator- und Eisenpartikel in Betracht zu ziehen, da der hohe Verlust an Produktwachs und zusätzlich der benötigte Aufwand für die Rückgewinnung des Wachses zu hoch wären und die Methode dementsprechend nicht wirtschaftlich wäre. Ein ähnliches Verhalten wird bei der KDBL 160 Probe angenommen, weswegen auch hier keine weiteren Versuche durchgeführt wurden.

Tabelle 14: Messung des FNU-Wertes von KDBL 210°C mit Absetzzeit

Wachsmenge [g]	Lösungsmittelmenge [ml]	Rührzeit [min]	FNU	Lösungsmittel	Absetzzeit [min]
0,057g	15	0	2,50	Naphtha	2
0,057g	15	5	43,00	Naphtha	2
0,057g	15	10	49,20	Naphtha	2
0,057g	15	15	70,60	Naphtha	2
0,057g	15	20	131,40	Naphtha	2
0,057g	15	25	166,00	Naphtha	2
0,057g	15	30	146,10	Naphtha	2
0,057g	15	35	152,40	Naphtha	2

6.5 Abscheidung der Katalysatorpartikel mittels Kombinationsverfahren

6.5.1 Erkenntnisse aus der Versuchsdurchführung

Das Kombinationsverfahren aus Magnetabscheidung und Heißfiltration hat sich als bestes Verfahren zur Abscheidung der Katalysator- und Eisenpartikel herausgestellt. Hierbei wird das aus der Vakuumdestillation erhaltene, heiße (120°C) und noch flüssige Sumpfprodukt (Wachs) in einem Kolben im ersten Verfahrensschritt mit einem Permanentmagneten von den magnetischen Partikeln getrennt. Die magnetischen Partikeln bleiben dabei mit einer dünnen Wachsschicht im Kolben zurück, während das gereinigte Wachs im zweiten Verfahrensschritt auf eine Filterkonstruktion dekantiert wird. Die dünne Wachsschicht ist aus sicherheitstechnischen Gründen notwendig, um die brennbaren Cobaltpartikel vor der Umgebungsluft zu schützen. In der Filterkonstruktion werden die Partikel <math><1,3\mu\text{m}</math> durch ein Filterpapier abgeschieden, und das gereinigte Wachs in einer Saugflasche als Filtrat gewonnen. Das durch das Kombinationsverfahren gereinigte Wachsprodukt wurde dann hinsichtlich der Katalysator- und Eisenkonzentration untersucht. In Abbildung 28 ist der Verfahrensablauf vom Kombinationsverfahren ersichtlich.

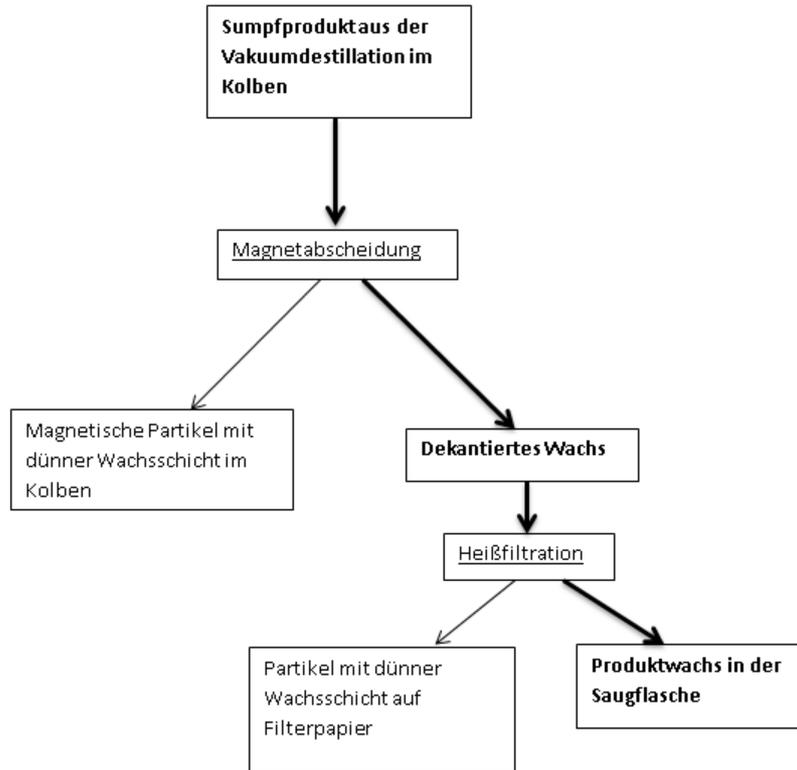


Abbildung 28: Verfahrensablauf vom Kombinationsverfahren

Bei der Abscheidung mit dem Permanentmagneten wurde festgestellt dass sich einige Partikel am Boden des Kolbens abgesetzt haben, wie in Abbildung 29 erkennbar ist. Eine quantitative Erfassung der magnetischen Partikel wurde nicht realisiert, jedoch ist anhand der Beobachtungen davon auszugehen, dass sich einige magnetische Partikel im Wachs befinden. Da sich mit dem vorliegenden Permanentmagneten vermutlich nicht alle Partikel abscheiden lassen wird klar, dass eine Magnetabscheidung alleine nicht in Frage kommt. Kann durch einen Elektromagneten ein stärkeres Magnetfeld erzeugt werden, so ist die Magnetabscheidung möglicherweise als einzelnes Abscheidungsverfahren ausreichend. Die Magnetabscheidung ist aber in dem Kombinationsverfahren trotzdem notwendig, da die magnetischen Partikeln aus Cobalt aufgrund der Oxidation brennbar sein können und mit dem Verfahrensschritt sicher abgeschieden werden. Dabei ist besonders darauf zu achten, dass bei der Abscheidung ein geringer Teil des Wachses im Kolben zurückbleibt und die magnetischen Partikel vor der Umgebungsluft schützt. Würde das Verfahren ohne die Magnetabscheidung durchgeführt werden, so wären die magnetischen Partikel während der Filtration auf dem Filterpapier der Umgebungsluft ausgesetzt und könnten sich entzünden.

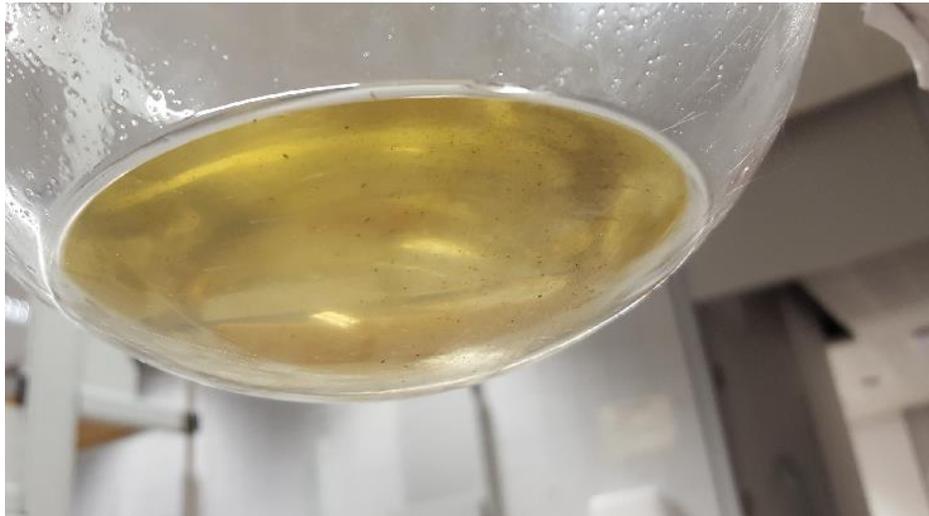


Abbildung 29: Wachsrückstand mit Magnetsedimentation

Das Dekantieren des Wachses aus dem Sumpfkolben in die Filterkonstruktion musste sehr vorsichtig erfolgen, um Risse im Filterpapier zu verhindern. Bei der Abscheidung mittels Heißfiltration wurden zwei aufeinanderliegende Filterpapiere mit der Porengröße $1,3\mu\text{m}$ verwendet, da ein einzelnes Filterpapier selbst bei langsamen dekantieren zu instabil war und während der ersten Testversuche teilweise Risse und Löcher während der Filtration entstanden. Die Filterpapiere wurden mehrfach verwendet. In der Abbildung 30 wird eine erhöhte Konzentration der Katalysator- und Eisenpartikel am Filterpapier ersichtlich. Dies verdeutlicht nochmal warum die Magnetabscheidung als einzelnes Verfahren nicht ausreicht. Eine Abtrennung der Partikel vom Filterpapier ist nicht möglich, da dieses aus Glasfasern besteht.

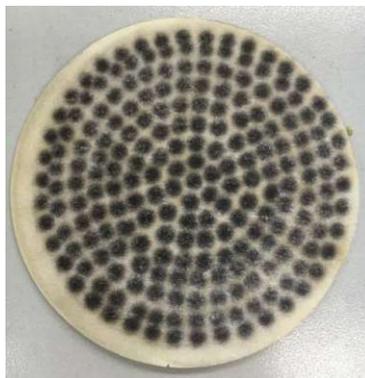


Abbildung 30: Filterpapier mit abgeschiedenen Partikeln

Außerdem wurde festgestellt, dass besonders darauf zu achten ist, dass der Temperaturunterschied zwischen Wachs und den einzelnen Bauelementen nicht zu groß ist da es sonst vor allem bei der Saugflasche zu einem Glassprung kommen kann. Deswegen wurden sämtliche verwendeten Bauteile zuvor im Trockenschrank auf 100°C und danach noch zusätzlich isoliert. Um der Vorwärmung der Bauteile zu entgehen wäre eine Saugflasche aus einem temperaturbeständigen Material (z.B.: Metall) notwendig. Der Versuchsaufbau der Heißfiltration ist in der nachfolgenden Abbildung 31 ersichtlich.



Abbildung 31: Versuchsdurchführung der Heißfiltration

6.5.2 Bestimmung des Abscheidegrades

In Tabelle 15 sind die Konzentrationen von Cobalt, Aluminium und Eisen im Wachs vor und nach der Aufreinigung durch Magnetabscheidung und Heißfiltration ersichtlich. Hierbei bezeichnen die Proben mit dem Index 3 MFH die gereinigten Proben.

Die Aluminiumkonzentration ist bis auf die KDBL und KALC Probe unter der Bestimmungsgrenze. Die Cobaltkonzentration ist zwar nur bei der KBBL Probe unter der Bestimmungsgrenze, allerdings sind auch die Werte der KDBL und KABL Probe mit 0,6 und 0,4mg/kg nahe der Bestimmungsgrenze. Die Werte der Eisenkonzentration liegen bis auf die KALC Probe sowohl vor wie auch nach der Aufreinigung nahe der Bestimmungsgrenze, weswegen hier teilweise die Konzentrationen der gereinigten Probe höher sind als davor und der Abscheidegrad nicht bestimmbar ist.

Durch Addition der Konzentration von Aluminium und Cobalt ergibt sich die Konzentration des Katalysators im Wachs. Anhand der Katalysator- und Eisenkonzentrationen wurde dann für jede Probe der Abscheidegrad des Katalysators und des Eisens mit Hilfe der Formel aus 5.2.2.5 berechnet. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in Tabelle 16 ersichtlich. Bei den Proben, in denen die Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze liegen, kann nur die Aussage getroffen werden, wie groß der Abscheidegrad mindestens ist.

Tabelle 15: Konzentration des Katalysators und Eisen im Wachs

Einheit	Konzentration Aluminium [mg/kg] Trockensubstanz	Konzentration Eisen [mg/kg] Trockensubstanz	Konzentration Cobalt [mg/kg] Trockensubstanz
KDBL 3	3,34	0,66	1,97
KABL 3	1,06	0,46	0,93
KALC 3	28,70	0,89	5,82
KBBL 3	1,87	< 0.4	1,37
KBLC 3	10,70	0,58	10,20
KDBL 3 MFH	2,2	0,9	0,6
KABL 3 MFH	< 1	< 0.5	0,4
KALC 3 MFH	4,4	0,4	3,2
KBBL 3 MFH	< 1	< 0.5	< 0.4
KBLC 3 MFH	< 1	< 0.7	1,2

Tabelle 16: Berechnung des Abscheidegrades der verschiedenen Wachsproben

	Abscheidegrad Katalysator [%]	Abscheidegrad Eisen [%]
KDBL3	46	nicht bestimmbar
KABL3	>29	nicht bestimmbar
KALC3	78	53
KBBL3	>57	nicht bestimmbar
KBLC3	>89	nicht bestimmbar

Der genaue Abscheidegrad vom Katalysator konnte nur für die KDBL und KALC Probe bestimmt werden. Der Abscheidegrad ist bei der KALC Probe mit 78% deutlich höher als bei der KDBL Probe, bei welcher der Abscheidegrad 46% beträgt. Hierbei sei anzumerken, dass die KALC Probe eine deutlich höhere Ausgangskonzentration an Katalysatorpartikeln hatte, weswegen die Filtration aufgrund eines größeren Filterkuchens besser funktionierte. Vergleicht man nur die Konzentrationen der aufgereinigten Proben von KALC und KDBL so ist in der gereinigten KDBL Probe deutlich weniger Katalysator. Die Konzentration der gereinigten KDBL Probe beträgt 2,8 im Vergleich zu 7,6mg/kg der gereinigten KALC Probe. Für die KABL, KBBL und KBLC Proben konnte aufgrund der Konzentration unter der Bestimmungsgrenze nur abgeschätzt werden wie groß der Abscheidegrad mindestens ist. Hierbei ist der Abscheidegrad der KBLC Probe mit > 89% sehr hoch. im Patent CN 200910012837 (49), in dem ein ähnliches Kombinationsverfahren verwendet wird, wurde ein Abscheidegrad von 99,5 % erreicht der nahe an unserem Wert ist. Bei der KABL Probe ist der Abscheidegrad > 29% , da aber die Konzentrationen von Aluminium unter der Bestimmungsgrenze, und die von Cobalt knapp darüber ist, liegt der tatsächliche Abscheidegrad noch deutlich höher. Bei der KBBL Probe liegen sowohl die Aluminium- als auch die Cobaltkonzentration unter der Bestimmungsgrenze, weswegen auch hier der Abscheidegrad deutlich höher sein wird als 57%. Der Abscheidegrad für Eisen für die KALC Probe beträgt 53% und kann bei den anderen Proben nicht bestimmt werden, da wie bereits zuvor erwähnt die Konzentrationen in der Ausgangsprobe bereits nahe an der Bestimmungsgrenze liegen. Zusammen-

fassend lässt sich sagen, dass sich durch das Kombinationsverfahren sowohl die Katalysator als auch die Eisenpartikel in den meisten Proben so abscheiden lassen, dass der Endwert nahe oder unter der Bestimmungsgrenze liegt.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der Arbeit war es, ein geeignetes Verfahren zur Entfernung der leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffe und der Katalysator- und Eisenpartikel in der Wachsprobe zu finden. Dies wurde mit einer Vakuumdestillation und nachgeschaltet einem Kombinationsverfahren aus Magnetabscheidung und Filtration erreicht. Dabei wurden zwei verschiedene Wachsprodukte mit den Kopftemperaturen von 160°C und 210°C hergestellt. Soll die Qualität der Wachsprodukte weiter verbessert werden, so ist die Hydrierung ein passendes Verfahren. Mit dem Verfahren können so die unerwünschten Olefine entfernt werden. Ist es notwendig für verschiedene Anwendungsgebiete FT Wachse mit unterschiedlichen Zusammensetzungen herzustellen, so sollte nach einem Verfahren geforscht werden, bei dem mehrere Wachsprodukte mit unterschiedlichen Siedetemperaturen kontinuierlich hergestellt werden. Hierbei sollte zuerst eine detaillierte Analyse über die Anwendungen der unterschiedlichen Wachsprodukte durchgeführt werden.

Für das Kombinationsverfahren wären weitere Versuche erstrebenswert. Hierbei wäre speziell eine Erfassung eines separaten Abscheidegrades für die Heißfiltration und Magnetabscheidung sinnvoll. Bei der Magnetabscheidung sollte der Permanentmagnet durch einen Elektromagneten ersetzt werden, wodurch eine stärkere Abscheidung ermöglicht wird. Auch weitere Versuche zur Lösungsmittelfiltration mit unterschiedlichen Temperaturen könnten hilfreich sein und das Verfahren zur Partikelabscheidung bei günstigem Verlauf als sinnvoll erscheinen lassen.

Sind die wirtschaftlichen Möglichkeiten gegeben, kann auch überlegt werden in eine Zentrifuge zu investieren, da die Abscheidung in einem Aufreinigungsschritt möglich ist und sich die Partikel schnell absetzen.

Soll das gesamte Verfahren zur Reinigung des Wachses von den leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffen und den Partikeln in der Anlage in Güssing integriert werden, so sind weitere Tests durchzuführen. Da das Verfahren bisher nur im kleineren, diskontinuierlichen Laborbetrieb ausgeführt wurde, sollten weitere Versuche zur Realisierung in einem größeren Maßstab durchgeführt werden. Die Vakuumdestillation sollte durch eine Vakuumrektifikation ersetzt werden, mit der es möglich wäre die Produktqualität sowohl von dem im Sumpf gewonnenen Wachs als auch von den im Kopf vorliegenden leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffen zu verbessern. Hierbei kann auch überlegt werden, die Kondensatoren in der Anlage in Güssing direkt durch eine Rektifikationskolonne zu ersetzen, womit eine bessere Trennung ermöglicht würde.

Für die Abtrennung der Partikel sollte das im Sumpf der Rektifikationsapparatur gewonnene Wachs durch eine beheizte Rohrleitung geführt werden, in der es durch ein umgebendes Magnetfeld zur Magnetabscheidung kommt. Das Magnetfeld sollte durch Stromfluss erzeugt werden, sodass die magnetischen Partikel durch die Magnetkraft in der Rohrleitung bleiben. Die gesammelten, magnetischen Partikel können am Ende durch abstellen des Stromflusses dann aus der Rohrleitung entfernt und separat gewonnen werden. Das durch die Magnetabscheidung gereinigte, flüssige Wachs sollte dann über die Rohrleitung auf eine temperaturbeständige Filterapparatur aus Metall und Keramikelementen geführt werden. Dort wird das Wachs von den restlichen Katalysator- und Eisenpartikeln getrennt. Auch hier kann man durch austauschbare Filter eine Rückgewinnung der Katalysatorpartikel in Betracht ziehen.

8 Literaturverzeichnis

1. Der internationale Klimavertrag - ohne die USA? [Online]. Verfügbar unter:
<https://www.br.de/klimawandel/klimaabkommen-paris-protokoll-klimapolitik-klimawandel-102.html>.
Zugriff: 26.4.2018
2. G. Strobl: Werden Pariser Abkommen so nicht einhalten. Standard, 2018.
3. J. Weimann: Anspruch und Wirklichkeit: Kann das Pariser Klimaabkommen funktionieren?
Econstor, 2016.
4. P. Biermayr: Erneuerbare Energie in Zahlen 2016. Wien, 2015.
5. R. Rauch: Holz als Treibstofflieferant der Zukunft. Greentech Cluster, 2016.
6. Production of Fischer Tropsch liquids. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.ficfb.at/ft.htm>. Zugriff:
26.4.2018
7. K. Jensen: Market Analysis for Fischer-Tropsch Waxes. Knoxville , 2012.
8. M. Freund: Applications of Paraffin Waxes and Liquid Paraffins: *Developments in Petroleum Science*. Amsterdam-Oxford-New York, 1982.
9. J. Niel: Charakterisierung von Fischer-Tropsch Wachs. Wien, 2017.
10. F. Martin: Die Fischer-Tropsch-Synthese: Chemische Technologie Band 3 Organische
Technologie 1. München, 1952.
11. F. Fischer: Die Erdölsynthese bei gewöhnlichem Druck aus den Vergasungsprodukten der Kohle,
1926.
12. R. Edzang: Kobalt-basierte Fischer-Tropsch Synthese und CO-Konvertierung für CO-reiche
Synthesegase. Karlsruhe, 2015.
13. Fischer Tropsch Website. [Online] Verfügbar unter: www.fischer-tropsch.org. Zugriff: 26.4.2018
14. R. Güttel: Reaktoren für die Fischer-Tropsch-Synthese. 2007.
15. J. Van de Loosdrecht: Cobalt Fischer-Tropsch synthesis: Deactivation by oxidation. *Catalysis Today*. 2007.
16. D. Wood: Gas-to-liquids(GTL): A review of an industry offering several routes for mentizing natural
gas. 2012.
17. F. Stummer: Modifikation eines Modells einer Fischer-Tropsch-Synthese inklusive
Datenvalidierung in IPSEpro. Wien, 2017.

18. C. Schönberger: Fischer-Tropsch und Fluid Catalytic Cracking: Zwei alternative Technologien zur Herstellung von flüssigen Treibstoffen aus Biomasse. Wien, 2010.
19. Green diesel production with fischer tropsch synthesis [Online]. Verfügbar unter:
<https://www.ecn.nl/docs/library/report/2003/rx03014.pdf>. Zugriff: 28.1.2018
20. R. Zennaro: Greener Fischer-Tropsch processes for fuels and feedstocks. Wiley-VCH Verlag, 2013.
21. A. Klerk: Fischer-Tropsch refining. Weinheim, 2011.
22. A. Kühnle: Fischer-Tropsch Wachse, Synthese, Struktur, Eigenschaften und Anwendung.: Chemische Werke Hüls AG. Gelsenkirchen, 1982.
23. R.B. Anderson: Der Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese. 1958.
24. A. Markvoort: Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction. 2012.
25. M. Dry: The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. *Catalysis Today*. 2002.
26. A. Steynberg: Fischer-Tropsch Technology. 2002.
27. G. Arzamendi: Computational fluid dynamics study of heat transfer in a microchannel reactor for low-temperature Fischer-Tropsch synthesis. 2010.
28. A. Khodakov: Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer—Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels. 2007.
29. M.Luo. Fischer-Tropsch Synthesis: A Comparison of Iron and Cobalt Catalysts. Kentucky, 2006.
30. P. Kerdoncuff: Modellierung und Bewertung von Prozessketten zur Herstellung von Biokraftstoffen der zweiten Generation. Karlsruhe., 2008.
31. O. James: Reflections on the chemistry of the Fischer-Tropsch synthesis. Nigeria., 2012.
32. K. Ripfel-Nitsche: BTL- Biomass to liquid (Fischer-Tropsch Process at the biomass gasifier in güssing). Wien, 2007.
33. E. Krendlinger: Waxes. Chemie, Ullmanns Encyclopedia of Industrial.: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2015.
34. Spektrum Website. [Online]. Verfügbar unter:
<http://www.spektrum.de/lexikon/biologie/wachse/69963>. Zugriff: 21.12.2017
35. Candles Website. [Online]. Verfügbar unter:
http://candles.org/membersonly/downloads/Gutberlet_FT%20Waxes_Next%20Generation%20of%20Candle%20Fuel.pdf. Zugriff: 21.12.2017
36. G. Pölczmam: Hydroisomerization of Fischer-Tropsch Wax, 2011.

37. Kleynhans, P: An exercise in large scale reactor replacement. Quarterly, 1999.
38. M. Bekker: The benefits of Fischer-Tropsch Waxes in synthetic Petroleum Jelly. 2012.
39. A. Klerk: Thermal Cracking of Fischer-Tropsch Waxes. Sasolburg, 2007.
40. Terchemicals Website. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.terchemicals.com/produkte/fischer-tropsch-wachse/>. Zugriff: 21.10.2017
41. Deurex Website. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.deurex.de/wachse/fischer-tropsch-wachse/>. Zugriff: 20.4.2018
42. K. Sattler: Destillation und Teilkondensation. Thermische Trennverfahren: Grundlagen, Auslegung, Apparate. 2005.
43. Spektrum Website. [Online]. Verfügbar unter: www.spektrum.de/lexikon/chemie/destillation/2312. Zugriff: 20.4.2018
44. [Online] Verfügbar unter: http://www.schule-bw.de/faecher-und-schularten/berufliche-bildung/ernaehrungslehre/unterrichtsmaterialien/handreichungen/handreichung_ernaehrung_und_chemie/eingangsklasse/lpe9/lpe0902/bild_destillation.jpg. Zugriff: 21.12.2017
45. R. Bock: Trennungsmethoden der Analytischen Chemie. Tulln, 2014.
46. M. Stieß: Mechanische Verfahrenstechnik 2. Berlin Heidelberg, 1993.
47. C. Benham: Catalyst/Wax Separation Device for Slurry Fischer-Tropsch Reactor. 6,068,760 Denver, 2000.
48. C. White: Separation of Catalyst from Fischer-Tropsch Slurry. 5,827,903 Washington, 1998.
49. Ohne Autor: Method of filtering Fischer-Tropsch synthesized heavy wax. China, 2009.
50. J. Anderson: Internal Filter for Fischer-Tropsch Catalyst/Wax Separation. 6,652,760 B2 Amerika, 2003.
51. A. Möhrle: Abtrennung von Partikeln aus Schmier- und Hydraulikölen durch magnetische Separation. 2010.
52. Sigma-Aldrich Website. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/learning-center/nomograph.html>.
53. [Online]. Verfügbar unter: <http://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/0520.pdf>. Zugriff: 21.12.2017
54. Z. Zhou: Significance of Slurry Fischer-Tropsch Catalyst/Wax Separation.
55. M., Ali. Efficient Filtration System for Paraffin-catalyst Slurry Separation. Teheran, 2013.

56. Lenntech Website. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.lenntech.de/data-pse/dichte.htm>. Zugriff: 20.3.2018
57. Viscopedia Website. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.viscopedia.com/viscosity-tables/substances/paraffin-wax>. Zugriff: 21.12.2017
58. J. Loipersböck: Upscaling and operation of a biomass-derived Fischer-Tropsch pilot plant producing one barrel per day. Güssing, 2017.
59. Universität Magdeburg Website. [Online]. Verfügbar unter: http://www.mvt.ovgu.de/mvt_media/Poster/Roehrenzentrifuge.pdf. Zugriff: 9.4.2018
60. Thermofisher Website. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.thermofisher.com/at/en/home/life-science/lab-equipment/lab-centrifuges/benchtop-centrifuges.html>. Zugriff: 8.4.2018
61. Ohne Autor: Trübung nach EN ISO 7027- Verfahren zur Messung der Schwächung der durchgehenden Strahlung.
62. R.E. Majors: An Overview of Sample Preparation. 1991.
63. Freie Universität Berlin Website. [Online]. Verfügbar unter: http://www.diss.fu-berlin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/FUDISS_derivate_000000001625/04_kapitel1.pdf?hosts. Zugriff: 20.4.2018
64. Ohne Autor: VDI-Richtlinie: VDI 3677 Blatt 2 Filterende Abscheider; Tiefenfilter aus Fasern. Berlin, 2004.

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Überblick über bestehende FT Anlagen (14)	6
Tabelle 2: Abscheideverfahren von Verunreinigungen im Synthesegas (18)	8
Tabelle 3: Grenzwerte für Verunreinigungen im Synthesegas (19)	9
Tabelle 4: H ₂ :CO Verhältnisse im Synthesegas nach verwendeten Rohstoffen (20).....	9
Tabelle 5: Vergleich von Cobalt- und Eisenkatalysatoren (28)	15
Tabelle 6: Einteilung der Fest-Flüssig Trennverfahren (46).....	26
Tabelle 7: Nachweisgrenzen der Katalysatorreste	44
Tabelle 8: Bezeichnungen aller Proben	46
Tabelle 9: Konzentration von Aluminium, Eisen und Cobalt in den Rohwachsproben	46
Tabelle 10: Ausbeuten der Wachs- und flüssigen Fraktion.....	48
Tabelle 11: Lösungsmittelbedarf von Toluol.....	55
Tabelle 12: Lösungsmittelbedarf von Naphtha.....	56
Tabelle 13: Messung des FNU-Wertes ohne Absetzzeit mit KDBL 3 210°C	56
Tabelle 14: Messung des FNU-Wertes von KDBL 210°C mit Absetzzeit	58
Tabelle 15: Konzentration des Katalysators und Eisen im Wachs	62
Tabelle 16: Berechnung des Abscheidegrades der verschiedenen Wachsproben	62
Tabelle 17: Sedimentationsgeschwindigkeiten der Katalysatorpartikel im Schwerkraftfeld	71
Tabelle 18: Sedimentationsgeschwindigkeiten der Eisenpartikel im Schwerkraftfeld.....	72
Tabelle 19: Absetzzeiten der Katalysatorpartikel im Schwerkraftfeld	73
Tabelle 20: Absetzzeiten der Eisenpartikeln im Schwerkraftfeld	74
Tabelle 21: Absetzzeiten der Katalysatorpartikeln im Zentrifugalfeld	75
Tabelle 22: Absetzzeiten der Eisenpartikeln im Zentrifugalfeld	76

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verfahrensschritte der FT Synthese (6)	6
Abbildung 2: Vereinfachte Darstellung des Reaktionsmechanismus der FT Synthese (18)	10
Abbildung 3: Aufbau eines Festbettreaktors (25).....	12
Abbildung 4: Aufbau der Wirbelschichtreaktoren (A: CFB-Reaktor, B: FFB-Reaktor) (25).....	13
Abbildung 5: Aufbau eines SBCR (26)	14
Abbildung 6: Verteilung der Kohlenwasserstofffraktionen im FT Produkt in Abhängigkeit von der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (31)	16
Abbildung 7: Schematischer Aufbau der Fischer-Tropsch Anlage in Güssing (6).....	17
Abbildung 8: Einteilung der Wachsorten (35).....	20
Abbildung 9: Schematische Struktur der FT Wachse (22).....	22
Abbildung 10: Abhängigkeit der Kristallstruktur von der Temperatur bei FT Wachsen (35).....	22
Abbildung 11: Vergleich von Paraffin- und Fischer-Tropsch Wachs hinsichtlich der Kristallstruktur (35)	23
Abbildung 12: Schematischer Aufbau einer Destillation (44)	24
Abbildung 13: Aufreinigung von FT Wachs mittels Sedimentation (47).....	28
Abbildung 14: Abtrennung des Katalysators vom FT Wachs mit Hilfe eines Lösungsmittels (48)	29
Abbildung 15: Schematischer Aufbau der Vakuumdestillation.....	33
Abbildung 16: Darstellung der Partikelbewegung im Zentrifugalfeld (59).....	40
Abbildung 17: Schematischer Aufbau Magnetabscheidung.....	42
Abbildung 18: Schematischer Aufbau der Heißfiltration.....	43
Abbildung 19: Kohlenwasserstoffverteilung der flüssigen Fraktion in wt.%	49
Abbildung 20: Kohlenwasserstoffverteilung der Wachsproben in wt.%	49
Abbildung 21: festes Rohwachs nach der Befüllung des Kolbens, und in flüssiger Form nach der Vakuumdestillation	50
Abbildung 22: Sedimentationsgeschwindigkeit der Katalysator- und Eisenpartikel im Schwerkraftfeld in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers	52
Abbildung 23: Absetzzeiten der Katalysatorpartikel im Schwerkraftfeld	52
Abbildung 24: Absetzzeiten der Eisenpartikel im Schwerkraftfeld	53
Abbildung 25: Absetzzeiten der Katalysatorpartikeln im Zentrifugalfeld	54
Abbildung 26: Absetzzeiten der Eisenpartikeln im Zentrifugalfeld	54
Abbildung 27: Schwebende Wachspartikel bei der Vermischung mit Lösungsmittel.....	57
Abbildung 28: Verfahrensablauf vom Kombinationsverfahren	59
Abbildung 29: Wachsrückstand mit Magnetsedimentation	60
Abbildung 30: Filterpapier mit abgeschiedenen Partikeln	60
Abbildung 31: Versuchsdurchführung der Heißfiltration.....	61

10 Anhang

10.1 Berechnung der Sedimentationsgeschwindigkeiten

Tabelle 17: Sedimentationsgeschwindigkeiten der Katalysatorpartikel im Schwerkräftfeld

Partikeldurchmesser in μm	Sinkgeschwindigkeit in cm/h
0,25	0,007
0,50	0,027
0,75	0,060
1,00	0,107
1,25	0,168
1,50	0,242
1,75	0,329
2,00	0,430
2,25	0,544
2,50	0,671
2,75	0,812
3,00	0,966
3,25	1,134
3,50	1,315
3,75	1,510
4,00	1,718
4,25	1,940
4,50	2,174
4,75	2,423
5,00	2,685

Tabelle 18: Sedimentationsgeschwindigkeiten der Eisenpartikel im Schwerkraftfeld

Partikeldurchmesser in μm	Sinkgeschwindigkeit in cm/h
0,25	0,011
0,50	0,045
0,75	0,101
1,00	0,180
1,25	0,281
1,50	0,404
1,75	0,550
2,00	0,719
2,25	0,910
2,50	1,123
2,75	1,359
3,00	1,618
3,25	1,898
3,50	2,202
3,75	2,527
4,00	2,876
4,25	3,246
4,50	3,639
4,75	4,055
5,00	4,493

10.2 Absetzzeiten im Schwerkraftfeld für verschiedene Partikelgrößen

Tabelle 19: Absetzzeiten der Katalysatorpartikel im Schwerkraftfeld

Partikelgröße dp	0,5µm	1µm	2µm	4µm
zurückgelegte Höhe h in cm	Zeit in h	Zeit in h	Zeit in h	Zeit in h
1,0	37,3	9,3	2,3	0,6
5,0	186,3	46,6	11,6	2,9
10,0	372,5	93,1	23,3	5,8
15,0	558,8	139,7	34,9	8,7
20,0	745,0	186,3	46,6	11,6
25,0	931,3	232,8	58,2	14,6
30,0	1117,5	279,4	69,8	17,5
35,0	1303,8	325,9	81,5	20,4
40,0	1490,0	372,5	93,1	23,3
45,0	1676,3	419,1	104,8	26,2
50,0	1862,5	465,6	116,4	29,1
55,0	2048,8	512,2	128,0	32,0
60,0	2235,0	558,8	139,7	34,9
65,0	2421,3	605,3	151,3	37,8
70,0	2607,5	651,9	163,0	40,7
75,0	2793,8	698,4	174,6	43,7
80,0	2980,0	745,0	186,3	46,6
85,0	3166,3	791,6	197,9	49,5
90,0	3352,5	838,1	209,5	52,4
95,0	3538,8	884,7	221,2	55,3
100,0	3725,0	931,3	232,8	58,2

Tabelle 20: Absetzzeiten der Eisenpartikeln im Schwerkraftfeld

Partikelgröße dp	0,5µm	1µm	2µm	4µm
zurückgelegte Höhe h in cm	Zeit in h	Zeit in h	Zeit in h	Zeit in h
1,0	22,3	5,6	1,4	0,3
5,0	111,3	27,8	7,0	1,7
10,0	222,6	55,6	13,9	3,5
15,0	333,8	83,5	20,9	5,2
20,0	445,1	111,3	27,8	7,0
25,0	556,4	139,1	34,8	8,7
30,0	667,7	166,9	41,7	10,4
35,0	779,0	194,7	48,7	12,2
40,0	890,3	222,6	55,6	13,9
45,0	1001,5	250,4	62,6	15,6
50,0	1112,8	278,2	69,6	17,4
55,0	1224,1	306,0	76,5	19,1
60,0	1335,4	333,8	83,5	20,9
65,0	1446,7	361,7	90,4	22,6
70,0	1557,9	389,5	97,4	24,3
75,0	1669,2	417,3	104,3	26,1
80,0	1780,5	445,1	111,3	27,8
85,0	1891,8	472,9	118,2	29,6
90,0	2003,1	500,8	125,2	31,3
95,0	2114,4	528,6	132,1	33,0
100,0	2225,6	556,4	139,1	34,8

10.3 Absetzzeiten der Partikeln im Zentrifugalfeld

Tabelle 21: Absetzzeiten der Katalysatorpartikeln im Zentrifugalfeld

Partikelgröße dp	0,5µm	1µm	2µm	4µm
zurückgelegter Weg h in cm	Zeit in s	Zeit in s	Zeit in s	Zeit in s
1,0	2,0	0,5	0,1	0,0
5,0	9,5	2,4	0,6	0,1
10,0	17,6	4,4	1,1	0,3
15,0	24,5	6,1	1,5	0,4
20,0	30,7	7,7	1,9	0,5
25,0	36,2	9,0	2,3	0,6
30,0	41,1	10,3	2,6	0,6
35,0	45,7	11,4	2,9	0,7
40,0	49,8	12,5	3,1	0,8
45,0	53,7	13,4	3,4	0,8
50,0	57,3	14,3	3,6	0,9
55,0	60,7	15,2	3,8	0,9
60,0	63,8	16,0	4,0	1,0
65,0	66,8	16,7	4,2	1,0
70,0	69,6	17,4	4,4	1,1
75,0	72,3	18,1	4,5	1,1
80,0	74,9	18,7	4,7	1,2
85,0	77,3	19,3	4,8	1,2
90,0	79,6	19,9	5,0	1,2
95,0	81,8	20,5	5,1	1,3
100,0	84,0	21,0	5,2	1,3

Tabelle 22: Absetzzeiten der Eisenpartikeln im Zentrifugalfeld

Partikelgröße dp	0,5µm	1µm	2µm	4µm
zurückgelegter Weg h in cm	Zeit in s	Zeit in s	Zeit in s	Zeit in s
1,0	1,2	0,3	0,1	0,0
5,0	5,7	1,4	0,4	0,1
10,0	10,5	2,6	0,7	0,2
15,0	14,6	3,7	0,9	0,2
20,0	18,3	4,6	1,1	0,3
25,0	21,6	5,4	1,3	0,3
30,0	24,5	6,1	1,5	0,4
35,0	27,3	6,8	1,7	0,4
40,0	29,8	7,4	1,9	0,5
45,0	32,1	8,0	2,0	0,5
50,0	34,2	8,6	2,1	0,5
55,0	36,2	9,1	2,3	0,6
60,0	38,1	9,5	2,4	0,6
65,0	39,9	10,0	2,5	0,6
70,0	41,6	10,4	2,6	0,6
75,0	43,2	10,8	2,7	0,7
80,0	44,7	11,2	2,8	0,7
85,0	46,1	11,5	2,9	0,7
90,0	47,5	11,9	3,0	0,7
95,0	48,8	12,2	3,1	0,8
100,0	50,1	12,5	3,1	0,8