



ICEBE
IMAGINEERING
NATURE

bioenergy2020+

DIPLOMARBEIT

Gewinnung und Hydrierung von Fischer-Tropsch Wachsen

Ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades
eines Diplom-Ingenieurs
am Institut für Verfahrenstechnik, Umwelttechnik und technische Biowissenschaften

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

eingereicht an der Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften
der Technischen Universität Wien

von
Lukas Lindner



Wien, am

Lukas Lindner

ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass diese Arbeit nach allgemein anerkannten wissenschaftlichen Grundsätzen selbstständig verfasst und ausgeführt wurde. Alle Hilfsmittel, Querverweise und Literaturangaben wurden gewissenhaft benannt und aufgeführt.

Meine Diplomarbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland einer Prüfungsbehörde vorgelegt, noch von einer beurteilt oder begutachtet.

Wien, am

Lukas Lindner

Danksagung

Mein Dank gilt Ass.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Alexander Reichhold, für die Möglichkeit der Durchführung einer Diplomarbeit in seiner Forschungsgruppe, die konstruktive Betreuung und das stets freundliche Arbeitsklima.

Ich möchte mich bei Dipl.-Ing. Hannes Gruber für die fachliche Unterstützung und die Bereitschaft zur Zusammenarbeit im Zuge seiner Dissertation bedanken. Außerdem für die vielen gemeinsamen Fahrten nach Güssing und die Möglichkeit, an dem „Fischer Tropsch to Chemicals“-Projekt in Salzburg bei dem Projektpartner „Hansen & Rosenthal“ mitarbeiten zu dürfen. Bei Dipl.-Ing. Dr.techn Gerald Weber möchte ich mich für die Unterstützung von Seiten der BIOENERGY2020+ bedanken.

Mein Dank gilt meinen Eltern, Freunden, Studienkollegen und meiner Familie. Vielen Dank für eure Unterstützung.

Insbesondere möchte ich mich bei meiner Schwester Astrid bedanken, die als „Freund fürs Leben“ immer zu mir hält.

Danke auch meiner Freundin Petra, die mich immer unterstützt hat und auch meinen verfahrenstechnischen Standpunkt durch kritische Fragen aus chemischer Sicht signifikant erweitert hat.

Kurzfassung

Über den Prozess der Fischer-Tropsch-Synthese wurde bisher viel Forschung in Richtung Gewinnung von Treibstoffen, wie etwa Biodiesel oder Kerosin betrieben. Ferner lässt sich auch ein weiterer Stoff, der bisher als Zwischenprodukt behandelt wurde, gewinnen - Wachs. Der Fokus dieser Arbeit liegt in der Gewinnung und in der Aufreinigung (Hydrierung) von Fischer-Tropsch-Wachsen als Basisstoff für die chemische Industrie. Wachse gelten als vielseitiger Einsatzstoff. Neben Anwendungen in der Kunststoff-, Klebstoff-, Kerzen- oder Kautschukindustrie werden Wachse auch in der Pharmazie, Kosmetik oder auch in der Lebensmittelindustrie verwendet. Paraffinwachse werden traditionell aus Erdöl gewonnen. Eine Alternative dazu sind Fischer-Tropsch-Wachse. Diese können mit einem Synthesegas aus biogenen Quellen gewonnen werden. Daher handelt es sich um BIO-Wachse. Neben der Gewinnung aus biogenen und damit CO₂-neutralen Quellen haben FT-Wachse eine Vielzahl an weiteren Vorteilen, wie beispielsweise die nahezu vollständige Abwesenheit von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Um Wachse in der Pharmazie, Kosmetik und der Lebensmittelindustrie verwenden zu dürfen, müssen gewisse Kriterien erfüllt werden. Diese sind für die Verwendung in der Pharmazie in Europa im Europäischen Arzneibuch und für die Verwendung für Lebensmittel und Arzneimittel in den USA in der Food and Drug Administration festgehalten. Am Forschungsstandort Güssing wurde Rohwachs in einer Laboranlage mittels der Fischer-Tropsch-Synthese gewonnen. Das dafür verwendete Synthesegas wurde vom Biomassekraftwerk Güssing durch Biomassevergasung bereitgestellt. Durch eine thermische Trennung wurde aus dem Rohwachs ein mittelschmelzendes und ein hochschmelzendes Wachs gewonnen. Diese galt es nun in Kooperation mit der Firma „Hansen & Rosenthal Chem-Pharm GmbH“ (kurz „H & R“) in einer Technikumsanlage am Standort Salzbergen (D) aufzureinigen. Dazu wurde das Verfahren der Hydrierung verwendet. Die Erfüllung von entsprechenden Industriestandards wurde angestrebt.

Das mittelschmelzende Wachs wurde nach der Hydrierung auf die Erfüllung des Europäischen Arzneibuches bezüglich „Hartparaffin“ getestet. Im Zuge einer Parametervariation wurden hierfür möglichst ökonomische Hydrierbedingungen gefunden, bei denen die Arzneibuchkriterien immer noch erfüllt werden konnten. Das hochschmelzende Wachs wurde nach der Hydrierung auf die Erfüllung der FDA bezüglich „synthetic paraffin“ getestet. Hierzu wurden über eine Parametervariation möglichst gute Bedingungen gefunden, um das Wachs bestmöglich aufzureinigen. Dafür waren höhere Temperaturen notwendig, bei denen allerdings Crack-Reaktionen festgestellt wurden.

In einem weiteren Projektschritt wurde die Fischer-Tropsch-Anlage im Labormaßstab in Güssing optimiert. Die Anlage wurde einerseits im Hinblick auf eine Vergaserunabhängigkeit auf Flaschengas umgestellt und andererseits mit einer Tailgasrückführung ausgestattet. Dies ist zum einen ein wichtiger Modifikationsschritt in Richtung Industrieanlage, und hat zum anderen den Vorteil der besseren CO-Konversion.

Abstract

Much research has been done on the process of Fischer-Tropsch synthesis production of fuels, such as biodiesel or kerosene. Furthermore, there are substances that have so far been treated as intermediate products, the waxes. This work focuses on the extraction and purification (hydrogenation) of Fischer-Tropsch waxes as raw materials for the chemical industry.

Waxes are considered as multifunctional raw materials. Besides their application in the plastic-, natural rubber-, candles-, or adhesives industries, waxes are also used in the pharmacy and food industry, as well as in cosmetics.

Paraffin-waxes are traditionally extracted from petroleum. The Fischer-Tropsch waxes provide an alternative. They can be obtained with a synthesis gas from biogenic sources. Therefore they are organic waxes. In addition to extraction from biogenic and therefore CO₂ neutral sources, FT waxes have many benefits, such as the absence of polycyclic aromatic hydrocarbons. To use waxes in the pharmacy, cosmetics and the food industry certain criteria must be fulfilled. These criteria are detained in the European Pharmacopoeia or the Food and Drug Administration.

At the research center in Güssing, the waxes were manufactured in a laboratory facility over the Fischer-Tropsch synthesis. The used synthesis gas was provided by the biomass power plant Güssing and resulted from the „Dual-Fluidized-Bed-Process“ (DFB-Process). After thermal separation, two wax cuts were won. The wax cuts were purified in cooperation with the company „Hansen & Rosenthal ChemPharm GmbH“ (short „H&R“) in a pilot plant at Salzbergen (Germany). For this purpose, the method of hydrogenation was used. One of the purified wax cuts was tested concerning the European Pharmacopoeia and the other was tested to meet the FDA requirements.

In a further project step, the laboratory Fischer-Tropsch plant in Güssing was optimized. On the one hand the plant was remodelled to bottled gas and on the other hand equipped with a tailgasrecycling-system. The tailgasrecycling-system was built in to achieve a higher CO conversion. This is an important modification step towards an industrial plant. Moreover, it enables an economic utilisation of the CO.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	Motivation	3
1.2	Ziel der Arbeit	3
2	Theoretische Grundlagen Fischer-Tropsch-Synthese	5
2.1	Fischer-Tropsch-Synthese	5
2.1.1	Einleitung und Grundlagen	5
2.1.2	Synthesegaserzeugung für den Fischer-Tropsch-Prozess	6
2.1.2.1	Steamreforming	6
2.1.2.2	Vergasungstechnik	7
2.1.3	Reaktionsmechanismen	10
2.1.4	Einflussfaktoren auf die FT-Produktzusammensetzung	10
2.1.4.1	Reaktoren	10
2.1.4.2	Katalysator und Reaktionsbedingungen	12
2.1.5	Produktverteilung	13
2.2	Hydrierung	15
2.2.1	Allgemeines	15
2.2.2	Chemischer Hintergrund	15
2.2.3	Hydrierbehandlung von FT-Kraftstoffen	16
2.2.4	Hydrierung von Wachsen	17
3	Literaturrecherche und Wachscharakterisierung	18
3.1	Wachse	18
3.1.1	Einleitung	18
3.1.2	Einteilung	19
3.1.3	Molekulare Struktur	20
3.1.4	Paraffinwachse	20
3.2	Anwendungen von Paraffinwachsen	20
3.2.1	Mittelschmelzende Wachse	21
3.2.2	Hochschmelzende Wachse	21
3.2.3	Vaseline	21
3.2.4	Paraffin in der Chirurgie „The first fillers“	22
3.3	Fischer-Tropsch-Wachse	22
3.3.1	Produktion von Hart- und Weichwachsen	23
3.3.2	Vorteile von Fischer-Tropsch-Wachsen	23
3.4	Anforderung für Anwendung in der Pharmazie und Kosmetik (Industriestandards)	23
3.4.1	Europäisches Arzneibuch: Hartparaffin	23
3.4.1.1	Prüfung auf Identität	24
3.4.1.2	Prüfung auf Reinheit	24

3.4.2	FDA: Synthetic Paraffin	25
4	Material und Methoden	26
4.1	Biomassevergasung in Güssing	26
4.2	Fischer-Tropsch-Anlage in Güssing	28
4.2.1	Vorstellung der Versuchsanlage	28
4.2.2	Beschreibung der Laboranlage	29
4.3	Verwendete Analysen	33
4.3.1	Saybolt-Farbzahl	33
4.3.2	Schwefelsäuretest	34
4.3.3	Erstarrungspunkt	35
4.3.4	Nadelpenetration	36
4.3.5	Siedekurve	37
4.3.5.1	Ölgehalt	37
4.3.6	Verwendete Chemikalien und Messgeräte	38
4.4	Charakterisierung des Einsatzstoffes für die Hydrierung	39
4.4.1	Thermische Auftrennung	39
4.4.2	Wachs A	39
4.4.3	Wachs B	41
4.5	Hydrierung des Fischer-Tropsch Biowaxes	44
4.5.1	Einleitung	44
4.5.2	Feedvorbereitung	44
4.5.3	Beschreibung der Hydrieranlage	45
4.5.3.1	Allgemeines	45
4.5.3.2	Vorratsbehälter und Feedpumpe	46
4.5.3.3	Hydrierreaktor und Katalysator	47
4.5.3.4	Produktauswurf	48
4.5.3.5	Druckregelung	49
4.5.4	Hydrierziel und ökonomische Betriebsweise	49
4.5.5	Versuchsprogramm für Wachs A und Wachs B	50
5	Ergebnisse und Diskussion	52
5.1	Hydrierung der Wachse A und B	52
5.2	Überprüfung der Produktkonstanz mittels Massenbilanz	54
5.2.1	Werte aus der Datenaufzeichnung	54
5.2.2	Manuelle Massenbilanz	54
5.3	Analysen der hydrierten Proben	55
5.3.1	Parametervariation Wachs A	55
5.3.2	Langzeitversuch Wachs A	57
5.3.3	Parametervariation Wachs B	57
5.3.3.1	Temperatureinfluss auf Wachs B	59
5.4	Erreichen von Industriestandards	60
5.4.1	Erfüllung der Anforderungen des Europäischen Arzneibuches	60
5.4.2	Erfüllung der FDA für Wachs B	62

Inhaltsverzeichnis

5.5	Umbau der FT-Anlage zur Effizienzsteigerung	63
5.5.1	Umbau der Anlage	63
6	Zusammenfassung und Ausblick	65
7	Anhang	68

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
ASD	Alarm-Shut-Down
ASF	Anderson-Schulz-Flory
ASTM	American Society for Testing and Materials
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BIOSNG	Bio-Synthetic Natural Gas
BtL	Biomass-to-Liquid
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
CAS	Chemical Abstracts Service
CtL	Coal-to-Liquid
DBTS	Dibutyltrisulfid
DFB	Dual-Fluidized-Bed
ENICS	European Chemical Substance Information System
FT	Fischer-Tropsch
FTR	Fischer-Tropsch-Reaktor
FTS	Fischer-Tropsch-Synthese
GtL	Gas-to-Liquid
HDT	Hydrotreating
H & R	Hansen und Rosenthal (Projektpartner)
HTFT	High-temperature Fischer-Tropsch
KW	Kohlenwasserstoffe
LHSV	Liquid Hourly Space Velocity
LTFT	Low-temperature Fischer-Tropsch
MFC	Mass flow controller
NPZ	Nadelpenetration
OOS	Out Of Scale
ppm	parts per million
RME	Rapsmethylester
RWGSR	Reverse-Water-Gas-Shift-Reaction
SBCR	Slurry Bubble Column Reactor
SSD	Soft-Shut-Down
TG	Tailgas
TGR	Tailgas-Recycling
WGSR	Water-Gas-Shift-Reaction
WtL	Waste-to-Liquid

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
r_p	Kettenwachstumsrate	mol/s
r_t	Kettenabbruchrate	mol/s
V_{Kat}	Volumen Katalysator	ml
\dot{V}_{Wachs}	Volumenstrom Wachs	ml/min
W_n	Massenbezogene Produktverteilung	-
y_n	Molbezogene Produktverteilung	-
α	Kettenwachstumswahrscheinlichkeit	-
ρ_{15}	Dichte von Wachs bei 15°C	kg/m ³
ρ_T	Dichte von Wachs bei Betriebstemperaturen	kg/m ³

1 Einleitung

1.1 Motivation

Klimawandel und Energie stellen seit einigen Jahren einen Kernbereich unserer heutigen Gesellschaft dar. Der Energiebedarf steigt. Die EU hat beschlossen, den Ausstoß der Treibhausgase bis 2020 um 20% und bis 2030 um 40% zu reduzieren. Technische Maßnahmen, um dies zu erreichen, sind die Reduktion des Verbrauches der primären Energie, Reduktion der CO₂-Emissionen von fossilen Energieanlagen und Ausbau der erneuerbaren Energie. Der Anteil der erneuerbaren Energien soll demnach bis 2020 20% am Gesamtenergieverbrauch ausmachen. Zur Zeit stellen erneuerbare Energien allerdings nur einen kleinen Teil der benötigten Energie dar. Die erweiterte Nutzung und Bereitstellung von erneuerbarer Energie ist in der Folge eine zentrale Aufgabe des 21. Jahrhunderts. [1]

Biomasse kann hierzu einen signifikanten Beitrag leisten. In Biomassevergasungsanlagen wird Biomasse unter Sauerstoffausschluss vergast. Mit dabei gewonnenem Produktgas kann nach einer Aufreinigung die sogenannte Fischer-Tropsch-Synthese durchgeführt werden. Dabei werden Kohlenwasserstoffe gewonnen, welche unter anderem zur Produktion von Paraffinen, Olefinen und in Folge von Fischer-Tropsch-Kraftstoffen dienen. Da hier Biomasse als Ausgangsstoff dient, handelt es sich um CO₂-neutrale Bioproducte. Dies ist ein weiterer Schritt in Richtung Unabhängigkeit von Erdöl. Weiters sind Fischer-Tropsch-Produkte im Gegensatz zu erdölbasierten Produkten frei von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Bei längererkettigen Kohlenwasserstoffen wird ab einer C-Zahl von etwa 20 von Wachsen gesprochen. Diese können beispielsweise als Grundmaterial für die Kerzenindustrie verwendet werden. Werden diese Wachse weiter aufgereinigt und fraktioniert, können sie in der Pharmazie unter anderem als Salbengrundlage eingesetzt werden. In dieser Arbeit werden die Gewinnung und die Aufarbeitungsschritte von Fischer-Tropsch-Wachsen bis zur pharmazeutischen Nutzung dargestellt. [2]

1.2 Ziel der Arbeit

Am Technikum in Güssing werden seit Jahren Forschungsarbeiten zur energetischen und thermochemischen Nutzung von holzartiger Biomasse durchgeführt. Im Zuge dieser Forschungsarbeiten soll das durch die Fischer-Tropsch-Synthese gewonnene Wachs in zwei Schritten aufgetrennt und in Kooperation mit der Firma „H&R ChemPharm GmbH“ mittels Hydrierung aufgereinigt werden. Dabei soll in erster Linie eine gute Qualität des Wachses erreicht werden. In zweiter Linie soll bei Erreichen der vorgegebenen Kriterien mittels einer Parametervariation eine möglichst ökonomische Betriebsweise des Hydrierreaktors gefunden werden.

Wachsnchnitt A soll nach der Hydrierung die Kriterien des europäischen Arzneibuches erfüllen und somit beispielsweise als Salbengrundlage verwendet werden können. Wachs-

1 Einleitung

schnitt B soll durch die Hydrierung ebenfalls auf eine möglichst gute Qualität aufgereinigt werden. Um es in Kontakt mit Lebensmitteln verwenden zu können, wird hier die Erfüllung der amerikanischen FDA angestrebt.

Zusätzlich ist die Fischer-Tropsch-Anlage im Labormaßstab, im Hinblick auf die Unabhängigkeit von der Vergasungsanlage, auf Flaschengas umzustellen. Weiters wird die Anlage mit einer Tailgasrückführung ausgestattet. Dies ist zum einen ein wichtiger Modifikationsschritt in Richtung Industrie-Anlage, und hat zum anderen das Ziel, eine möglichst hohe CO-Konversion zu erreichen.

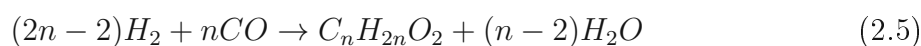
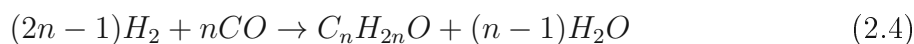
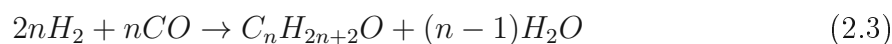
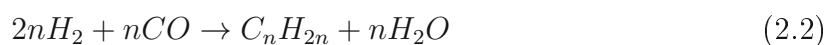
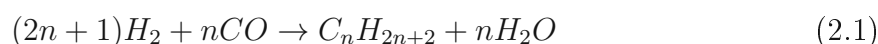
2 Theoretische Grundlagen Fischer-Tropsch-Synthese

2.1 Fischer-Tropsch-Synthese

2.1.1 Einleitung und Grundlagen

Die Fischer-Tropsch-Synthese ist ein 1925 von Franz Fischer und Hans Tropsch entwickeltes Verfahren zur Herstellung von flüssigen und festen aliphatischen Kohlenwasserstoffen. In Gegenwart geeigneter Katalysatoren (z.B.: Co, Fe) wird ein Gasgemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff (Synthesegas) unter Druck und Temperatur zu flüssigen und festen Produkten konvertiert. Das dabei benötigte Synthesegas kann aus verschiedenen Brennstoffen, wie beispielsweise Methan, Kohle, Erdöl oder Biomasse gewonnen werden. Großindustrielle Bedeutung erlangte das Verfahren während des Zweiten Weltkrieges. In Deutschland konnte durch die FT-Synthese ein Teil des Kraftstoffbedarfs abgedeckt werden. [3]

Chemisch gesehen lässt sich die Fischer-Tropsch-Synthese in folgenden stöchiometrischen Reaktionsgleichungen anschreiben [4]:



In diesen Reaktionen stellen die ersten beiden Gleichungen (2.1 und 2.2) die Bildung von Alkanen (Paraffine) bzw. Alkenen (Olefine) dar. Die folgenden drei Gleichungen (2.3 - 2.5) repräsentieren die Bildung von Sauerstoffverbindungen. Im Detail veranschaulicht Gleichung 2.3 die Bildung von Alkoholen und Ethern, Gleichung 2.4 die Bildung von Aldehyden und Ketonen, und Gleichung 2.5 die Bildung von Carbonsäuren und Estern. [4]

2.1.2 Synthesegaserzeugung für den Fischer-Tropsch-Prozess

Das für den FT-Prozess benötigte Synthesegas kann durch unterschiedliche Prozesse aus verschiedenen Kohlenstoffquellen gewonnen werden. Ausgehend von der Kohlenstoffquelle unterscheidet man unterschiedliche Verfahren zur Kohlenwasserstoffsynthese mittels FT [5]:

- GtL: Gas to Liquid
- CtL: Coal to Liquid
- BtL: Biomass to Liquid
- WtL: Waste to Liquid

Generell besteht Synthesegas aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Prozesstechnisch können Methan, Kohlendioxid, Stickstoff, Wasserdampf, niedermolekulare Kohlenwasserstoffverbindungen sowie geringe Mengen anderer Gase enthalten sein. Für die Produktion von n-Alkanen bzw. Wachsen, ist es jedoch wichtig, ein $H_2:CO$ -Verhältnis von 2:1 zu erreichen. Die Zusammensetzung des Synthesegases hängt von der Synthesegaserzeugung ab. Hier wird zwischen Reformierung und Vergasung unterschieden. Vor allem die Vergasung spielt bei der Produktion von Bio-Wachsen und- Treibstoffen eine große Rolle. In Folge werden beide Prozesse kurz beschrieben. [5]

2.1.2.1 Steamreforming

Unter Steamreforming oder Dampf-Reformierung versteht man das Verfahren, bei dem aus Erdgas (Methan) Kohlenmonoxid und Wasserstoff gewonnen werden. Die Reaktionsgleichung ist in Gleichung 2.6 dargestellt. [6]



Die Kombination aus Steamreforming und nachfolgender FT-Synthese wird als GtL Verfahren bezeichnet. Generell können für Steamreforming auch Einsatzstoffe wie Leichtbenzin oder Methanol verwendet werden. Dabei wird heißer Wasserdampf mit dem zu reformierenden Gas (oder verdampfte Flüssigkeit) unter Verwendung eines Katalysators (Co, Ni auf Keramikbasis) bei Temperaturen von etwa 800-900°C und unter Drücken von etwa 20-30 bar umgesetzt [5]. Die dabei benötigte Prozesswärme erfolgt entweder durch eine allotherme Prozessführung (Wärmezufuhr von außen) oder durch eine Teilverbrennung des Einsatzstoffes. Weitere Möglichkeiten des GtL Verfahrens sind die partielle Oxidation, bei der das Erdgas unter Zugabe von Sauerstoff partiell oxidiert wird (siehe Gleichung 2.7), oder autotherme Reformierung, bei der eine Kombination aus Steamreforming und partieller Oxidation genutzt wird. [6]



2.1.2.2 Vergasungstechnik

Bei der Vergasung werden vorwiegend feste aber auch flüssige Kohlenstoffquellen in Synthesegas umgewandelt (CtL, BtL, WtL). Dabei handelt es sich um eine thermochemische Umwandlung, bei der unter Zufuhr von Wärme eine pyrolytische Zersetzung des Ausgangsmaterials stattfindet. Dabei werden die Teilprozesse Aufheizung, Trocknung, pyrolytische Zersetzung, Oxidation und Reduktion durchlaufen. Ziel ist die Umwandlung der Kohlenstoffquelle in ein Produktgas. Dieses kann nach einer Gasaufbereitung für Synthesen oder auch als Treibstoff (z.B.: Gasmotor) verwendet werden. [7]

Die Synthesegaserzeugung wird grundsätzlich nach folgenden Kriterien eingeteilt:

- Art des Vergasers (Festbett,- Wirbelschicht,- Flugstromvergaser)
- Art der Wärmebereitstellung (allotherm oder autotherm)
- Art des Vergasungsmediums (Luft, Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlendioxid)
- Druckverhältnisse im Reaktor (atmosphärischer Druck oder Überdruck)

Ein Überblick über Vergasungsmedien und Prozessführung ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

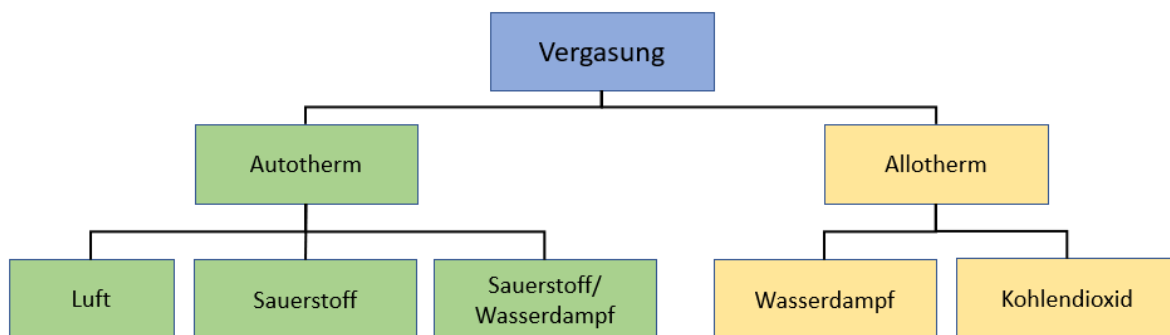
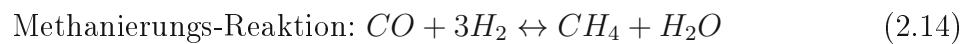
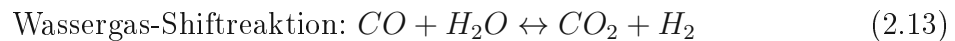
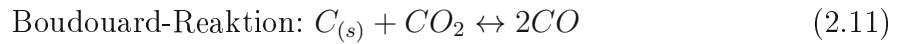
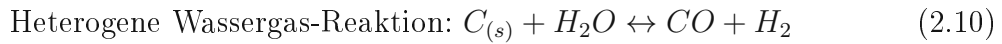
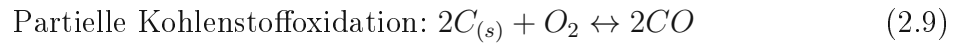
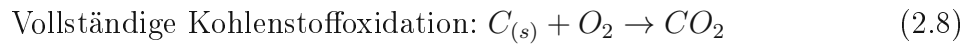


Abbildung 2.1: Prozessführung und Vergasungsmedien [8]

Bei der Vergasung treten unterschiedliche Reaktionen auf. Bezogen auf die Umwandlung der Stoffe wird zwischen heterogenen (Gleichung 2.12 bis 2.16) und homogenen (Gleichung 2.17, 2.18) Reaktionen unterschieden [7]:



Ein Überblick über industriell verwendete Vergaser ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Hierbei wird zwischen Festbettvergasern (a), Wirbelschichtvergasern (b,c) und Flugstromvergasern (d) unterschieden. Diese unterscheiden sich, neben dem unterschiedlichen fluid-dynamischen Verhalten, vor allem durch die Größe bzw. die Leistung (Festbett: bis zu 10 MW, Flugstrom bis zu 500 MW). [9]

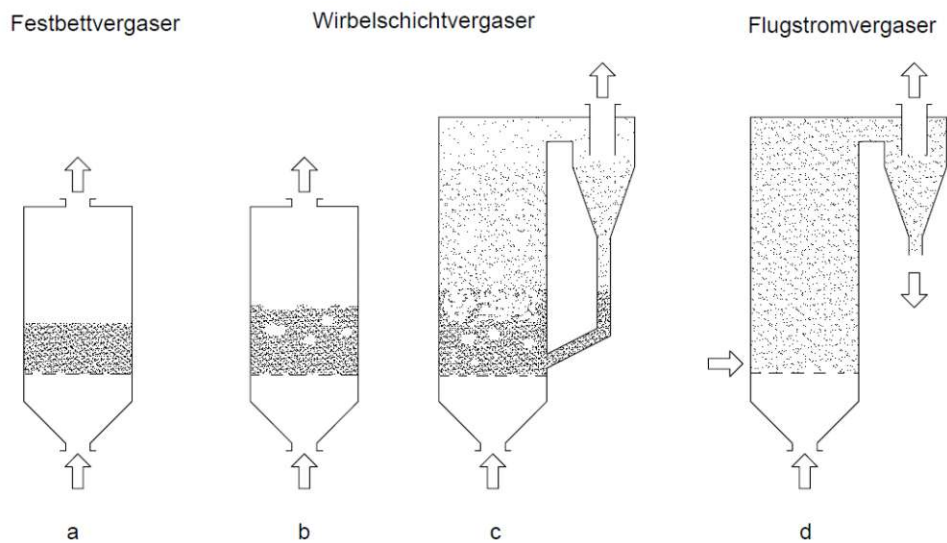


Abbildung 2.2: Industriell verwendete Vergasertypen [8]

In Folge werden die unterschiedlichen Vergasertypen kurz beschrieben. Bei einem Festbettvergaser (Abbildung 2.2 (a)) wird die zu vergasende Kohlenstoffquelle nicht durch die Gasströmung bewegt (große Partikel, geringe Strömungsgeschwindigkeiten). Die Kohlenstoffquelle wandert dabei in Folge der Schwerkraft durch den Reaktor. Verbrannte/Vergaste Partikel werden nach unten ausgetragen.

Bei einem Wirbelschichtvergaser (Abbildung 2.2 (b,c)) ist die Strömungsgeschwindigkeit des Gases so hoch, dass die Rohstoffpartikel im Reaktor bewegt werden. Dies hat eine ausgeprägte Durchmischung zur Folge, was wiederum für eine sehr konstante Temperatur im Reaktionsraum sorgt. Um eine gute Verwirbelung zu gewährleisten, ist es notwendig, ein Bettmaterial (z.B.: Quarzsand, Olivin, Kalk) einzusetzen. Bleibt das Bettmaterial aufgrund der eingestellten Gasgeschwindigkeit im Reaktor, wird von einer stationären Wirbelschicht gesprochen. Wird es durch den pneumatischen Transport aus dem Reaktor gewirbelt, so wird von einer zirkulierenden Wirbelschicht gesprochen. Das Bettmaterial wird hierbei über einen Partikelabscheider (Zyklon) zurückgeführt.

Bei einem Flugstromvergaser (Abbildung 2.2(d)) werden die Brennstoffpartikel durch pneumatischen Transport direkt weiter transportiert. Der Brennstoff muss hierbei entsprechend fein gemahlen werden. Dies ist einerseits für den pneumatischen Transport notwendig und andererseits wird so eine möglichst kurze Reaktionszeit erreicht. Zusätzliches Bettmaterial, wie bei einer Wirbelschicht, ist hierbei nicht notwendig. [7]

Die Produktgaszusammensetzung des aus einem Vergaser gewonnenen Synthesegases ist demnach von verschiedenen Faktoren abhängig [7]:

- Art und Form der Kohlenstoffquelle
- Art und Menge des Vergasungsmittels
- Art des Vergasers
- Vergasertemperatur
- Verwendung eines Katalysators
- Druckverhältnisse

Um aus dem Produktgas über die Fischer-Tropsch-Synthese Treibstoffe und Wachse zu gewinnen, muss das Gas noch eine Gasreinigung durchlaufen. Vor allem Katalysatorgifte (Schwermetalle, Schwefel, Schwefelverbindungen, etc...) müssen auf ein Minimum reduziert werden. [7]

2.1.3 Reaktionsmechanismen

Der komplexe Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese ist bis heute nicht vollständig geklärt. Zur Beschreibung der Reaktionsprodukte werden unterschiedliche Modelle herangezogen. Jedoch bestehen sie im Wesentlichen, angelehnt an eine Polymerisationsreaktion aus folgenden Schritten [10, 11]:

- Initiierung: Start des Wachstums der Kohlenwasserstoffkette
- Wachstum: Weiteres Wachstum der Kohlenwasserstoffkette
- Abbruch: Abbruch des Kettenwachstumes

Unterschiedliche Theorien beinhalten zusätzlich Schritte der Adsorption des Reaktanden, die Desorption des Produktes sowie die Readsorption. Diese werden beispielsweise von Van Laan beschrieben. [12]

In der Literatur wird der Reaktionsmechanismus generell nach drei Modellen beschrieben: Oberflächen Carbid-Mechanismus, Enol-Mechanismus und dem CO-Insertions-Mechanismus. Unterschiede in den verschiedenen Theorien finden sich hauptsächlich in der Monomerbildung und der Kettenwachstumsart [13]. Detaillierte Aufklärung über den genauen Mechanismus sind in der Literatur [10, 12, 14] zu finden.

2.1.4 Einflussfaktoren auf die FT-Produktzusammensetzung

Die Zusammensetzung der FT-Produkte wird von unterschiedlichen Faktoren beeinflusst. Maßgeblich beteiligt an der Produktzusammensetzung sind unterschiedliche Reaktoren, unterschiedliche Katalysatoren und die für den FT-Prozess eingestellten Reaktionsbedingungen. Bei den Reaktionsbedingungen wird nach der Temperatur in LTFT (Low Temperature Fischer Tropsch) und HTFT (High Temperature Fischer Tropsch) unterschieden. Auch Abweichungen vom stöchiometrischen Verhältnis von $H_2:CO$ beeinflussen die Synthese und die daraus resultierenden Produkte. [15]

2.1.4.1 Reaktoren

In Abbildung 2.3 sind vier der gängigsten Industriereaktoren der FT-Synthese dargestellt. Diese lassen sich in drei Wirkprinzipien einteilen: Festbett, Blasensäulen und Wirbelschicht. Bei der Wirbelschicht wird zusätzlich zwischen einem stationären und einem zirkulierenden Bett unterschieden [4]. Neben diesen drei Wirkprinzipien, die hauptsächlich industrielle Anwendungen finden, gibt es noch „Mikrochannel“-Reaktoren. Bei diesen strömt das Synthesegas über den an der Reaktorwand fixierten Katalysator. Um eine möglichst große reaktive Oberfläche zu erhalten, werden hierbei viele Reaktoren mit einem Durchmesser kleiner einem Millimeter parallel geschaltet. Diese kommen aufgrund ihrer Bauweise industriell nicht oder nur selten zum Einsatz. [16]

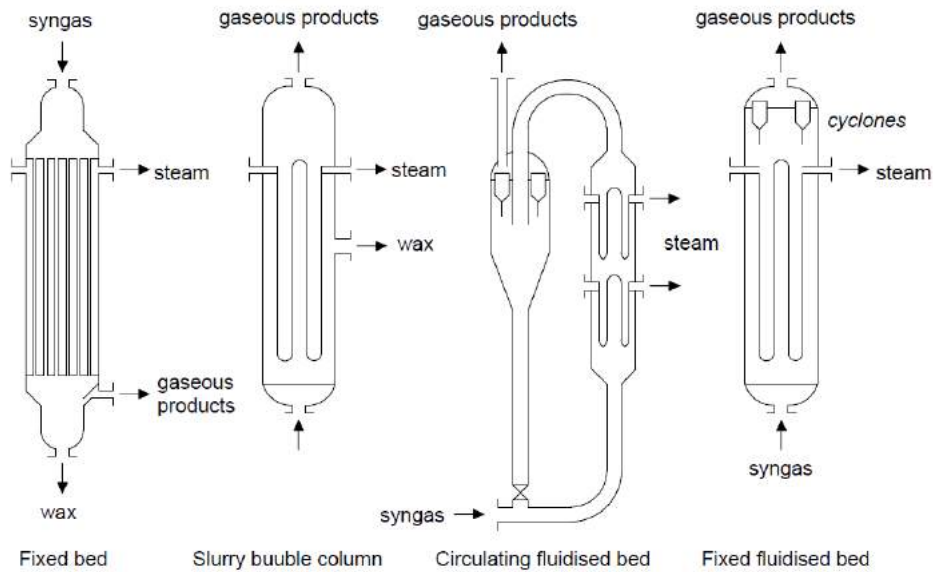


Abbildung 2.3: Industriell verwendete Reaktortypen [4]

Neben der Bauform unterscheiden sich die Reaktortypen hauptsächlich durch unterschiedliche Betriebsbedingungen. Daraus resultiert ein unterschiedliches Temperaturprofil sowie eine unterschiedliche Einbindung des Katalysators. In Folge wird ein kurzer Überblick über die drei wichtigsten Reaktortypen gegeben.

Bei einem Festbettreaktor ist das Katalysatormaterial als Festbett fixiert. Das Synthesegas umströmt den Katalysator. Je nach Katalysatorschüttung kann es zu einem erheblichen Druckverlust kommen. Außerdem kann es leicht zur Bildung von Hotspots durch die schlechte Wärmeabfuhr im Festbettreaktor kommen. Die Wärmeabfuhr der Exothermie der Reaktion erfolgt über im Festbett verbaute Kühlschleifen. Festbettreaktoren werden vorwiegend in der LTFT mit dem Ziel der Gewinnung höhermolekularer Kohlenwasserstoffe verwendet. [17]

Wie in Abbildung 2.3 zu sehen ist, kann bei Wirbelschichtreaktoren zwischen einer stationären und einer zirkulierenden Wirbelschicht unterschieden werden. Bei der stationären Wirbelschicht bleibt das Katalysatormaterial im Reaktor, während es bei der zirkulierenden Wirbelschicht durch pneumatischen Transport aus dem Reaktorraum ausgetragen wird. Durch den Austrag des Katalysatormaterials wird die Wärme abgegeben. Bei der stationären Wirbelschicht erfolgt der Wärmeabtransport über Einbauten, die mit einem Kühlmedium beschickt werden. Die stationäre Wirbelschicht hat gegenüber der zirkulierenden den Vorteil geringerer Bau- und Betriebskosten.

Generell zeichnen sich Wirbelschichten durch eine sehr gute Wärmeübertragung aus. Damit ist es möglich, sehr konstante Temperaturen über das gesamte Reaktorvolumen zu erhalten. Weitere Vorteile sind der geringe Druckverlust sowie ein hoher Gas-Feststoffkontakt und die Möglichkeit sehr großer Produktionskapazität.

Bei einem Blasensäulensuspensionsreaktor (Slurry-bed-reactor), bilden die drei Phasen (Katalysator, flüssiges Wachs und Synthesegas) eine Suspension. Die aufsteigenden Gasblasen sorgen dabei für eine sehr gute Durchmischung, und in der Folge für einen sehr

guten Phasenkontakt. Neben einem niedrigen Druckverlust zeichnet sich der Reaktor vor allem durch eine sehr gute Wärmeleitung im Reaktionsraum, sowie einer sehr guten Einstellung der Temperatur aus. [18]

2.1.4.2 Katalysator und Reaktionsbedingungen

Die Wahl eines geeigneten Katalysators für die FT-Synthese ist ein essentieller Schritt. Er senkt nicht nur die Aktivierungsenergie, sondern beeinflusst auch maßgeblich die Produktzusammensetzung. Als Katalysator für die Fischer-Tropsch-Synthese kommen Metalle mit einer hohen Selektivität zu höheren Kohlenwasserstoffen (FT-Aktivität) zum Einsatz: Nickel, Kobalt, Eisen und Ruthenium. Ruthenium ist der aktivste Katalysator, jedoch kommt er aufgrund seiner Kosten und niedrigen Verfügbarkeit selten zum Einsatz. Nickel ist ebenso sehr aktiv, neigt aber zu einer sehr hohen Methanisierung. Kobalt und Eisen werden daher hauptsächlich in der FT-Technologie genutzt, wobei der Eisenkatalysator eher zu einer Water-Gas-Shift Reaktion (WGS) neigt (siehe Gleichung 2.13). Tabelle 2.1 stellt die Vor- und Nachteile von Kobalt- und Eisenkatalysatoren gegenüber. [19]

Tabelle 2.1: Gegenüberstellung von Eisen- und Kobaltkatalysatoren [4]

Kobalt	Eisen
3-mal so aktiv wie Fe resistenter gegenüber Oxidation mit Wasser neigt wenig zu WGS robuster und regenerierbar weniger empfindlich gegen Abrieb teurer in der Anschaffung	höhere Temperaturen erforderlich weniger resistent gegenüber Oxidation mit Wasser neigt zu WGS wenig robust empfindlicher gegen Abrieb billiger in der Anschaffung

Kobaltkatalysatoren werden vor allem in der LTFT zur Produktion von n-Alkanen (Wachse) verwendet. Eisenkatalysatoren werden hauptsächlich in der HTFT verwendet. Das Produktspektrum verschiebt sich hier in einen niedermolekularen Bereich. Weiters werden in der HTFT mehr Oxygenate und Alkene produziert. [4] Aufgrund der geringeren Kosten (etwa 1000-mal so günstig) wird unter anderem an der Weiterentwicklung von Eisenkatalysatoren für die effektivere Produktion von Wachsen geforscht. [20]

Tabelle 2.2 gibt einen groben Überblick über die Reaktionsprodukte und dafür erforderlichen Bedingungen.

Tabelle 2.2: Einflussfaktoren auf die Produktzusammensetzung [4]

Katalysator	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Produkte
Fe	200-250	10-30	Alkane, Alkene, Sauerstoffverbindungen
	320-340	10-30	Alkane, Alkene, Aromaten, Sauerstoffverbindungen
Co	170-250	5-30	Alkane, vereinzelt Alkene, Sauerstoffverbindungen
Ru	150-250	100-1000	Paraffin-Wax
Ni	170-205	1	Alkane, vereinzelt Alkene

Bei den Reaktionsbedingungen wird zwischen LTFT und HTFT unterschieden. Dabei werden Temperaturen von 200-250°C respektive Temperaturen von 300-350°C eingesetzt. Durch die Kombination von Katalysatoren und Temperaturen kann das Produktspektrum gezielt verändert werden. Generell kann festgehalten werden, dass höhere Temperaturen zu einer Produktverschiebung in den niedersiedenden Bereich führt (erhöhte Methanproduktion). [20]

2.1.5 Produktverteilung

Die Vorhersage und mathematische Beschreibung der Produktverteilung der FT-Synthese ist, vor allem wenn es um die Optimierung der Produktion und das Upgraden von FT-Produkten geht, ein wichtiger Schritt.

Abgeleitet vom Reaktionsmechanismus und von Erfahrungswerten etablierten sich hierbei verschiedene Modelle. Das am häufigsten verwendete Modell ist das Anderson-Schult-Flory (ASF) Modell. Dieses erlaubt die Vorhersage der Produktverteilung unter Verwendung eines einzigen Parameters, nämlich der Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α . [21]

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (2.15)$$

Die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit α ergibt sich wie in Gleichung 2.15 zu sehen ist, aus dem Verhältnis der Kettenwachstumsrate (r_p) zur Summe der Kettenwachstumsrate und der Kettenabbruchrate (r_t). Dieser Ansatz ist ähnlich dem einer Polymerisationsreaktion.

Die molbasierte Produktverteilung (y_n) mit der Kohlenstoffzahl n kann unter der Annahme der Unabhängigkeit von α von der Kettenlänge, sowie einer konstanten Kettenwachstumswahrscheinlichkeit wie folgt beschrieben werden [21]:

$$y_n = (1 - \alpha) * \alpha^{(n-1)} \quad (2.16)$$

Abbildung 2.4 zeigt den ASF-Plot für unterschiedliche α -Werte. Zu sehen ist, dass mit steigender Kettenlänge der Molanteil einer Komponente (am Gesamtprodukt) abnimmt. Höhere α -Werte bedeuten weniger kurze Ketten. In der Folge wird die Kurve, verglichen zu anderen α -Werten, weniger steil. Weiters ist das Modell nur auf die Kettenlänge ausgelegt - unterschiedliche Substanzklassen (Olefine, etc...) werden nicht berücksichtigt. [22]

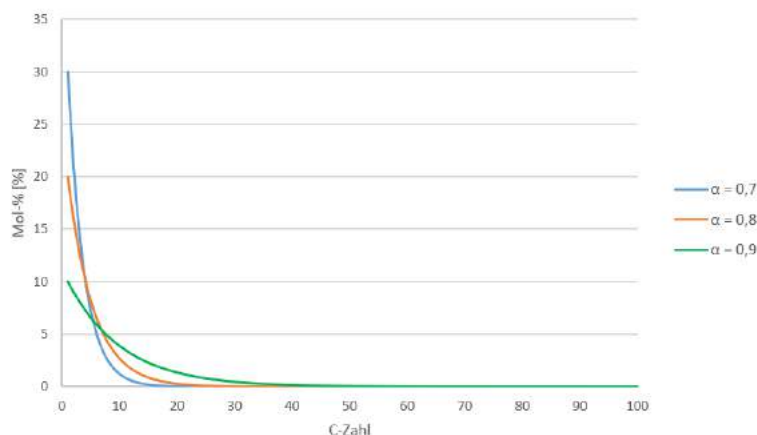


Abbildung 2.4: Mol%-Kohlenstoff-Verteilung für verschiedene α -Werte

Die massenbezogene Produktverteilung (W_n) kann unter gleichen Annahmen wie die molbezogene Produktverteilung mit Gleichung 2.17 beschrieben werden.

$$W_n = ((1 - \alpha)^2 * \alpha^{(n-1)}) * n \quad (2.17)$$

Abbildung 2.5 zeigt den massenbezogenen ASF-Plot für unterschiedliche α -Werte. Diese sind mit Gleichung 2.17 beschrieben. Durch die größer werdende Masse und die länger werdenden Ketten ergibt sich hierbei ein Maximum. Bei höheren α -Werten ist ebenso (vgl. Abbildung 2.4) eine Abflachung der Kurve zu beobachten.

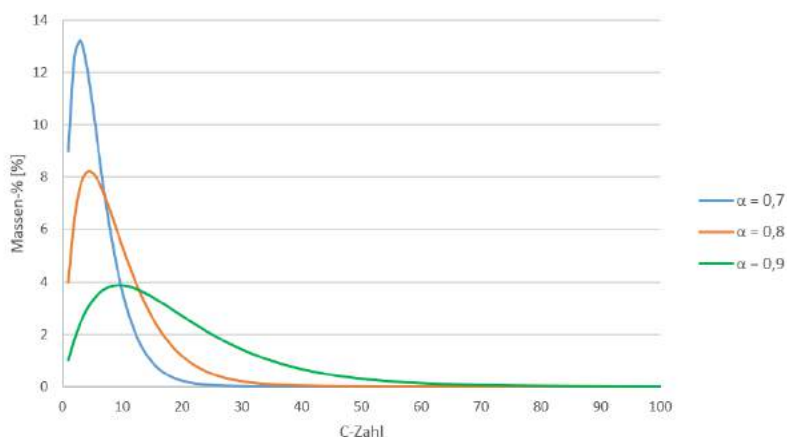


Abbildung 2.5: Massen-Kohlenstoff-Verteilung für verschiedene α -Werte

2.2 Hydrierung

2.2.1 Allgemeines

Die Hydrierung ist ein wichtiges Verfahren, das in erster Linie in der Erdölraffination Anwendung findet. Zum einen wird die Hydrierung zur Vorbehandlung (Schwefelentfernung) und zum anderen zur Nachbehandlung (Aufreinigung, Isomerisierung) verwendet. Ziel ist die Umwandlung oder Abtrennung diverser Begleitstoffe (Schwefel, Nitrate, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Oxygenate), die auch schon in geringer Konzentration die Qualität der zu behandelnden Fraktion negativ beeinflussen können [23].

Chemisch bedeutet Hydrierung die Addition von Wasserstoff an Kohlenstoffverbindungen unter Zuhilfenahme geeigneter Katalysatoren. Hierfür werden vor allem Nickel, Molybdän, Wolfram, Kobalt oder auch Edelmetallkatalysatoren (z.B.: Pt) verwendet. Diese werden in Kombinationen und oft auf Aluminiumoxid eingesetzt [23]. Die Hydrierbehandlung ist speziell bei Wachsen und Weißölen ein essentieller Aufbereitungsschritt. Durch die Hydrierung mit einem geeigneten Katalysator werden Olefine zu Paraffinen abgesättigt. Außerdem werden Alkohole, Oxygenate und Verunreinigungen durch eine Eliminierungsreaktion entfernt.

Die Aufreinigung von Wachsen wurde früher durch das Auswaschen von Verunreinigungen mit heißer Schwefelsäure durchgeführt. Die Schwefelsäure (H_2SO_4) wurde nach Aufnahme der Verunreinigungen verbrannt. Dies führte zur Bildung von Schwefeloxiden und in der Folge zu saurem Regen und Luftverschmutzung. Die Hydrierung ist großtechnisch eine Alternative zum Schwefelsäureverfahren. Die Verwendung von Schwefelsäure wird nur mehr im Labormaßstab zur Analyse von Verunreinigungen in Wachsen verwendet (siehe Kapitel 4.3.2).

2.2.2 Chemischer Hintergrund

Bei der Hydrierung von Alkenen wird Wasserstoff unter der Bildung eines Alkans an die Doppelbindung addiert. Da die H-H Bindung sehr stark ist, ist zur Senkung der Aktivierungsenergie ein Katalysator erforderlich. Abbildung 2.6 zeigt die Hydrierung von 2-Buten zu Butan.

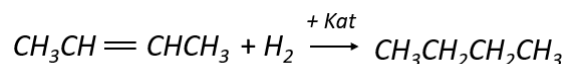


Abbildung 2.6: Hydrierung von 2-Buten zu Butan

Der vollständige Mechanismus von heterogener katalytischer Hydrierung ist bis heute nicht vollständig aufgeklärt. Jedoch wird er im groben in der Literatur laut P.Y.Bruce [24] wie folgt beschrieben. Der Wasserstoff wird an der Katalysatoroberfläche adsorbiert, und das Alken bildet durch die Überlappung seiner p-Orbitale mit den vakanten Orbitalen des Metalls einen Komplex mit dem Metall. Die Auflösung der für die Reaktion erforderlichen Bindungen H-H (Sigma-Bindung) und C-C (Pi-Bindung) finden vollständig an der Oberfläche des Metalls statt. Vorstellen kann man sich das, indem gebildete

Kohlenstoffradikale mit den gebildeten Wasserstoffradikalen reagieren (siehe Abbildung 2.7). [24]

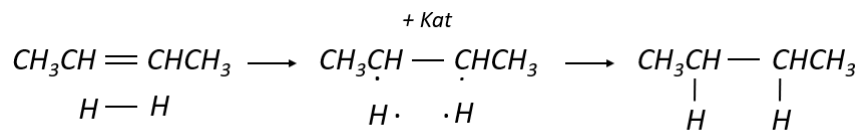


Abbildung 2.7: Vereinfachter Mechanismus der Hydrierung eines Alkens [25]

Alkohole und andere Sauerstoffverbindungen können ebenfalls durch den Prozess der Hydrierung eliminiert werden. Chemisch gesehen erfolgt dies durch eine Dehydratisierung. Unter Abspaltung von Wasser entsteht aus der Sauerstoffverbindung ein Alken (siehe Abbildung 2.8). Dieses kann durch die Addition von Wasserstoff weiter zu einem Alkan abgesättigt werden.

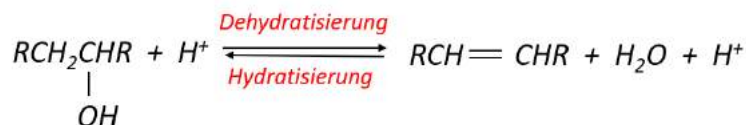


Abbildung 2.8: Dehydratisierung eines Alkohols [26]

Die Dehydratisierung läuft über einen E1-Mechanismus ab. Dabei wird der Alkohol protoniert und Wasser unter Bildung eines Carbokations abgestoßen. Wasser (die in dieser Reaktion stärkste vorkommende Base) abstrahiert ein Proton unter der Bildung eines Alkens. Der genaue Mechanismus wird in der Literatur beispielsweise von P.Y. Pruce [26] oder von A. Wollrab [27] beschrieben.

2.2.3 Hydrierbehandlung von FT-Kraftstoffen

Die Hydrierbehandlung von FT-Kraftstoffen dient dazu, die Eigenschaften der Biotreibstoffe einzustellen. Insbesondere die Hydrierung von FT-Diesel kann das Kälteverhalten positiv beeinflussen. Dies geschieht durch Hydroisomerisierung und Hydrocracking. Durch Hydrocracking von Wachsfractionen kann im speziellen der Anteil an der Flüssigfraktion signifikant gesteigert werden. Bei der Hydroisomerisation werden n-Alkane in verzweigte i-Alkane konvertiert und beim Hydrocracking werden langkettige n-Alkane in kürzere n-Alkane gespalten und somit in niedersiedene Komponenten umgewandelt. [28]

2.2.4 Hydrierung von Wachsen

Die Wachs hydrierung hat vor allem das Ziel, Doppelbindungen abzusättigen und Verunreinigungen sowie Oxygenate zu entfernen. Diese haben vor allem auf die Beständigkeit und Reaktionsträgheit einen negativen Einfluss. Da bei der Hydrierung von Wachsen die Gewinnung von langkettigen n-Alkanen im Vordergrund steht, sollten Hydrocracking und Hydroisomerisierungsreaktionen vermieden werden. Großtechnisch werden Nickel-Molybdän oder Kobalt-Molybdän auf Aluminiumoxidbasis verwendet. [4]

Wenn ein hohes Maß an Reinheit benötigt wird, wie es beispielsweise bei Lebensmittelkontakt erforderlich ist, werden Nickel-Molybdän oder Nickel-Wolfram Katalysatoren auf Aluminiumoxid bevorzugt. Eine weitere Möglichkeit der Aufreinigung ist eine zwei-stufige Hydrierung, bei der reduzierte Nickel-Metall-Katalysatoren unter sehr hohem Druck eingesetzt werden. Die Hydrierbehandlung von Wachs kann mit nicht-sulfidierter Base, mittels Edelmetall oder mit sulfidiertem Grundmetall durchgeführt werden. [29]

In einer Studie von Bolder [29] wurde Wachs mit dem Ziel der Erreichung einer Saybolt-Zahl (siehe Kapitel 4.3.1) von größer 24 hydriert. Hydriert wurden dabei eine mittelschmelzende Wachsfraktion (Erstarrungspunkt zw. 55-60°C) und eine hochschmelzende Wachsfraktion (Erstarrungspunkt zw. 94-99°C). Das Wachs wurde mit einem für diese Anwendungen üblichen NiMo auf Al₂O₃, bei einer Temperatur von 255-300°C, einem Druck von 30 bis 60 bar und einer LHSV (siehe Kapitel 5.1) von 0,5-2,0 h⁻¹ hydriert. Weiters wurde das Wasserstoff zu Wachs Verhältnis von 100 - 600 (Volumenverhältnis) variiert. In dieser Studie wurden die besten Ergebnisse bei einem Druck von 60 bar und einem Wasserstoff zu Wachs Verhältnis von 600 erzielt. Saybolt-Zahlen von größer 24 konnten erreicht werden. Des Weiteren wurde festgestellt, dass dunkleres Wachs eine um etwa 40°C höhere Hydriertemperatur benötigte als weniger gefärbtes Wachs. Bei den genannten Bedingungen konnte nur ein minimales Hydroisomerisieren und Hydrocracken festgestellt werden. [4]

3 Literaturrecherche und Wachsscharakterisierung

3.1 Wachse

3.1.1 Einleitung

Wachse gehören zu den ältesten Arbeitsmaterialien der Menschheit. Ihr Wert, vor allem als vielseitiges Konstruktionsmaterial, wurde schon sehr früh erkannt. In der Antike wurde es unter anderem für Modellbildung, als Farbzusatz und Oberflächenschutz verwendet.

Bis zum 18. Jahrhundert wusste man nicht viel über die chemische Zusammensetzung von Wachs. Erst mit der Industriellen Revolution hatte Wachs mit der Recherche über Seifen, Ölen und Fetten als wichtiges Rohmaterial seinen Durchbruch.

Fossiles Wachs wurde zur Gewinnung von Ceresin abgebaut und raffiniert und Paraffin-Wachse wurden aus Roh-Petroleum gewonnen. 1935 wurde durch den Fischer-Tropsch-Prozess das erste vollsynthetische Wachs gewonnen.

Chemisch gesehen sind Wachse hochmolekulare Ester [24]. Dies wird aber in der Regel nur im Bienenwachs so vorgefunden. Wachse bestehen im Allgemeinen nicht aus einer einzigen chemischen Komponente, sondern sind ein Gemisch aus einer Vielzahl chemischer Verbindungen, funktioneller Gruppen und unterschiedlicher Kettenverzweigungen. Die für diese Arbeit in der Folge verwendete Definition und Klassifizierung bezieht sich auf die Ulmanns Enzyklopädie. Darin wird Wachs über die Definition der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaften als Konsistenzbegriff wie folgt definiert [30]:

- Schmelzpunkt $> 40^{\circ}\text{C}$
- Schmelzviskosität darf nicht größer als $10000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei 10°C über dem Schmelzpunkt sein
- Wachse sind unter leichtem Druck polierbar und die Konsistenz hängt stark von der Temperatur ab. Bei 20°C sollen Wachse knetbar, hart oder spröde sein
- Wachse sind transparent bis opak
- Über 40°C sollten Wachse schmelzen, ohne sich zu zersetzen
- Die Viskosität sollte über dem Schmelzpunkt eine starke negative Temperaturabhängigkeit haben
- Wachse sollten zwischen 50°C und 90°C schmelzen (bei Ausnahmen $>200^{\circ}\text{C}$)
- Wachse brennen generell mit rußender Flamme
- Wachse formen Pasten oder gelartige Stoffe und sind schlechte elektrische Leiter

3.1.2 Einteilung

Wachse können nach verschiedenen Kriterien eingeteilt werden. In der Literatur werden sie unter anderem nach ihrer Herkunft, nach ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften oder nach Produktklassen (Roh-Wachs, Hartwachs, Softwachs) eingeteilt. In Abbildung 3.1 ist eine Unterteilung nach ihrer Herkunft dargestellt.

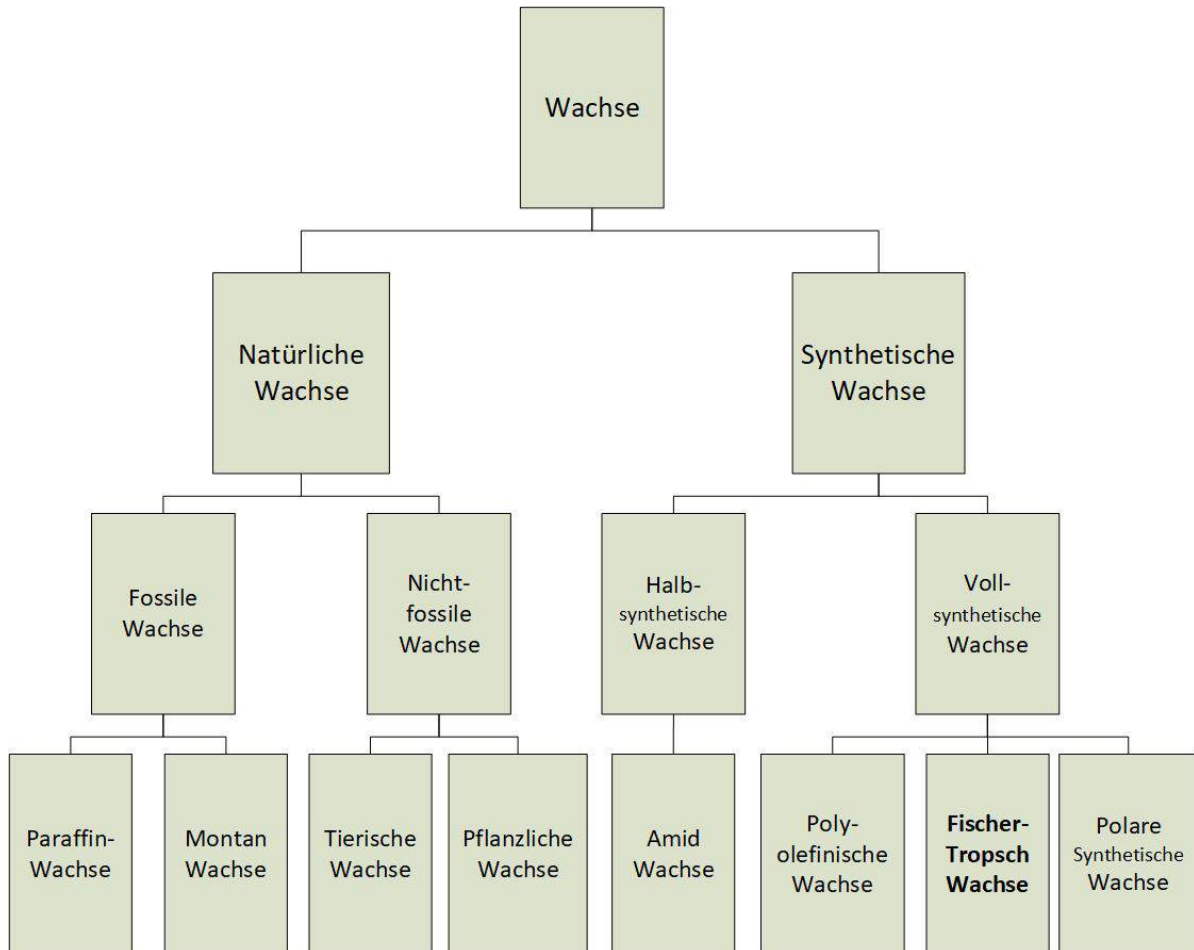


Abbildung 3.1: Einteilung von Wachsen nach ihrer Herkunft [30]

In Abbildung 3.1 werden Wachse nach ihrer Herkunft in zwei Hauptgruppen eingeteilt: natürliche und synthetische Wachse. Natürliche Wachse sind in der Natur vorkommende Wachse. Sie werden weiters in fossile (Paraffinwachse aus Erdöl) und nicht-fossile Wachse (tierische und pflanzliche Wachse) unterschieden. Bei den synthetischen Wachsen wird zwischen halbsynthetischen und vollsynthetischen Wachsen unterschieden. Bei den halbsynthetischen Wachsen werden natürliche Wachse chemisch modifiziert (Veresterung und Amidierung). [30]

3.1.3 Molekulare Struktur

Wachse können auch nach ihrer molekularen Struktur unterteilt werden. Dabei wird zwischen mikro- und makrokristallines Wachs unterschieden. Ein makrokristallines Wachs besteht vorwiegend aus n-Paraffinen und geringen Konzentrationen an i-Paraffinen, welche sich gut linear anordnen können. Mikrokristalline Wachse bestehen neben n-Paraffinen vorwiegend aus i-Paraffinen und naphthenischen (nicht-aromatische, ringförmige Kohlenwasserstoffe) Verbindungen. Daher ergibt sich ein hoher Verzweigungsgrad. Der hohe Verzweigungsgrad limitiert somit die Kristallisation. [30]

3.1.4 Paraffinwachse

Paraffinwachse bestehen aus geradkettigen und verzweigten Alkanen unterschiedlicher molekularer Masse, mikro- oder makrokristalliner Struktur. Dabei ist zu beachten, dass Paraffinwachse nicht zwangsläufig aus der Erdölproduktion kommen müssen. Hierbei ist die physikalisch-chemische Eigenschaft (Alkan-Wachse) ausschlaggebend (Paraffin = Alkan). Im Englischen ist die Definition nach Herkunft und chemischer Zusammensetzung eindeutig: „Petroleum Waxes“ und „Paraffin Waxes“. Bei Paraffinwachsen oder Kohlenwasserstoffwachsen handelt es sich per Definition um einen Stoff mit der CAS (Chemical Abstract Service) Nr. 8002-74-2. Paraffinwachse haben einen Schmelzpunkt zwischen 50 und 65°C, und werden als geruchloser, weißer bis gelber, wachsartiger Stoff beschrieben. Ferner sind sie unter normalen Bedingungen sehr unreaktiv, unlöslich in Wasser und Ethanol (96%), wenig löslich in aliphatischen Alkoholen und Ethern und gut löslich in Ketonen, Chlorkohlenwasserstoffen (Dichlormethan) oder höheren Aromaten. Hierbei nimmt die Löslichkeit mit steigender molekularer Masse (höherer Schmelzpunkt) ab. Nach dem Schmelzpunkt wird in Hart- und Softparaffin unterschieden. [31]

3.2 Anwendungen von Paraffinwachsen

Wachse finden in einer Vielzahl von Produkten Anwendung. Beispielsweise als Ozon-schutzwachs in Kautschukprodukten (Reifenindustrie), in der Sprengstoffindustrie, als Kerzenbrennmasse, als Externa (Salbengrundlage), in der Kosmetik, als Additiv für Schmelzklebstoffe, Bitumen oder PVC oder auch als Poliermittel. In der Lebensmittelindustrie werden Wachse in Beschichtungen und Verpackungen und als technischer Hilfsstoff (Rieselhilfe) eingesetzt. In der Pharmazie werden sie beispielsweise als Salbengrundlage oder als Überzugsmittel für Tabletten verwendet. Für Anwendungen in der Pharmazie und für den Kontakt mit Lebensmitteln müssen in Europa die Anforderungen des Europäischen Arzneibuches und in Amerika die Anforderungen der FDA (Food and Drug Administration) erfüllt werden. Um diese Auflagen zu erfüllen, muss das Wachs entsprechend aufgereinigt (hydriert) werden. [31]

3.2.1 Mittelschmelzende Wachse

In der Pharmazie und Kosmetik wird mittelschmelzendes Wachs vor allem als Grundlage für Salben und Cremes verwendet. In der Kosmetik kommt Wachs ebenfalls in der Haarentfernung zum Einsatz (Waxing). Weiters wird Paraffin auch im Therapiebereich eingesetzt. Durch die hohe Schmelzwärme eignet sich ein Paraffinbad zur thermischen Behandlung von Gelenkentzündungen. In der Chirurgie werden Bindfäden und chirurgische Nähfäden mit Wachs imprägniert. Weiters findet es Anwendung in der Papierindustrie, beispielsweise zum Imprägnieren von Einwickelpapieren, als Isoliermaterial von Kabel und Drähten sowie in der Gummiindustrie als Weichmacher. [31]

Mikrokristallines Wachs wird in der Lebensmittelindustrie als Trenn- und Überzugsmittel unter der europäischen Zulassungsnummer E 905 verwendet. Es wird auch zur Oberflächenbehandlung von diversen Früchten, wie beispielsweise Melonen, Papayas, Mangos oder Avokados verwendet. [32]

3.2.2 Hochschmelzende Wachse

Hochschmelzendes Wachs kommt vor allem in Spezialanwendungen, die einen sehr hohen Schmelzpunkt verlangen, zum Einsatz. In der Bitumenindustrie wird Wachs als Additiv verwendet. Durch die temperatursenkende Wirkung ist es möglich, den Asphalt bei niedrigeren Temperaturen zu mischen und zu verwenden. In Schmelzklebstoffen wird Wachs als Stabilisator und zur Viskositätsregulierung verwendet. Weiters wird hier Wachs wegen der schnellen Aushärtungsgeschwindigkeit und der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln verwendet. [33]

Weiters werden Wachse in der Kunststoffindustrie als Additiv und Füllstoff verwendet. Es kommt unter anderem als Dispergiermittel in der PVC-Produktion zum Einsatz. [34]

3.2.3 Vaseline

Natürliche oder künstlich hergestellte Vaseline ist (laut dem Handbuch für Laboratorium [3]) ein Gemisch aus flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen des Erdöls mit einem Schmelzpunkt zwischen 35 und 60°C, mit einer weich bis salbenartigen Konsistenz. Laut dem Lehrbuch „Chemie für Pharmazeuten und Biowissenschaftler“ von Latscha und Klein [35] liegt der Hauptbestandteil bei $C_{22}H_{46}$ - $C_{23}H_{48}$ (Dokosan-Tricosan). Sie wurde bereits im 19. Jahrhundert in der Dermatologie eingeführt und hat aufgrund ihrer chemischen Indifferenz und der guten Verträglichkeit mit Arzneistoffen als eine der wichtigsten Salbengrundlagen große Bedeutung erlangt. Da die Bezeichnung Vaseline in den USA als Handelsbezeichnung geschützt ist, wird es dort auch oft als pharmazeutisches Petrolatum oder „Petroleum Jelly“ bezeichnet. Vaseline hat die CAS (Chemical Abstracts Service) Nummer 8009-03-8, sowie die ENICS (European Chemical Substance Information System) Nummer 232-315-6. Reine Naturvaseline ist laut dem Handbuch für Laboratorium [3] homogen, in dünnen Schichten durchscheinend, salbenartig, von eigentümlichen Geruch und je nach Farbe von bläulicher oder grünlicher Fluoreszenz, soll amorphe (mikrokristalline) Struktur haben und keine körnigen oder grobkristallinen

Anteile enthalten. Pharmazeutische Vaseline wird nach der Farbe in amber (rötlichgelb), „cream white“ (hellgelb), „lily white“ (gelbweiß), „white“ (weiß mit grünlichem Stich) und „snow white“ (schneeweiß) eingeteilt. Außerdem kann Vaseline bezüglich der Menge an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen unterschieden werden. Diese ist im Allgemeinen bei weißer Vaseline geringer als bei gelber Vaseline. Die Grenzen hierfür liegen im ppm Bereich, wobei nach dem Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) ein Anteil ab 50 ppm als krebserzeugend eingestuft wird [36]. Sie wird ferner in der Pharmazie und Kosmetik als Bestandteil für Salben und Pasten und als Cremegrundlage verwendet sowie etwa zur Herstellung von Pomaden, Schminkutensilien, als Hautschutzsalbe oder zur Nagelpflege. Auch in der Industrie findet Vaseline eine Vielzahl von Anwendungen, wie beispielsweise als Schmierstoff für kaltgehende Lager, zur Konservierung von Metallteilen, Maschinen oder Waffen sowie zum Behandeln von Leder oder Textilien. Naturvaseline wird aus dem Rückstand bei der Entparaffinierung von verbleibenden schweren Destillaten sowie aus Destillatrückständen paraffinbasierter Öle hergestellt. [3]

3.2.4 Paraffin in der Chirurgie „The first fillers“

Robert Gersuny, ein Wiener Chirurg, injizierte erstmals Paraffin in einen menschlichen Körper. Er gilt als Erfinder der Paraffineinspritzungen, mit denen er „subkutane Prothesen“ erzeugte und somit den Verlust von Gewebestandteilen ersetzte. Paraffin eignete sich besonders gut als „Füller“, da es sich unter Wärmeeinfluss verflüssigt und unter Abkühlung wieder verfestigt. Er beobachtete, dass die eingespritzte Masse inert mit dem menschlichen Körper agierte und an der eininjizierten Stelle blieb, ohne wesentlich vom Körper abgebaut zu werden. Der Erfolg seines Eingriffes, bei dem er einen verlorenen Hoden bei einem seiner Patienten ersetzte, veranlasste ihn, diese Methode bei verschiedenen Erkrankungsformen anzuwenden. Die neue Technik versprach viel und weckte Enthusiasmus. So wurden innerhalb der ersten 20 Jahre des 20. Jahrhunderts mittels Paraffin Gesichtsfalten geglättet, Wangen aufgespritzt und Brustvergrößerungen durchgeführt. Jedoch stellte sich in den nächsten Jahrzehnten heraus, dass die Injektion von Paraffin in vielen Fällen zu Furunkeln und Glaukomen führte. Diese entstanden als Fremdkörperreaktion des Organismus auf das Paraffin. Mittlerweile wurde Paraffin als chirurgischer Füller durch Substanzen wie Teflon oder Silikon ersetzt. Paraffin und Vaseline werden nach wie vor als Externa angewendet. [37]

3.3 Fischer-Tropsch-Wachse

FT-Wachse bestehen hauptsächlich aus n-Paraffinen mit Kohlenstoffketten von etwa 20 bis 50 C-Atomen. Weiters weisen sie eine feine molekulare Struktur auf. Dichte, Härte und Erstarrungspunkt nehmen mit größer werdender Kettenlänge zu. Wachse mit einer durchschnittlichen Molmasse von etwa 400 g/mol werden als Softwax („Softwax“), Wachse mit einer durchschnittlichen Molmasse von etwa 700 g/mol werden als Hartwax („Hardwax“) bezeichnet. Im Handel sind sie unter Sasol Wax (Sasol Marketing Co., Johannesburg, South Africa) oder als Sarawax (Shell Malaysia) zu finden. [30]

3.3.1 Produktion von Hart- und Weichwachsen

Die Produktion von Fischer-Tropsch-Wachsen erfolgt durch die namensgebende Fischer-Tropsch-Synthese. Dabei wird Synthesegas unter entsprechenden Bedingungen mittels Katalysators konvertiert (siehe Kapitel 2.1). Aus diesem Prozess werden je nach Kettenwachstumswahrscheinlichkeit (siehe Kapitel 2.1.5) bis zu 40 % Roh-Wachs (bei der LTFT) gewonnen. Um aus dem gewonnenen Roh-Wachs in der Folge Hartparaffin und Softparaffin zu gewinnen, werden zunächst niedermolekulare Fraktionen durch atmosphärische Destillation abgetrennt. In einer weiteren Vakuumdestillation wird das „Softwax“ abgeschieden. Im Sumpfprodukt der Kolonne ist das „Hardwax“ zu finden. Darin befinden sich n-Alkane, Alkene, Alkohole und andere Sauerstoffverbindungen. Dieses Hartwachs kann durch den Prozess der Hydrierung in gewünschte Reinheitsstufen aufgereinigt werden. Auch das Softwachs kann, je nach vorhandenen Verunreinigungen einer Hydrierbehandlung unterzogen werden. [30]

3.3.2 Vorteile von Fischer-Tropsch-Wachsen

FT-Wachse haben gegenüber „natürlichen“ Mineralöl-Wachsen (Paraffin-Wachse) eine Reihe von Vorteilen. Wie bereits oben angesprochen, weisen sich FT-Wachse vor allem durch die Abwesenheit von polyzyklischen aromatischen Verbindungen aus. [38]

Außerdem ist es möglich, sie je nach Vergasungsquelle nachhaltig und CO₂-neutral zu produzieren. Die Eigenschaften von Fischer-Tropsch-Wachsen sind durch die gezielte Synthese gut anzupassen. Außerdem sind Fischer-Tropsch-Wachse mit den meisten anderen Wachsen (Paraffinwachsen, pflanzlichen Wachsen, Polyolefinwachsen) gut kombinierbar. Somit ist es möglich, beispielsweise Paraffinfraktionen durch gezieltes Kombinieren mit Fischer-Tropsch-Wachsen abzustimmen (z.B.: Anhebung des Erstarrungspunktes ohne Beeinflussung der Schmelzviskosität). [30]

Fischer-Tropsch-Wachse werden für Mensch und Umwelt als unbedenklich eingestuft. Hier muss jedoch beachtet werden, dass beispielsweise bei der Wachsgewinnung über die Kohlevergasung erhebliche Mengen CO₂ entstehen können. [39]

3.4 Anforderung für Anwendung in der Pharmazie und Kosmetik (Industriestandards)

3.4.1 Europäisches Arzneibuch: Hartparaffin

Hartparaffin ist laut dem Europäischen Arzneibuch [40] ein gereinigtes Gemisch fester, gesättigter Kohlenwasserstoffe, welches in der Regel aus Erdöl gewonnen wird. Hierbei ist hervorzuheben, dass die Art der Gewinnung nicht definiert ist. Zusätzlich kann zur Stabilisierung (Oxidationsbeständigkeit) ein geeignetes Antioxidanz zugesetzt werden. Das Aussehen ist als farblose oder weiße, bis fast weiße Masse beschrieben. Des Weiteren ist es praktisch unlöslich in Wasser, leicht löslich in Dichlormethan und praktisch unlöslich in 96%-igen Ethanol.

Um die Kriterien des Europäischen Arzneibuches erfüllen zu können, müssen bestimmte Kriterien zur Überprüfung der Identität und zur Überprüfung an Reinheit erfüllt werden, welche in der Folge kurz beschrieben werden. [40]

3.4.1.1 Prüfung auf Identität

Bei der Prüfung auf Identität muss die zu messende Substanz folgende Punkte erfüllen:

- IR Spektroskopie: Das Spektrum muss einem Referenzspektrum entsprechen
- Schmelzpunkt: Der Schmelzpunkt muss zwischen 50 und 61°C liegen

Die IR-Spektroskopie ist mit der Methode 2.2.24 des Europäischen Arzneibuches [40] zu bestimmen. Die Identifizierung des zu prüfenden Stoffes bei der IR-Spektroskopie wird mithilfe einer Referenzsubstanz bestimmt. Im Vergleich zu der Referenzsubstanz muss die Probe bei den selben Wellenlängen Transmissionsminima (Absorptionsmaxima) mit den gleichen relativen Größen aufweisen (siehe Kapitel 5.4). Die Schmelztemperatur muss im Bereich von 50 bis 61°C liegen. Diese ist mit der Methode 2.2.16 zu bestimmen. [40]

3.4.1.2 Prüfung auf Reinheit

Für die Prüfung auf Reinheit müssen folgende drei Tests bestanden werden:

- Test der sauer oder alkalisch reagierenden Substanzen
- Test der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen
- Sulfat-Test (<150 ppm Sulfat)

In der Folge werden die Tests kurz beschrieben:

Bei der Prüfung auf sauer oder alkalisch reagierende Substanzen wird eine Titration mit Natriumhydroxid-Lösung und eine mit verdünnter Salzsäure durchgeführt. Bei beiden darf der Verbrauch bis zum Farbumschlag einen vorgegebenen Wert nicht überschreiten. [40]

Bei der Prüfung auf polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe wird die Probe in Heptan gelöst und mit Dimethylsulfoxid vermischt. Die obere Phase wird mit Heptan ausgeschüttelt und die Absorption mit einer Referenzlösung (Naphthalin in Dimethylsulfoxid) verglichen. Bei keiner Wellenlänge zwischen 265 und 420 nm darf die Absorption der Untersuchungslösung größer als ein Drittel der Absorption der Referenzlösung bei 278 nm sein. [40]

Bei der Prüfung auf Sulfat wird die Probe mit einer Sulfatlösung und Bariumchlorid versetzt. Nach der Zugabe von Essigsäure darf die Trübung dieser Lösung nicht stärker als die der Referenzlösung sein. [40]

3.4.2 FDA: Synthetic Paraffin

Bei der FDA (Food and Drug Administration) handelt es sich um die amerikanische Food and Drug Administration. Diese veröffentlichte am 21. April 2017 eine neue Version, die explizit synthetisches Paraffin (Section 175.250) betrifft. [41]

In dieser wird synthetisches Paraffin als Additiv für die Lebensmittelindustrie beschrieben. Über den Fischer-Tropsch-Prozess wird katalytisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff eine Mischung aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen gewonnen. Niedermolekulare Fraktionen werden thermisch entfernt. Die Wachs-Fraktion (Rückstand) wird in der Folge noch hydrierbehandelt und gegebenenfalls weiter mit Aktivkohle nachbehandelt. Das so gewonnene Produkt muss nun folgende Spezifikationen erfüllen:

- Erstarrungspunkt $>50^{\circ}\text{C}$
- Ölgehalt $<2,5\%$
- vollständige Absorption bei 290 nm in Decalin

Der Erstarrungspunkt wird über die ASTM-Methode D938-71 bestimmt. Liegt er über 50°C , so liegen keine weiteren Spezifikationen vor. Bei einem Erstarrungspunkt von unter 50°C wird die Verwendung nicht mehr in allen Lebensmittelgruppen zugelassen (nicht mehr in Gr. 3, 5A, 5, 7A und 9). Dies betrifft vor allem öl- und fetthaltige Lebensmittel.

Der Ölgehalt wird über die ASTM-Methode D721-56T bestimmt und darf nicht höher als 2,5% sein.

Bei der Absorption wird bei einer Wellenlänge von 290 nm in Decalin und einer Temperatur von 88°C gemessen. Nach der ASTM-Methode E131-81a muss die zu messende Substanz bei beschriebener Wellenlänge vollständig absorbieren. [41]

4 Material und Methoden

4.1 Biomassevergasung in Güssing

2001 wurde in Güssing eine kommerzielle Biomassevergasungsanlage zur Erzeugung von Synthesegas errichtet (siehe Abbildung 4.2). Über eine Kraftwärmekopplung kann einerseits Wärme in das Fernwärmenetz und andererseits Strom in das öffentliche Stromnetz eingespeist werden. Bei der Biomassevergasungsanlage handelt es sich um eine 8 MW_{th} Zweibettwirbelschichtdampfvergasung. Demnach sind Verbrennungs- und Vergasungsteil baulich von einander getrennt. Die für die Vergasung notwendige Wärme wird im Verbrennungsteil durch Oxidation mit vergaster Biomasse produziert und über zirkulierendes Bettmaterial in die Vergasungszone eingeleitet (siehe Abbildung 4.1). [42]

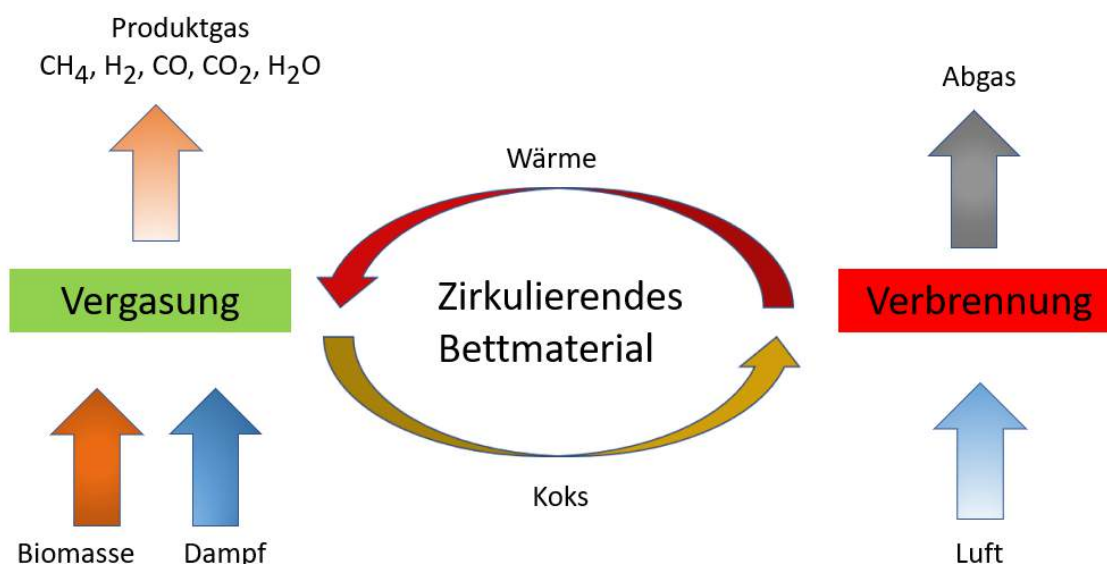


Abbildung 4.1: Prinzip der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung [7]

Durch Wasserdampf als Vergasungsmittel erhält man ein nahezu Stickstoff-freies Produktgas mit einem hohem Gehalt an Wasserstoff. Daher ist das Produktgas neben der Erzeugung von Wärme und Strom auch zur Synthese verschiedener Produkte gut geeignet. Unter anderem lassen sich so synthetisches Erdgas (BIOSNG), Methanol, Wasserstoff und Fischer-Tropsch-Produkte (Treibstoff und Wachs) herstellen.



Abbildung 4.2: Vergaser in Güssing

Nach einer Grobgaswäsche durch Gewebefilter und RME (Rapsmethylester)-Wäscher wird ein Teilstrom des Synthesegases über eine Gasleitung in die Technikumhalle geleitet und für die FT-Synthese verwendet. Das restliche Gas wird mittels eines Gasmotors in Strom und Wärme verwandelt. Abgas von dem Gasmotor wird zusammen mit dem Abgas aus der Verbrennungszone dem Kamin zugeführt (siehe Abbildung 4.3).

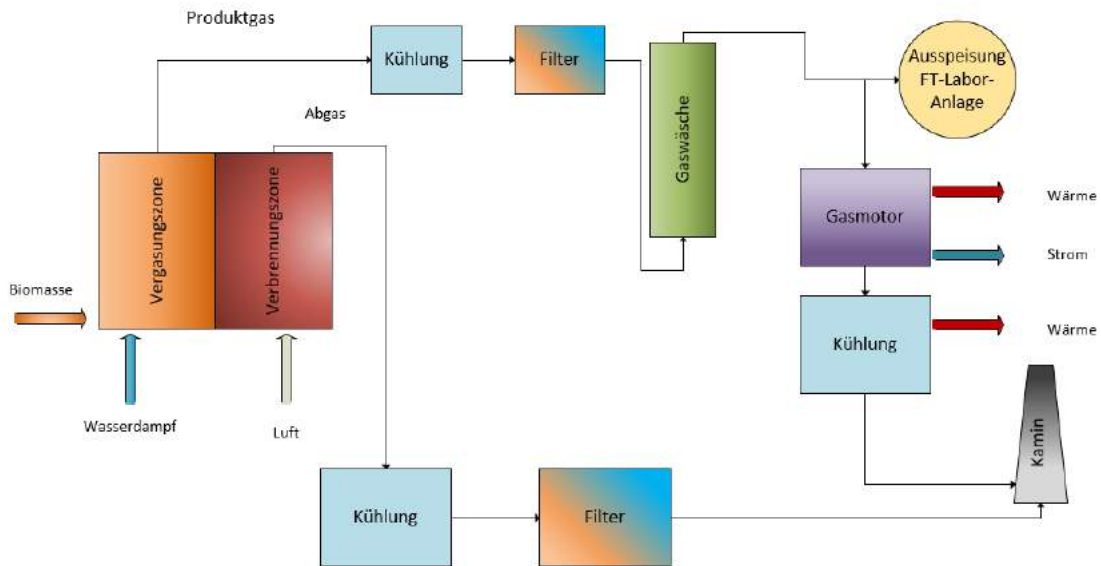


Abbildung 4.3: Fließbild der Vergasung und der Ausspeisung des Produktgases

4.2 Fischer-Tropsch-Anlage in Güssing

4.2.1 Vorstellung der Versuchsanlage

Mit der FT-Laboranlage können 3,5-7,5 Nm³/h Synthesegas mit einem SBCR-Reaktor in Kohlenwasserstoff-Produkte (v.a. Treibstoffe und Wachse) umgewandelt werden. Die Laboranlage wurde schon öfter in verschiedenen wissenschaftlichen Arbeiten unter anderem von Abualmfal [43], Götz [44], Maier [13] beschrieben. In Folge wird die Laboranlage kurz vorgestellt.

Das aus der Biomassevergasungsanlage Ausgespeiste Produktgas wird durch einen Feinreinigungsteil bestehend aus RME-Wäscher, Aktivkohlefilter und Festbettadsorber (Zinkoxid und Kupferoxid) geleitet und gelangt danach in den FT-Reaktor. Nach erfolgter Synthese wird das FT-Produkt in drei Kondensationsstufen auskondensiert. Abbildung 4.4 zeigt ein vereinfachtes Verfahrensfliessbild des FT-Prozesses.

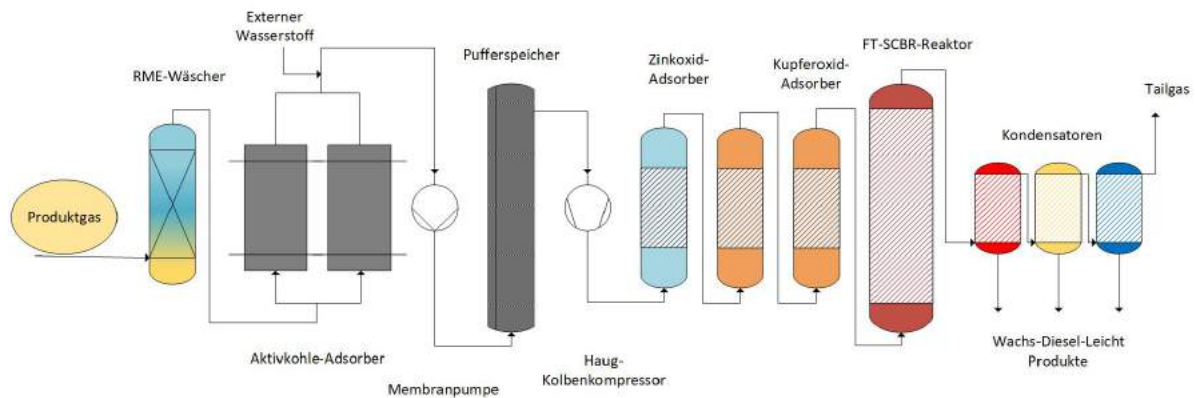


Abbildung 4.4: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der FT-Anlage

Abbildung 4.5 zeigt einen Blick auf die Labor FT-Anlage. (1-3) zeigen die Gasreinigung, wobei (1) den RME-Wäscher, (2) den Aktivkohlefilter und (3) die Adsorber darstellen. (4) zeigt den FT-Reaktor und (5) die Drums der Kondensatoren.

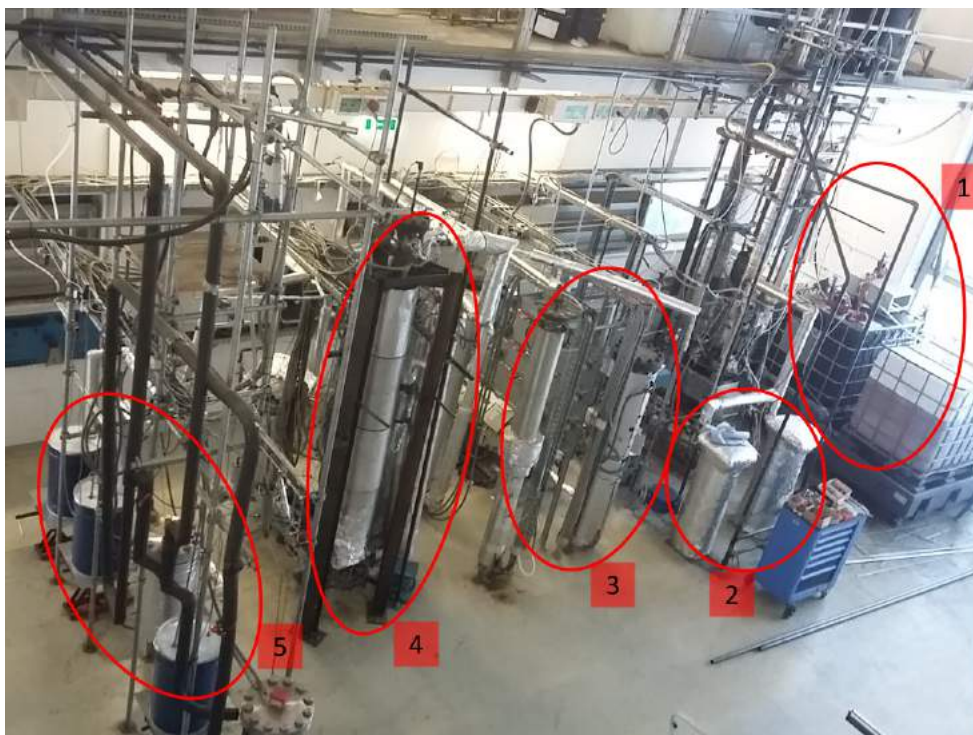


Abbildung 4.5: Blick auf die Fischer-Tropsch-Laboranlage

4.2.2 Beschreibung der Laboranlage

Das Synthesegas vom Kraftwerk gelangt zunächst in einen weiteren RME-Wäscher (siehe Abbildung 4.6, links), wo eine Feingasreinigung im Gegenstrom erfolgt. In erster Linie werden hier Teere (inklusive BTX) sowie Ammoniak und Salzsäure entfernt. Des Weiteren wird das Gas auf etwa 6-7°C gekühlt und somit durch Auskondensierung des Wassers, getrocknet. Das RME wird dabei kontinuierlich mit einem Fluss von etwa 6 l/h ausgetauscht. Nach dem RME-Wäscher wird das Synthesegas durch einen Aktivkohlefilter (siehe Abbildung 4.6, rechts) geleitet. Hier werden die restlichen Teere und ein Großteil der Schwefelverbindungen sowie Reste von BTX adsorbiert. Zwei parallel geschaltene Aktivkohlefilter gewährleisten durch abwechselnde Be- und Entladephasen einen kontinuierlichen Betrieb. Die Regeneration erfolgt bei 120°C mit Stickstoff.



Abbildung 4.6: RME-Wäscher und Aktivkohlefilter

Nachdem das Produktgas den Aktivkohlefilter durchströmt hat, wird der CO-Gehalt gemessen. Basierend auf dem Anteil von CO wird zum Einstellen des H_2/CO Verhältnisses Wasserstoff aus Flaschen hinzudosiert. Danach wird das Synthesegas durch eine Membranpumpe in einen Pufferspeicher geleitet. Von dort wird es über den Haug-Kolbenhubkompressor (Abbildung 4.7) auf den Betriebsdruck von 18-24 bar komprimiert.



Abbildung 4.7: Haug-Kolbenhubkompressor

Über eine Begleitheizung wird das Synthesegas auf etwa $230^{\circ}C$ erhitzt und in den Zinkoxid-Adsorber geleitet. Der ZnO-Festbett-Adsorber adsorbiert aus dem Synthesegas die restlichen flüchtigen Schwefel-Verbindungen, insbesondere Carbonylsulfid (COS). Nach dem Zinkoxid-Adsorber wird das Gas durch zwei in Serie geschaltene Kupferoxid-Adsorber geleitet, welche im Normalbetrieb nicht mit Schwefel belastet werden sollten, sie dienen als „Polizeifilter“. Über eine weitere Begleitheizung wird das Gas auf Reaktionstemperatur (etwa $200-230^{\circ}C$) erhitzt und von unten über einen Gas-Verteilerboden (Gas-Fritte) in den Fischer-Tropsch-Reaktor (Abbildung 4.8) geleitet.

Bei dem verwendeten Fischer-Tropsch-Reaktor (FTR) (siehe Abbildung 4.8) handelt es sich um einen Blasen-Säulen-Suspensionsreaktor (SBCR-Reaktor). Dieser wird üblicherweise mit einem Kobalt-Katalysator in einem LTFT Temperaturbereich betrieben (siehe Kapitel 2.1.4.1). In diesem Dreiphasenreaktor bilden die Phasen Katalysator, flüssiges Wachs und Synthesegas ein heterogenes Gleichgewicht. Die Begasung durch die Gasfritte am Boden des Reaktors und die daraus resultierenden aufsteigenden Gasblasen führen zu einer kontinuierlichen Durchmischung der Suspension. Kerzenfilter (Sintermetallfilter) am Kopf des Reaktors verhindern ein Austragen des Katalysators. Zur Temperaturkontrolle befinden sich sieben Thermoelemente im Reaktor.



Abbildung 4.8: Fischer-Tropsch SBCR-Reaktor

Nach der Reaktion werden die gewonnenen Kohlenwasserstoffe in drei Kondensatoren abgeschieden. Im ersten Kondensator ($130-140^{\circ}\text{C}$) werden Wachse auskondensiert, im zweiten Kondensator (70°C) wird Treibstoff und das Produkt-Wasser abgeschieden. Im dritten Kondensator ($10-20^{\circ}\text{C}$) werden leichtflüchtige, bei diesem Temperaturniveau noch flüssige Kohlenwasserstoffe abgeschieden. Um das Temperaturniveau des dritten Kondensators zu erreichen, wird dieser mit einer Glykol/Wasser-Kältemaschine gekühlt. Das nicht auskondensierte, und somit noch gasförmige Produkt wird in die der Verbrennungszone des Vergasers rückgeführt. Dabei handelt es sich vor allem um Methan, Ethan, Propan, und Butan.

Während des Betriebs der FT-Anlage muss das in den jeweiligen Kondensatoren (Abbildung 4.9, K1-K3) auskondensierte Produkt regelmäßig in die entsprechenden Auffangbehälter (Drums) abgelassen werden (Abbildung 4.9, D1-D3). Bei dieser Prozedur ist vor allem zu beachten, dass der entsprechende Kondensator beim Ablassen nicht vollständig entleert wird, da der Füllstand im Kondensator als Gassperre für den Betriebsdruck der

Anlage dient.



Abbildung 4.9: Kondensatoren (K1-K3) und entsprechende Drums (D1-D3)

Nach Abkühlung und Inertisierung (mit Stickstoff) des abgelassenen Produktes, kann das auskondensierte Produkt aus der jeweiligen Drum entnommen werden. Abbildung 4.10, zeigt links die Abscheidung des Prozesswassers aus dem Kondensator 2 und rechts einen abgekühlten Roh-Wachs-Block (Wachskuchen) aus Kondensator 1.



Abbildung 4.10: Abtrennung der wässrigen Phase (untere Phase) mittels Scheidetrichter

4.3 Verwendete Analysen

Um das Wachs und in der Folge den Einfluss der Hydrierung auf das Wachs charakterisieren zu können, wurden folgende analytische Methoden verwendet:

- Saybolt-Farbzahl
- Schwefelsäuretest
- Erstarrungspunkt
- Nadelpenetration bei 25°C
- Siedekurve
- Ölgehalt

Vor allem anhand der Saybolt-Farbzahl und des Schwefelsäuretests wurde beurteilt, welche Parameter für die nächste Einstellung der Hydrierparameter verändert werden sollte. Bei diesen zwei Methoden handelt es sich um „In-time“ Bewertungen. Da die Entsprechenden Analysen sehr schnell gehen, kann im laufenden Betrieb schnell eine Aussage bezüglich der Hydrierung gemacht werden. Alle Methoden sind in Folge genauer beschrieben.

4.3.1 Saybolt-Farbzahl

Die Saybolt-Farbzahl, oder auch Mineralöl-Farbzahl, ist ein wichtiges Kriterium, farblose bis leicht eingefärbte petrochemische Produkte miteinander zu vergleichen. Die Saybolt-Skala umfasst dabei einen Wertebereich von -16 (geringe Einfärbung) bis 30 (quasi farblos). Die zugehörige Saybolt-Farbskala findet sich auf der größeren ASTM-Farbskala wieder. Die ASTM-Skala deckt einen Bereich von 0 ASTM (keine Einfärbung) bis 8 ASTM (sehr dunkel - schwarz) ab. Saybolt -16 entspricht dabei einem ASTM-Wert von 0,571 und Saybolt 30 entspricht 0,015 ASTM. Der Vergleich der Skalen ist in Abbildung 4.11 dargestellt.

Die Saybolt-Farbzahl wurde über die Methode der ASTM D 156 (American Society for Testing and Materials) bestimmt. Dabei wird mit einem visuellen Spektrometer (Lico 500 der Firma „Lange“) die Saybolt-Farbzahl ermittelt, wobei ein Wellenlängenbereich von 320-1100 nm erfasst wird.

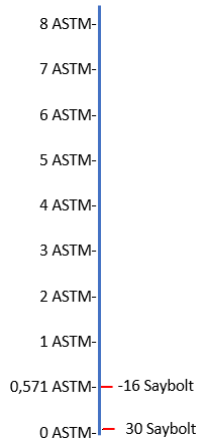


Abbildung 4.11: Vergleich der ASTM- und Saybolt-Skala

Die zu messende Paraffinprobe wird als Flüssigkeit (bei Temperaturen über dem Erstarrungspunkt) gemessen. Dabei wird die Probe direkt aus dem Trockenschrank in eine vorgeheizte Messküvette gegeben. Diese kann nun mithilfe des Lico-Spektrometers analysiert werden. Abbildung 4.12 zeigt das Display des Lico-Spektrometers nach der Messung einer Probe mit einer Sayboltzahl von 30.

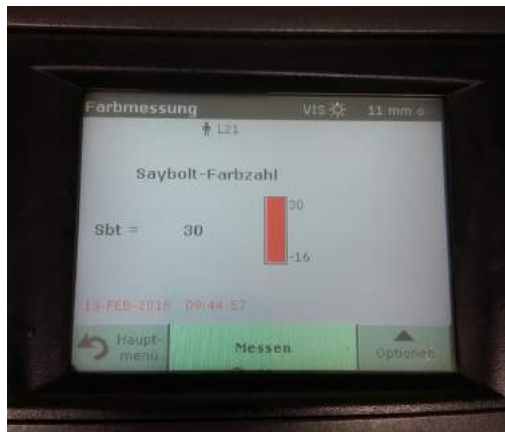


Abbildung 4.12: Bestimmung der Farbzahl

Die Saybolt-Farbzahl ist ein wichtiges Indiz für den Effekt der Hydrierung auf Wachse. Die Hydrierung wird in der Literatur oft nur mit dieser bewertet. Für eine ausreichende Reinheit wird oft eine Saybolt-Farbzahl von größer 24 angegeben. [45]

4.3.2 Schwefelsäuretest

Beim Schwefelsäuretest oder auch „Hot Acid Test“ wurde die Reinheit der Paraffinwaxse bezüglich Polarer Verunreinigungen analysiert. Dieser Test ist eine „H & R“ intern entwickelte Methode, bei der die Noten 1-3 vergeben werden. Die Note 1 ist ein Indiz für eine sehr gute Paraffinqualität. Auch die Note 2 zeugt von einer ausreichenden Qualität.

Bei dem Test werden 5 ml Wachs mit 5 ml Schwefelsäure (H_2SO_4) vermischt und auf $100^\circ C$ erhitzt. Nach mehrmaligen Intervallen von Durchmischen und Temperieren bilden sich aufgrund der Dichtedifferenz eine wässrige und eine ölige Phase. In der wässrigen Phase lösen sich polare Verunreinigungen, welche eine Verfärbung zur Folge haben. Die wässrige Phase kann nun mit Referenzproben entsprechender Noten verglichen und beurteilt werden (siehe Abbildung 4.13).

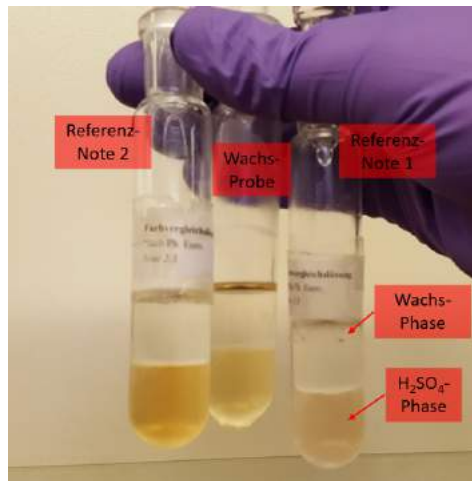


Abbildung 4.13: Schwefelsäuretest: von links nach rechts: Referenzprobe Note 2, Wachsprobe, Referenzprobe Note 1

4.3.3 Erstarrungspunkt

Der Erstarrungspunkt oder auch „Congealing point“ wurde nach DIN ISO 2207 (entspricht der ASTM-Methode D938-71) durchgeführt. Er ist laut Definition die Temperatur, bei der das geschmolzene Paraffin unter genormten Prüfbedingungen erstarrt. Dabei wird die Quecksilberkugel eines geeigneten Thermometers vollständig in die in einem Trockenschrank auf etwa $100^\circ C$ erhitzte Probe eingetaucht. Nun wird das Thermometer aus der Paraffinprobe genommen und darauf geachtet, dass ein großer Tropfen an der Quecksilberkugel hängen bleibt. Unter Beobachtung des Tropfens wird das Thermometer in eine Schutzhülse (siehe Abbildung 4.14) gegeben und in horizontaler Lage um seine Längsachse gleichmäßig gedreht. Sobald der Tropfen auf der Thermometerkugel erstarrt, beginnt der Tropfen mit dem Thermometer zu rotieren und der CP ist erreicht. Nun kann die Temperatur auf dem Thermometer abgelesen werden.



Abbildung 4.14: Erstarrungspunkt

Um möglichst genau zu messen, ist (laut Norm) der Mittelwert von zwei oder mehr Messungen zu nehmen. Zu beachten ist außerdem, dass ein höherer Erstarrungspunkt schwieriger zu messen ist, da durch die höhere Temperaturdifferenz (CP zur Umgebung) eine raschere Abkühlung erfolgt. Dies hat ein schweres Ablesen zum Zeitpunkt der Erstarrung zur Folge.

Der Erstarrungspunkt ist für die Verarbeitung von Wachsen eine wichtige Eigenschaft. Vor allem in der Verwendung für Schmelzklebstoffe spielt der Erstarrungspunkt als Stabilisator und zur Viskositätseinstellung eine wesentliche Rolle.

4.3.4 Nadelpenetration

Die Nadelpenetration (NPZ) ist ein weiteres wichtiges Kriterium für die Wachsenanalytik. Sie wurde nach der DIN EN 1426 mit einem Penetrometer PNR 12 von „Anton Paar“ durchgeführt.

Dabei wird das zu prüfende Wachs in flüssiger Form in eine Prüfszylinderform gegossen. Anschließend wird das Wachs mitsamt dem Prüfszylinder zwei Stunden auf 25°C in einem Wasserbad temperiert. Danach beginnt die eigentliche Prüfung. Eine genormte Nadel drückt mit einem Gesamtgewicht von 100 g 5 Sekunden auf die zu messende Probe. Die ermittelte Eindringtiefe gibt Auskunft über die Härte des getesteten Wachses. Abbildung 4.15 zeigt das verwendete Penetrometer mit Wachproben im Wasserbad.

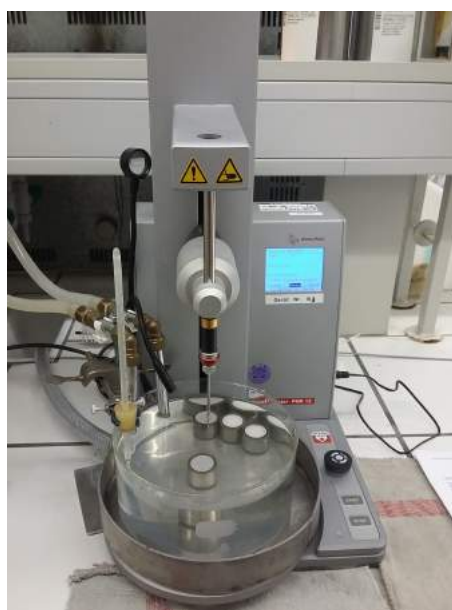


Abbildung 4.15: Penetrometer zur Bestimmung der Eindringtiefe

Die Härte des Wachses spielt in der Verarbeitung ebenfalls eine wichtige Rolle. Je höhersiedend das Wachs, desto härter ist es und desto geringer ist die Eindringtiefe bei der NPZ. Des Weiteren spiegeln sich Anteile an niedersiedenden Fraktionen sowie der Ölgehalt in der NPZ wieder.

4.3.5 Siedekurve

Die Siedekurve wurde nach der DIN EN 15199 durchgeführt. Dabei werden die Kohlenwasserstoffe in der Probe mithilfe einer GC-Säule in aufsteigender Reihenfolge ihrer Siedepunkte aufgetrennt. Dabei wird die Säulentemperatur mit reproduzierbarer Geschwindigkeit linear erhöht. Mit einer Kalibrierkurve einer Mischung mit bekannten Alkanen können die entsprechenden Verbindungen identifiziert werden. Aus den Ermittelten Daten wird mittels einer Software der Siedeverlauf ermittelt.

4.3.5.1 Ölgehalt

Der Ölgehalt wurde nach der Methode der DIN 51531 ermittelt. Dabei wird 1 g Probe in 15 ml Butanon (Methylethylketon) gelöst und mit einem Kühlbad unter ständigem Rühren bis auf -32°C gekühlt. Bei Erreichen der Temperatur wird das gelöste Öl mit einer geeigneten Fritte unter Zuhilfenahme von Druckluft abfiltriert. Der Massenanteil des Öls wird nach Verdampfen des Lösungsmittels durch Wägung des Rückstandes bestimmt. Abbildung 4.16 zeigt das Probengefäß mit den Anschlüssen für Druckluft, dem Auslass für das Lösungsmittel und die Fritte.

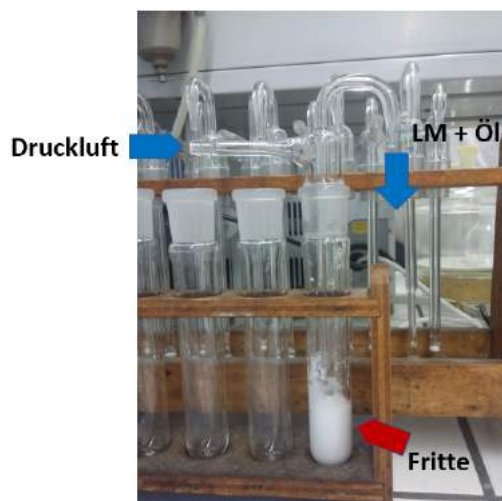


Abbildung 4.16: Bestimmung des Ölgehaltes

Der Ölgehalt ist vor allem für die Verwendung des Wachses in der Lebensmittelindustrie von großer Bedeutung. Ein hoher Ölgehalt zeugt von kurzen Ketten, die die Tendenz haben, in diverse Verpackungen, v.a. aus Kunststoffen, zu diffundieren.

4.3.6 Verwendete Chemikalien und Messgeräte

In Tabelle 4.1 sind die verwendeten Geräte inklusive ihrer Einstellungen und Bezeichnungen angeführt und in Tabelle 4.2 die für die Analysen verwendeten Chemikalien.

Tabelle 4.1: Geräteliste

	Bezeichnung	Hersteller	Anmerkung
Saybolt-Farbzahl	VIS-Spektrometer LICO 500	Lange	Wellenlänge 320-1100 nm
Nadelpenetration	Penetrometer PNR12	Anton Paar	Nadelpenetration
Thermometer	-	-	0-100°C in 0,5°C Schritten
Thermometer	-	-	-70-50°C in 1°C Schritten
Waage	BP211D	Sartorius	0,3 mg Messtoleranz
Dichte	DMA 4500 Density Meter	Anton Paar	-
GC	GC 2010+	Shimadzu	-

Tabelle 4.2: Für Analysen verwendete Chemikalien

	Firma	Reinheit	Anmerkung
Schwefelsäure	Bernd Kraft	95-95,5 %	für dickflüssige Paraffine
Butanon	VWR Chemicals	100 %	Methylethylketon
Cyclohexan	Bernd Kraft	99,9 %	für GC Messung

4.4 Charakterisierung des Einsatzstoffes für die Hydrierung

4.4.1 Thermische Auftrennung

Die thermische Auftrennung in Wachs A und Wachs B erfolgte vor Beginn dieser Arbeit. Das für die Hydrierversuche verwendete Rohwachs wurde aus verschiedenen Versuchsreihen der FT-Laboranlage von Herrn Dipl.-Ing Gruber ausgewählt und zusammengestellt. Das Rohwachs besteht laut GC Analyse zu etwa 80 % aus n-Paraffinen, zu etwa 1-2 w% aus Olefinen und zu etwa 18 % aus anderen Kohlenwasserstoffen (i-Paraffine, Oxygenate). Etwa 75 kg des durch die FT-Laboranlage gewonnenen und zusammengestellten Rohwachses wurden mittels Destillation in zwei definierte Wachsschnitte thermisch aufgetrennt. Die Schnittlage wurde von Herrn Gruber im Zuge eines vorher abgeschlossenen Arbeitspaketes des „FT to Chemicals“-Projektes definiert. Dabei wurde das Ziel, ein „Medium-Melt“-Wachs und ein „High-Melt“-Wachs zu generieren beschlossen. Die thermische Fraktionierung erfolgte durch einen Industriepartner mittels einer Kombination aus Flashkolonne und Vakuumdestillation. Dabei wurden, neben der Auftrennung in Wachs A und Wachs B, flüssige Kohlenwasserstoffe abdestilliert. Der erwünschte Schnitt konnte sehr genau durchgeführt werden. Für die Hydrierversuche konnten 26 kg Wachs A und 8 kg Wachs B bereitgestellt werden. Das Wachs A soll nach der Hydrierung die Anforderungen des europäischen Arzneibuchs bezüglich Hartparaffin (Paraffinum solidum) erfüllen. Da bei Wachs B ein für das Arzneibuch zu hoher Schmelzpunkt erwartet wird, soll es in erster Linie bestmöglich hydriert werden. Weiters ist vorgesehen, die Bedingungen der FDA Norm 175.250 bezüglich „synthetic paraffin“ zu erfüllen, und somit für Anwendungen in Kontakt mit Lebensmitteln geeignet zu sein. [46]

In der Folge werden nun die Siedeschnitte „Wachs A“ und "Wachs B“ näher charakterisiert.

4.4.2 Wachs A

Für Wachs A wird durch die geforderte Schnittführung ein „Medium-Melt“ Wachs mit einem Schmelzbereich von etwa 50-61°C erwartet. Das Wachs ist bei Raumtemperatur fest, besitzt einen leicht öligen „FT-Geruch“ und hat einen gelblichen Stich. Abbildung 4.17 zeigt eine Probe des gelieferten Wachses A.



Abbildung 4.17: Wachs A nach der Destillation

Um die C-Zahl und den Gewichtsanteil der entsprechenden Komponente zu analysieren, wurde das Wachs mittels eines GC analysiert. Bei Wachs A wurde hierbei eine 30 m lange GC-Säule verwendet. Des Weiteren konnte durch diese Methode das Verhältnis von n-Paraffinen zu den restlichen Kohlenwasserstoffen ermittelt werden. Da es sich bei den restlichen Kohlenwasserstoffen hauptsächlich um i-Paraffine handelt, wird von einem n:i-Verhältnis gesprochen.

In Abbildung 4.18 ist zu sehen, dass die C-Zahl hauptsächlich zwischen C20 und C40 liegt. Weiters sind etwa 2,3 w% kleiner als C20 und ca. 0,03 w% größer als C40. Das Verhältnis von n-Paraffinen zu restlichen Kohlenwasserstoffen beträgt etwa 71:29. Die genauen Daten sind im Anhang in Tabelle 7.1 aufgelistet.

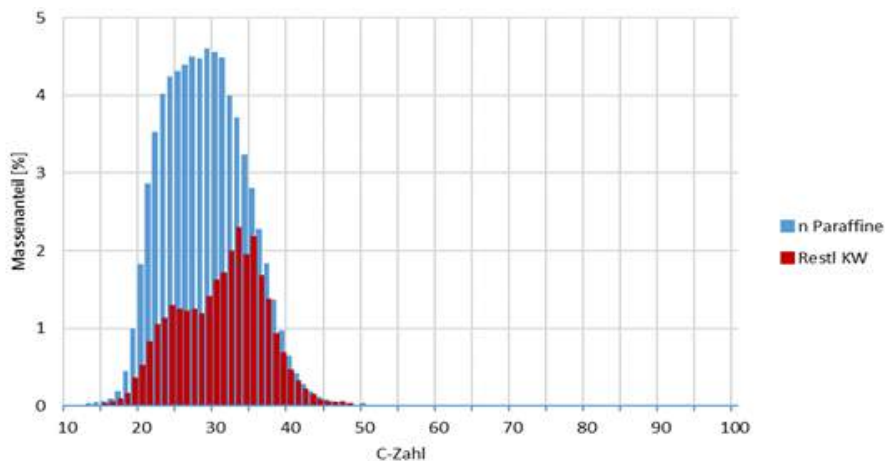


Abbildung 4.18: Zusammensetzung Wachs A

Abbildung 4.19 zeigt die Auswertung der simulierten Destillation. Der Siedebeginn liegt bei 315°C. Verglichen mit der Literatur [47] entspricht dies einer C-Zahl von C18-C19. Die genauen Daten sowie die Abbildung des Roh-GCs befinden sich im Anhang in Tabelle 7.2 und in Abbildung 7.1.

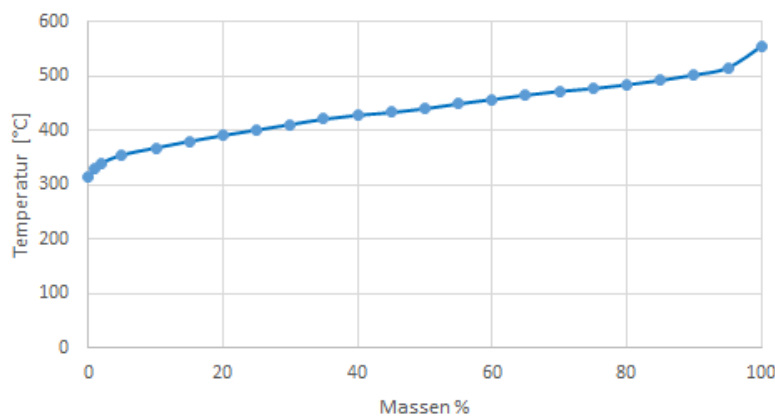


Abbildung 4.19: Siedekurve Wachs A

Tabelle 4.3 zeigt weitere Kennwerte des Feed-Wachses A. Vor allem die Saybolt-Farbzahl von 15 und der Schwefelsäuretest mit der Note 3 zeugen davon, dass in dem destillierten (nicht-hydrierten) Produkt noch Unreinheiten vorhanden sind. Der Erstarrungspunkt von 58°C weist schon auf die Erreichbarkeit eines Schmelzpunktes zwischen 50-61°C hin, wie es im Arzneibuch für Hartparaffin gefordert wird (Erstarrungspunkt \neq Schmelzpunkt). Der hohe Ölgehalt und niedrige Erstarrungspunkt sowie die hohe Nadelpenetration weisen auf das Vorhandensein niedrig-molekularer Gruppen aus der Dieselfraktion hin.

Tabelle 4.3: Kennwerte Feed Wachs A

Parameter	Feed A
Saybolt-Farbzahl	15
Schwefelsäuretest	Note 3
Erstarrungspunkt	58°C
Nadelpenetration	52 mm/10
Ölgehalt	5,84 %

4.4.3 Wachs B

Wachs B ergibt sich aus dem Rückstand des thermischen Trennung. Hierbei wird aufgrund der hohen C-Zahl-Verteilung ein „High-Melt“-Wachs mit einem Schmelzbereich größer 80°C erwartet. Das Wachs ist bei Raumtemperatur fest, besitzt ebenfalls einen leicht öligen Geruch und hat eine bräunliche bis karamellene Farbe. Abbildung 4.20 zeigt eine Probe des gelieferten Wachses B.



Abbildung 4.20: Wachs B nach der Destillation

Da Wachs B aus deutlich höher-molekularen Kohlenwasserstoffen besteht, musste die GC-Analyse angepasst werden. Da höhere Kohlenwasserstoffe ab etwa C60 nicht mehr detektiert werden konnten, wurde auf eine 10 m lange Säule zurückgegriffen. Durch die kürzere Säule konnte bis auf eine C-Zahl von 100 detektiert werden. In Abbildung 4.21 ist zu sehen, dass die C-Zahl verglichen mit Wachs A in einem deutlich höheren Bereich liegt. Der unregelmäßige Abfall der Kurve deutet darauf hin, dass vor allem die restlichen Kohlenwasserstoffe in einem so hohen C-Zahl-Bereich schwerer zu detektieren waren. Das Verhältnis von n-Paraffinen zu restlichen Kohlenwasserstoffen beträgt etwa 67:33. Die genauen Daten der GC-Analyse sind im Anhang in Tabelle 7.3 aufgelistet.

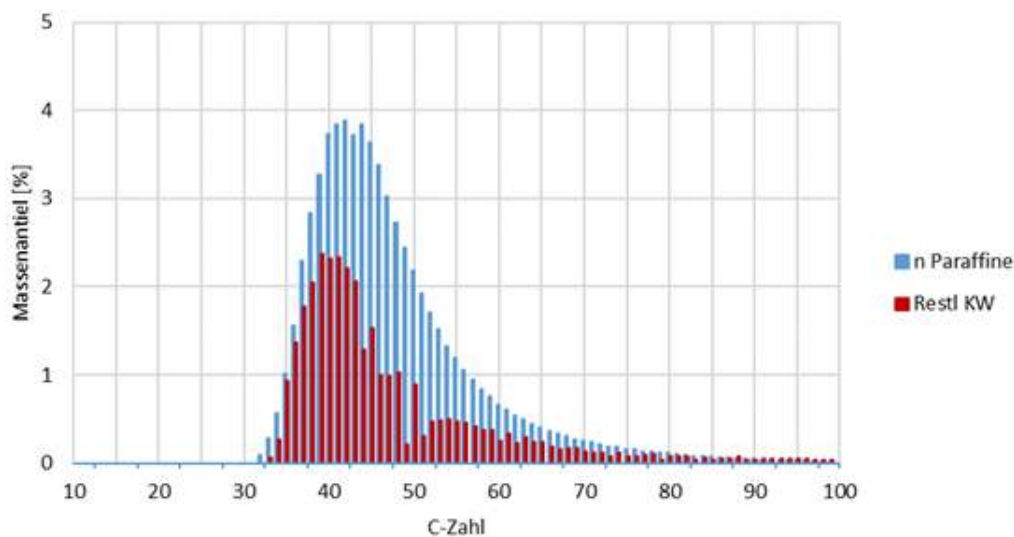


Abbildung 4.21: Zusammensetzung Wachs B

Abbildung 4.22 zeigt die Auswertung der simulierten Destillation. Der Siedebeginn liegt bei 479°C. Verglichen mit der Literatur [47] entspricht dies einer C-Zahl von etwa 34. Die genauen Daten befinden sich im Anhang in Tabelle 7.4.

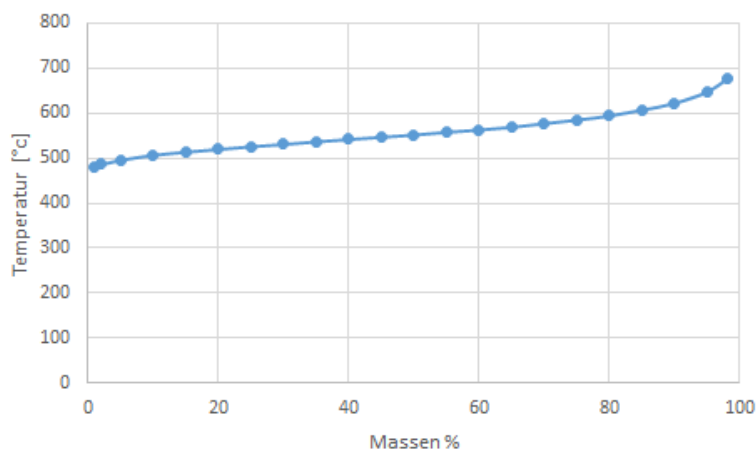


Abbildung 4.22: Siedekurve Wachs B

Tabelle 4.4 zeigt die weiteren Kennwerte des Feed Wachses B. Beim Messen der Saybolt-Farbzahl des Feeds B wies dieser einen Wert kleiner -16 auf. Das heißt, er war außerhalb der Saybolt-Skala (OOS). Deswegen wurde auf die gröbere ASTM-Skala zurückgegriffen (siehe Kapitel 4.3.1). Der Wert der ASTM-Farbzahl war 5. Rein optisch bedeutet das, dass das Wachs sehr bräunlich und dunkel ist (siehe Abbildung 4.23). Erst durch die Hydrierung war es möglich, in den Messbereich der Saybolt-Skala zu gelangen. Der hohe Erstarrungspunkt, die geringe Nadelpenetration und der geringe Ölgehalt deuten auf ein sehr hartes Wachs hin. Dies ist auf die hohe Häufigkeit von hohen C-Zahlen zurückzuführen.

Der hohe Erstarrungspunkt schließt die Erreichbarkeit eines im Arzneibuch geforderten Schmelzpunktes zwischen 50 und 61°C aus. Jedoch weist der geringe Ölgehalt auf die mögliche Erfüllung der FDA hin.

Tabelle 4.4: Kennwerte Feed Wachs B

Parameter	Feed B
Saybolt-Farbzahl	OOS
ASTM-Farbzahl	5
Schwefelsäuretest	-
Erstarrungspunkt	85°C
Nadelpenetration	9 mm/10
Ölgehalt	0,90 %

Abbildung 4.23 zeigt Wachs B in flüssigem Zustand. Da es sich beim Wachs B um das Sumpfprodukt der thermischen Trennung handelt, blieben hier feine Katalysatorabriebs-

partikel zurück, welche die Farbe wesentlich beeinflussen. Die dunkle Farbe des Waxes lässt sich unter anderem durch diesen Katalysatorabrieb erklären. Weiters könnte durch die bei der thermischen Trennung erforderlichen hohen Temperaturen die Farbe negativ beeinflusst worden sein. Weiters können bei der Farbe Doppelbindungen, Aromaten und Sauerstoffverbindungen eine Rolle spielen.



Abbildung 4.23: Wachs B in flüssigem Zustand

4.5 Hydrierung des Fischer-Tropsch Biowaxes

4.5.1 Einleitung

Das in Güssing durch die FT-Synthese gewonnene Bio-Wachs, wurde nach der thermischen Fraktionierung in Wachs A und in Wachs B, in einem weiteren Projektschritt in Kooperation mit der Firma „H & R“ (Hansen und Rosenthal) am Standort Salzbergen (Deutschland) aufhydriert. Hierzu wurde eine Hydrieranlage im Technikumsmaßstab betrieben. Ziel war es, ein möglichst reines Produkt zu gewinnen, das die Richtlinien des Europäischen Arzneibuches (Wachs A) bzw. die Richtlinien der FDA (Wachs B) erfüllen soll. Als Indiz für die Hydrierleistung wurden in erster Linie die Saybolt-Farbzahl und der firmenintern entwickelte Schwefelsäuretest herangezogen. Des Weiteren wurden, im Falle der Erfüllung der Kriterien, die Parameter für eine möglichst ökonomische Betriebsweise verändert.

4.5.2 Feedvorbereitung

Um das bei Raumtemperatur feste Wachs der Hydriereinheit als Feed speisen zu können, wurde das Wachs vorher im Trockenschrank auf etwa 100°C vorgeheizt. Dadurch konnte das somit verflüssigte Wachs mittels eines Trichters in den Vorratsbehälter eingefüllt werden (siehe Abbildung 4.26). In Folge wird die Hydrieranlage kurz beschrieben.

4.5.3 Beschreibung der Hydrieranlage

4.5.3.1 Allgemeines

Bei der Hydrieranlage im Technikum in Salzburg handelt es sich um eine 2012 erbaute Versuchsanlage mit vier parallel geschalteten Hydrierreaktoren, bei denen es möglich ist, vier unterschiedliche Produkte gleichzeitig zu hydrieren. Einer dieser Hydrierreaktoren wurde für die Versuche verwendet. Mit dieser Anlage ist es möglich, Drücke bis 200 bar, Temperaturen bis 400°C und einen Durchsatz von 1 ml/h bis 1000 ml/h einzustellen. Wie in Abbildung 4.24 zu sehen ist, befindet sich die Anlage aus Sicherheitsgründen hinter einer Plexiglasscheibe. Ein Gebläse sorgt für einen kontinuierlichen Luftaustausch nach draußen und verhindert somit die Bildung einer explosionsfähigen Atmosphäre.



Abbildung 4.24: Versuchsanlage hinter Plexiglas

Abbildung 4.25 zeigt ein vereinfachtes Verfahrensfließbild der Hydrieranlage. Über einen Feedbehälter wird das flüssige Wachs über zwei Kolbenspritzpumpen in den Hydrierreaktor gefördert. Die Zugabe von Wasserstoff erfolgt über die Wasserstoffleitung der Raffinerie. Nachdem das flüssige Wachs den Reaktor durchlaufen hat, wird es über einen Auswurfbehälter entweder in einen Auffangbehälter oder in einen Ausschussbehälter geleitet. In Folge werden die einzelnen Teile der Anlage kurz beschrieben.

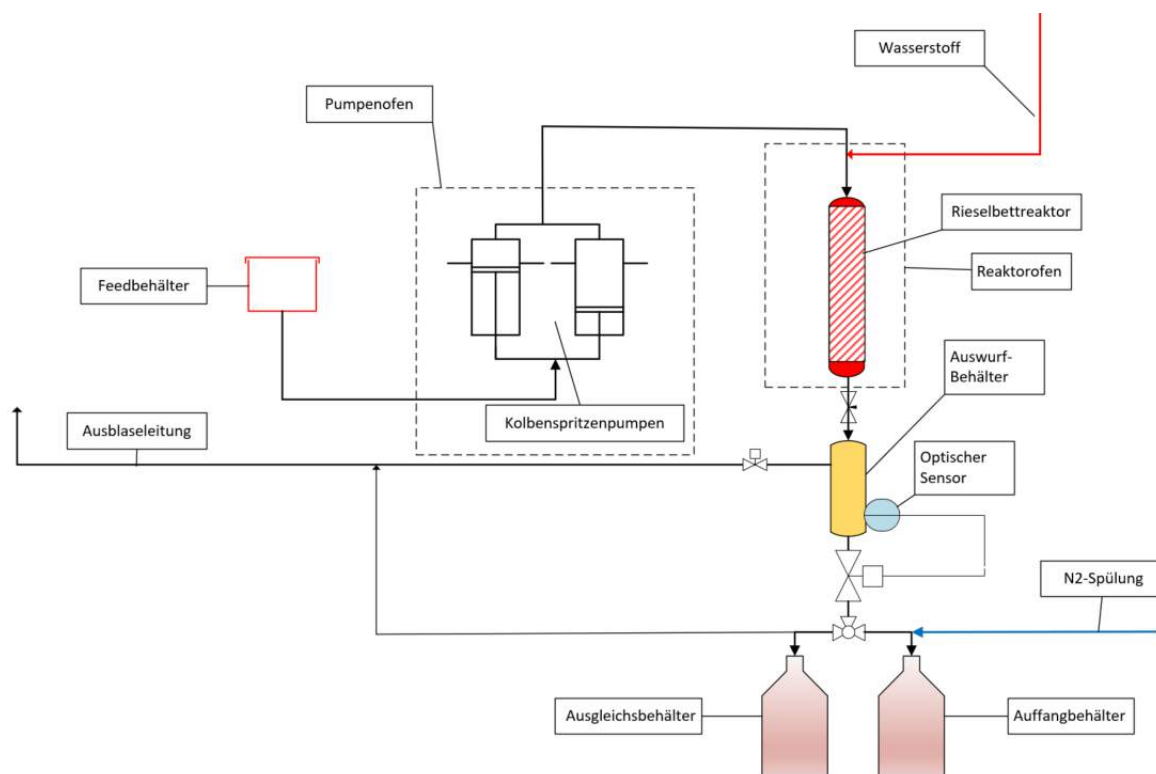


Abbildung 4.25: Vereinfachtes Verfahrensfließbild der Hydrierereinheit

4.5.3.2 Vorratsbehälter und Feedpumpe

Die Feedzufuhr erfolgt über einen beheizten Vorratsbehälter, in dem das flüssige (vor-geheizte) Wachs mit einem Trichter eingefüllt werden kann. Am unteren Ende befindet sich die Leitung zur Pumpe. Um ein gutes Ansaugen gewährleisten zu können, ist der Vorratsbehälter mit etwa fünf bar Stickstoff beaufschlagt. Des Weiteren dient die Beaufschlagung mit Stickstoff als Sicherheitsvorkehrung. Bei der Hydrierung leichtflüchtiger Substanzen wird so die Bildung einer entzündlichen Atmosphäre verhindert. Bei der Pumpe handelt es sich um eine hochpräzise Kolbenspritzenpumpe. Mit zwei Kolben wird über ein Gewinde kontinuierlich Feed gefördert. Abbildung 4.26 zeigt den Vorratsbehälter.



Abbildung 4.26: Vorratsbehälter

4.5.3.3 Hydrierreaktor und Katalysator

Bei dem verwendeten Hydrierreaktor handelt es sich um einen 500 ml „Trickle-Bed-Reaktor“. Der Rieselbettreaktor ist ein Festbettreaktor, bei dem die flüssige Phase durch die Katalysatorschüttung strömt. Um eine gute Verteilung der Wachsphase zu gewährleisten und eventuelle Partikelverunreinigungen zurückzuhalten, befinden sich über der Katalysatorschüttung Keramikkkugeln. Der Reaktor selbst ist etwa 700 mm lang und besitzt einen Innendurchmesser von 30 mm.

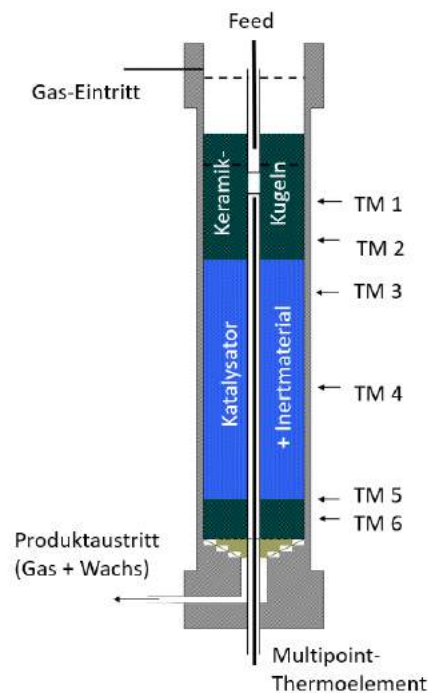
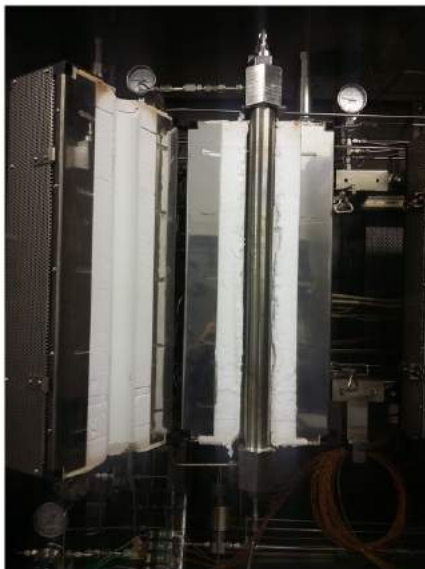


Abbildung 4.27: Hydrierreaktor und Reaktorbefüllung mit Temperaturmessstellen [48]

Bei dem verwendeten Katalysator handelt es sich um einen NiMo Katalysator. Der Nickel-Molybdän Katalysator ist zusätzlich noch mit Quarzsand im Verhältnis 1:1 vermischt. Dies hat vor allem wärmetechnische Gründe. Unter anderem kann der Wärmeübergang im Reaktor besser eingestellt werden und die Bildung von „Hot-Spots“ wird vermieden.

4.5.3.4 Produktauswurf

Der Produktauswurf erfolgt diskontinuierlich über einen Sammelbehälter. In diesem Sammelbehälter registriert ein optischer Sensor den Füllstand. Ist der kritische Füllstand erreicht, schaltet der Sensor auf grün und aktiviert eine Zeitschaltuhr. Nach Ablauf einer eingestellten Zeit (300 Sekunden) wird das Produkt über ein Drei-Wege-Ventil entweder in den Auffangbehälter oder in den Ausschussbehälter (siehe Abbildung 4.28) ausgeworfen. Der Füllstand sinkt somit wieder unterhalb des Sensors, wird jedoch nicht komplett abgesenkt. Dies dient einer Gassperre - der im Reaktor vorhandene Reaktionsdruck kann somit nicht in den Auffangbehälter gelangen. Dies würde in der Folge auch zu einer spontanen Druckabsenkung im Reaktor führen.

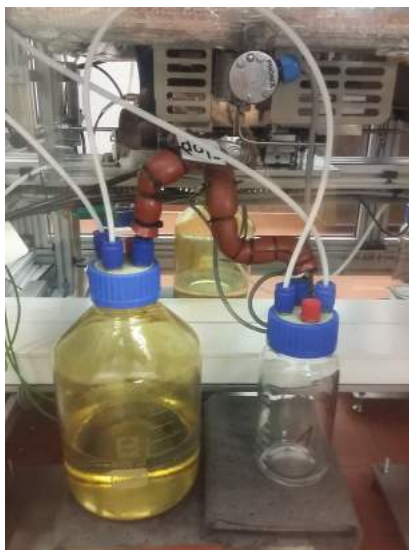


Abbildung 4.28: Optischer Sensor (Phönix), links Ausschussbehälter, rechts Auffangbehälter

Bei dem durch Hydrierung gewonnenen Produkt handelt es sich um ein sogenanntes „Total Liquid Product“. Das bedeutet, dass es sich hierbei noch um ein Rohprodukt handelt. Es können demnach noch Gase (z.B.: H_2S) und sonstige Begleitstoffe im Wachs gelöst sein. Bevor das Produkt weiter verwendet werden kann, muss es noch entgast bzw. gestrippt werden.

4.5.3.5 Druckregelung

Die Druckregelung erfolgt über das „Equilibrar“-Drucksystem. Dabei wird der Druck mithilfe eines Vordruck-Reglers über eine Membran geregelt. Dadurch wird ein Hystereseeffekt oder Abreißdruck verhindert. Ein Referenzdruck hält eine flexible Membran auf eine Platte. Auf dieser Platte befinden sich Strömungskanäle, über die bei Überdruck im System ein Volumenstrom abgelassen wird. [49]

4.5.4 Hydrierziel und ökonomische Betriebsweise

Als festgelegtes Hydrierziel liegt das Erreichen der Saybolt-Farbzahl 30, sowie ein Schwefelsäuretest mit der Note 1. Um diese Anforderungen zu erfüllen, ist es notwendig, geeignete Hydrierbedingungen zu finden. Folgende Parameter spielen dabei eine wesentliche Rolle:

- Druck (Partialdruck H_2)
- Temperatur
- LHSV („Liquid Hourly Space Velocity“)
- H_2 :Wachs Verhältnis

Wird das Hydrierziel erreicht, so sollen die Parameter für eine möglichst ökonomische Betriebsweise optimiert werden. Dabei soll Bezug auf Hydrierbedingungen realer Anlagen genommen werden. In Folge werden die Parameter kurz beschrieben:

Druck

Da der Druck nur mit Wasserstoff eingestellt wird, handelt es sich um den Partialdruck von Wasserstoff. Komponenten, die von der Wachs-Phase in die Gas-Phase übergehen, haben ebenfalls Einfluss auf den Partialdruck, jedoch kann dieser Anteil am Gesamtdruck vernachlässigt werden. Bei den Versuchen wurde der Druck von 35-140 bar variiert.

Temperatur

Die für die Hydrierung notwendigen Temperaturen wurden mittels Begleitheizungen eingestellt. Bei dem Reaktor ist es möglich, Temperaturen bis 400°C einzustellen. Die Versuche wurden bei Temperaturen von 280°C bis 340°C durchgeführt.

LHSV

Die LHSV ist die „Liquid Hourly Space Velocity“ oder auch Raumgeschwindigkeit. Dabei wird der Volumenstrom an Wachs auf das Katalysatorvolumen bezogen. Sie ist somit ein Maß für die Katalysatorbelastung. Des Weiteren ist sie ein Vergleichswert mit anderen Versuchs- als auch Industrieanlagen. Gleichung 4.1 zeigt die Berechnung der LHSV.

$$LHSV = \frac{\dot{V}_{Wachs}}{V_{Kat}} \quad (4.1)$$

Die LHSV hat somit die Einheit 1/Zeit und entspricht dem Kehrwert der Verweilzeit. Typische Werte für Hydrieranlagen liegen zwischen 0,5 und 2 h⁻¹ [45]. Weiters ist bei der Berechnung der LHSV die Temperaturabhängigkeit des Volumenstromes zu beachten. Um einen Vergleichswert für die Katalysatorbelastung herzustellen, muss der Wert auf eine Referenztemperatur bezogen werden. Tabelle 4.2 zeigt die Berechnung der LHSV bei 15°C über das Verhältnis der entsprechenden Dichten. Dabei ist ρ_{15} die Dichte des Wachses bei 15°C und ρ_T die Dichte des Wachses bei entsprechender Betriebstemperatur.

$$LHSV_{15} = \frac{\dot{V}_{Wachs}}{V_{Kat}} * \frac{\rho_{15}}{\rho_T} \quad (4.2)$$

H₂:Wachs-Verhältnis

Das H₂:Wachs-Verhältnis stellt das Volumenverhältnis von Normliter (0°C, 101325 Pa) Wasserstoff zu flüssigem Wachs dar. Dieser Parameter wurde auf Erfahrungswerten basierend auf ein Verhältnis von etwa 660:1 eingestellt. Dadurch ergibt sich ein großer Wasserstoff-überschuss. Dieser gewährleistet zum einen eine konstant gute Hydrierung und hält des Weiteren das Reaktionsgleichgewicht auf der Produkt Seite.

4.5.5 Versuchsprogramm für Wachs A und Wachs B

Beide Wachsschnitte wurden über einen Zeitraum von etwa 500 h hydriert. Für Wachs A wurden Anfangsbedingungen von p=140 bar, T=280°C, einer LHSV von 0,5 h⁻¹ und einem H₂:Wachs-Verhältnis von 660:1 gewählt. Da bei dem ersten Versuch bereits die optimalen Werte (Saybolt-Zahl 30, Schwefelsäuretest mit der Note 1) erreicht wurden, konnten im nächsten Schritt die Parameter in Richtung Ökonomie optimiert werden. Dabei war es erstrebenswert, in erster Linie den Druck abzusenken, da dieser Parameter beim Anfertigen und Betreiben einen wesentlichen Kosten- und Aufwandsfaktor darstellt. Weiters wurde bezüglich Ökonomie der Durchsatz variiert. Damit konnte festgestellt werden ob ein größerer Durchfluss Einfluss auf die Produktqualität haben könnte. Im nächsten Schritt wurde Wachs A bei den vorher ermittelten Bedingungen im Zuge eines Langzeitversuches gesammelt. Ziel hierbei war es etwa 3 kg Wachs mit einer optimalen Qualität als Grundstock für weitere Experimente und Analysen zu generieren. Weiters konnte im Zuge dieses Langzeitversuches die Produkt Konstanz im Zuge einer eventuellen Katalysatordeaktivierung ermittelt werden.

Nach dieser Sammelphase wurde Wachs B hydriert. Aufgrund der schon anfangs deutlich schlechteren dunkleren Farbe war es hierbei vor allem das Ziel, eine möglichst gute Aufhellung durch die Hydrierung zu erzielen. Dazu wurde die Temperatur schrittweise erhöht. Dies bewirkte eine signifikante Erhöhung der Saybolt-Zahl.

Tabelle 4.5 und Tabelle 4.6 zeigen das jeweilige Versuchsprogramm für die Hydrierung der Wachse. Zu sehen ist, dass bei Wachs A vor allem der Parameter Druck gesenkt

werden konnte (Ökonomie) und bei Wachs B in erster Linie der Parameter Temperatur nach oben variiert werden musste (bestmögliche Aufhellung des Produktes). Dies resultiert aus den unterschiedlichen Anfangsqualitäten der Wachschnitte.

Tabelle 4.5: Parametervariation Wachs A

Versuch	p [bar]	T [°C]	LHSV [1/h]	H ₂ :Wachs
HDTA 1	140	280°C	0,5	660
HDTA 2	100	280°C	0,5	660
HDTA 3	60	280°C	0,5	660
HDTA 4	60	260°C	0,5	660
HDTA 5	60	280°C	0,75	650
HDTA 6	35	280°C	0,5	660

Tabelle 4.6: Parametervariation Wachs B

Versuch	p [bar]	T [°C]	LHSV [1/h]	H ₂ :Wachs
HDTB 1	140	280°C	0,5	660
HDTB 2	140	300°C	0,5	660
HDTB 3	100	300°C	0,5	660
HDTB 4	140	320°C	0,5	660
HDTB 5	140	340°C	0,5	660

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Hydrierung der Wachse A und B

Wachs A und Wachs B wurden nun bei Temperaturen von 280°C bis 340°C und bei Drücken von 35 bis 140 bar hydriert. Des Weiteren wurde die LHSV mit 0,5 oder 0,75 h⁻¹ variiert. Die nächsten Abbildungen zeigen die aufgenommenen Betriebsweisen sowie jeweils eine Änderung eines Hydrierparameters.

In Abbildung 5.1 ist zu sehen, wie der Druck von 100 bar auf 60 bar abgesenkt wurde. Nach Erreichen des neu eingestellten Druckes, ist durch die Regelung ein leichtes Überschwingen erkennbar. Die Einstellung mit 100 bar und die danach gefahrene Einstellung mit 60 bar ist sehr konstant.

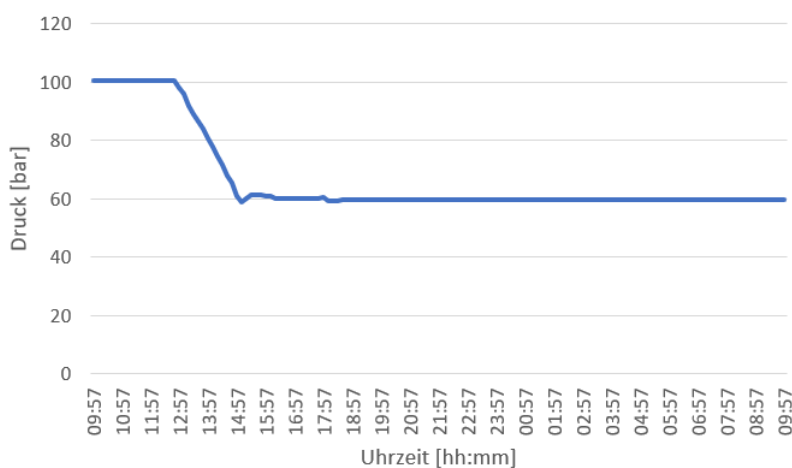


Abbildung 5.1: Absenkung des Druckes über eine Druckstufe

In Abbildung 5.2 ist zu sehen, wie die Temperatur im Reaktor von 280°C auf 260°C abgesenkt wurde. Die Temperaturmesstellen TM1 und TM6 liegen, wie an dem niedrigeren Temperaturniveau zu sehen, außerhalb der Reaktionszone. Weiters ist nach Einstellung des neuen Temperaturniveaus ein leichtes Überschwingen erkennbar. Dieses pendelt sich im Zeitraum von etwa einer Stunde gut ein. Danach stellt sich wieder eine sehr konstante Temperaturverteilung im Reaktor ein.

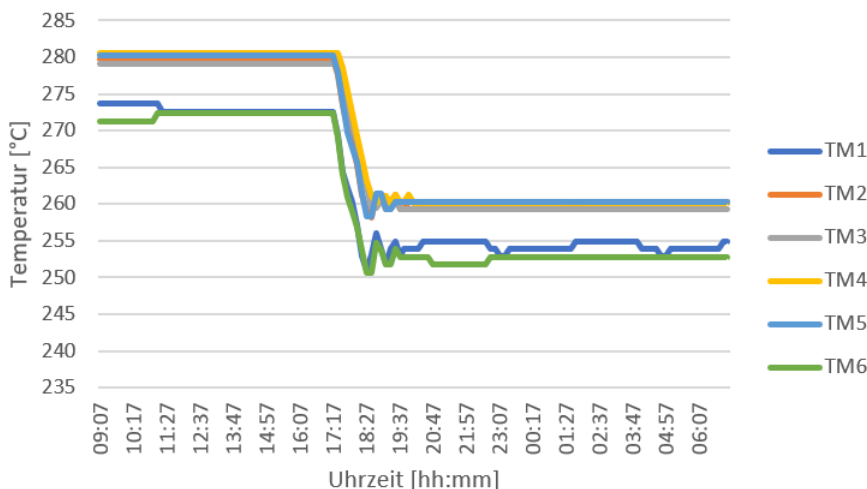


Abbildung 5.2: Absenkung der Temperatur über eine Temperaturstufe

Abbildung 5.3 zeigt, wie der Feedstrom (bei Betriebsbedingungen) von 0,9 auf 1,37 ml/min angehoben wurde. Dies entspricht einer Anhebung der $LHSV_{15}$ von $0,5 \text{ h}^{-1}$ bzw. $0,75 \text{ h}^{-1}$. Die Temperatur wurde gleichzeitig von 260°C auf 280°C angehoben (vgl. HDTA 4 auf HDTA 5). Die Feedzufuhr erfolgte, wie zu sehen ist, sehr konstant. Der Peak um 12.00 deutet auf einen kurzen Ausfall der Datenaufzeichnung hin.

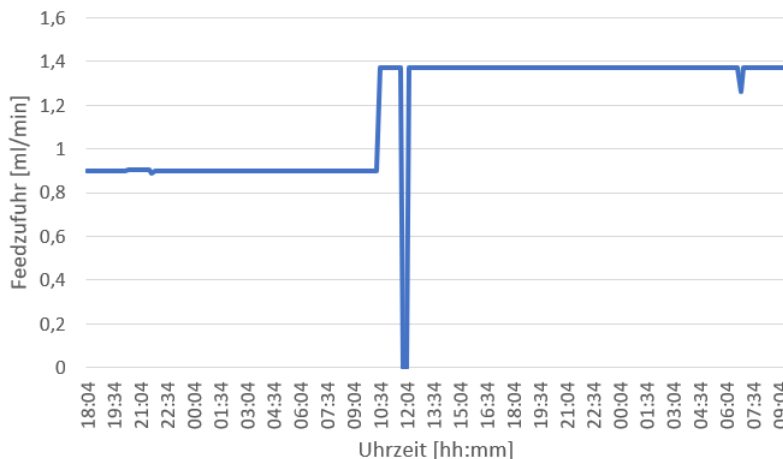


Abbildung 5.3: Anheben der $LHSV_{15}$ von $0,5$ auf $0,75 \text{ h}^{-1}$

Formel 5.1 und 5.2 zeigen, wie sich aus dem Volumenstrom in ml/min und dem Katalysatorvolumen die jeweilige $LHSV$ ermitteln lässt. Bei einem Volumenstrom an Wachs von $0,84 \text{ ml/min}$ (bei $T 15^\circ\text{C}$) und einem Katalysatorvolumen von 102 ml ergibt sich somit:

$$LHSV_{15} = \frac{0,84 \text{ ml/min}}{102 \text{ ml}} = \frac{50,4 \text{ ml/h}}{102 \text{ ml}} = 0,494 \frac{1}{h} \quad (5.1)$$

Ein Feedstrom von 1,28 ml/min (bei T 15°C) ergibt entsprechend eine LHSV von 0,75:

$$LHSV_{15} = \frac{1,28 \text{ ml/min}}{102 \text{ ml}} = \frac{76,8 \text{ ml/h}}{102 \text{ ml}} = 0,753 \frac{1}{h} \quad (5.2)$$

5.2 Überprüfung der Produkt Konstanz mittels Massenbilanz

5.2.1 Werte aus der Datenaufzeichnung

Abbildung 5.4 zeigt die Daten aus der Wägung von Feed- und Produktstrom im Zeitraum von etwa 3 Tagen. Die orange Linie (Feedstrom) zeigt den relativ konstanten Verbrauch des Feed-Wachses. An den Stufen ist jeweils das Nachfüllen des Wachses ersichtlich. Die blaue Linie zeigt die Wägung des Produktes. Durch Behälterwechsel und Umstellung zwischen Ausschuss und Auffangbehälter (Probennahme) ist diese Linie sehr unregelmäßig. Da diese so aufgenommenen Daten nicht konkret auszuwerten sind, wurde eine manuelle Massenbilanz über einen Zeitraum von etwa 16 h durchgeführt. Der entsprechende Abschnitt ist in Abbildung 5.4 rot dargestellt und in Abbildung 5.5 genauer zu sehen.

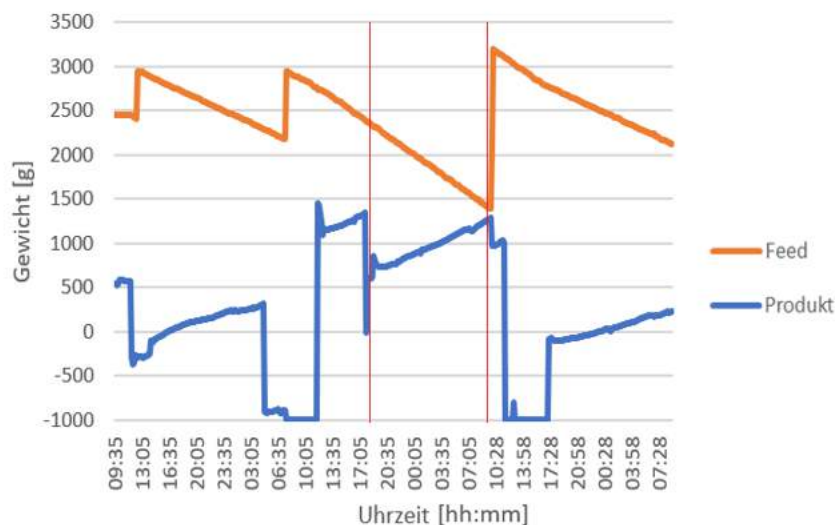


Abbildung 5.4: Darstellung der Waage von Produkt- und Feedstrom

5.2.2 Manuelle Massenbilanz

Um die aufgenommenen Daten zu spezifizieren, wurde eine Massenbilanz bei konstanten Hydrierbedingungen von 60 bar, 260°C und einer LHSV von 0,5 h⁻¹ durchgeführt. Dazu wurde der Massenstrom des Feeds und der Massenstrom des Produktes durch Wägung bestimmt. Die Massenbilanz wurde über einen Zeitraum von etwa 16h durchgeführt.

Dabei war insbesondere das Volumen in den Kolbenspritzenpumpen zu beachten. Abbildung 5.5 zeigt den entsprechenden Zeitabschnitt aus der Datenaufzeichnung.

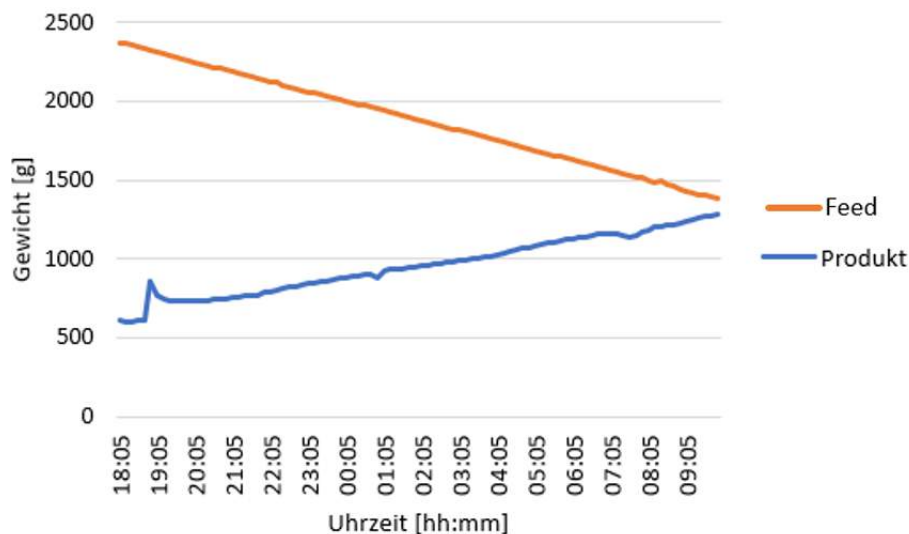


Abbildung 5.5: Darstellung der Waage des in Abbildung 5.4 dargestellten roten Bereichs

Tabelle 5.1 zeigt die Durchführung der manuellen Massenbilanz. Daraus resultiert eine Differenzmasse von 2 g, welche über einen Verlust über die Offgas-Leitung zu erklären ist. Außerdem sind Messungenauigkeiten sowie eine grobe Wägung zu berücksichtigen. Der auf die Differenzmasse bezogene Fehler ist im Bereich von 0,1%.

Tabelle 5.1: Manuelle Massenbilanz

Manuelle Massenbilanz	Masse Start	Masse Ende	Differenzmasse	Dauer
Feed Kolben A: 20ml Kolben B: 17ml	2391 g	1382 g	1009 g	16h
Produkt	1608 g	2615 g	1007 g	16h
Verlust			2 g	

5.3 Analysen der hydrierten Proben

5.3.1 Parametervariation Wachs A

Das hydrierte Produkt ist schneeweiß, in der flüssigen Phase glasklar und frei von Geruchsmerkmalen. Um dennoch einen Hydrierunterschied feststellen zu können, wird nun auf die weiteren Analysen eingegangen. In Abbildung 5.6 ist der optische Vergleich zwischen dem Einsatz Wachs A und dem hydrierten Wachs A zu sehen. Das auf der rechten

Seite zu sehende hydrierte Wachs wurde bei einer Temperatur von 280°C, einem Druck von 140 bar und einer LHSV von 0,5 h⁻¹ hydriert.

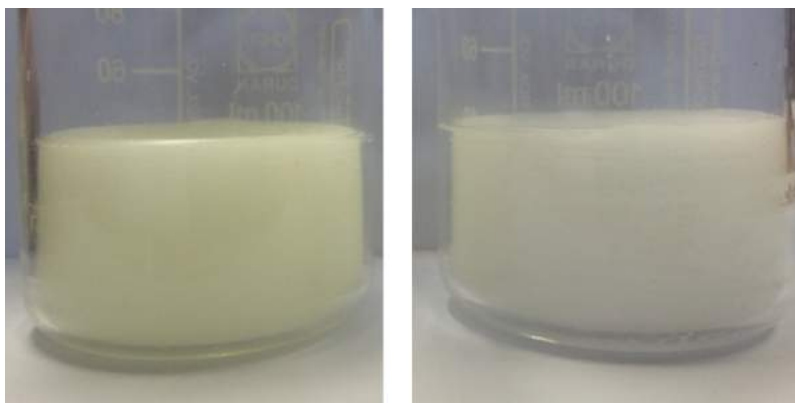


Abbildung 5.6: Links Feed Wachs A, rechts hydriertes Wachs A

Tabelle 5.2 zeigt die Hydrierversuche HDTA 1 bis HDTA 6 mit den gewählten Bedingungen und den zugehörigen Analysen.

Tabelle 5.2: Daten Wachs A

Wachs A	Feed	HDTA 1	HDTA 2	HDTA 3	HDTA 4	HDTA 5	HDTA 6
Druck [bar]	-	140	100	60	60	60	35
Temperatur [°C]	-	280	280	280	260	280	280
LHSV [1/h]	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,75	0,5
Saybolt-Farbzahl [-]	15	30	30	30	30	30	30
Schwefelsäuretest [-]	3	1	1	1	2	1	1,5
Erstarrungspunkt [°C]	58	58,0	58,0	58,5	58,0	58,5	58,5
NPZ 25°C [mm/10]	52	51	51	50	49	51	51
Ölgehalt [%]	5,84	6,13	5,64	5,61	5,30	5,20	5,39
Versuchszeit [h]	-	28,5	24,5	29	41	30	38

Wie bereits erwähnt, hat der Feed von Wachs A eine Saybolt-Zahl von 15. Der Schwefelsäuretest ergab eine Note von 3, was bedeutet, dass in dem Feed noch erhebliche Unreinheiten vorhanden sind.

Beim ersten Hydrierversuch wurden durch das Erreichen der Sayboltzahl 30 und dem Schwefelsäuretest mit der Note 1 optimale Ergebnisse erreicht. Deswegen konnten die Bedingungen direkt in Richtung Ökonomie optimiert werden. Bei einer gleichbleibenden Saybolt-Zahl von 30 und einem Schwefelsäuretest mit der Note 1 konnte der Druck bis auf 60 bar reduziert werden. Erst bei Absenken des Drucks auf 35 bar (HDTA 6, 280°C, LHSV 0,5) wurde der Schwefelsäuretest schlechter bewertet, was auf eine etwas schlechtere, aber immer noch ausreichend gute Hydrierung bei diesen Bedingungen hindeutet. Bei Betrachtung des Parameters Temperatur wurde bei einer Absenkung um 20°C (HD-TA 3 auf HD-TA 4) ein Schwefelsäuretest mit der Note 2 erhalten.

Eine Anhebung der LHSV auf $0,75 \text{ h}^{-1}$ (HDTA 4 auf HDTA 5) brachte keine bemerkbare Beeinflussung der Analyseergebnisse. Dies bedeutet, dass der Durchfluss um 50% gesteigert werden kann, ohne einen bemerkbaren Einfluss auf die Hydrierung zu haben.

5.3.2 Langzeitversuch Wachs A

Tabelle 5.3 zeigt die Daten aus dem Langzeitversuch über etwa 100 h von Wachs A. Dabei wurden Bedingungen von 100 bar, 280°C und einer LHSV von $0,5 \text{ h}^{-1}$ gewählt. Diese Bedingungen entsprechen denen aus Versuch HDTA 2 und sind daher mit HDTA 2-1 bis HDTA 2-5 deklariert. Diese Parameter resultieren aus der Überlegung, bei einem nicht zu hohen Druck, ein möglichst gut hydriertes Wachs zu erhalten. Der höhere Druck wurde als schärfere Hydrierbedingung gewählt, da zu dem Zeitpunkt die Analysen bezüglich des Arzneibuches noch ausständig waren und mit der Sammelprobe ebenfalls das Arzneibuch erfüllt werden sollte.

Weiters wurde durch den Langzeitversuch eine Rückstellprobe für weitere Experimente und Analysen gesammelt. Zwischen den einzelnen Proben sind jeweils etwa 24h vergangen. Die Probe mit HDTA 2-5 wurde aus dem gesammelten Produkt gezogen.

Tabelle 5.3: Daten aus dem Langzeitversuch Wachs A

Langzeitversuch Wachs A	Feed	HDTA 2-1	HDTA 2-2	HDTA 2-3	HDTA 2-4	HDTA 2-5
Druck [bar]	-	100	100	100	100	100
Temperatur [$^\circ\text{C}$]	-	280	280	280	280	280
LHSV [1/h]	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Saybolt-Farbzahl [-]	15	30	30	30	30	30
Schwefelsäuretest [-]	3	1	-	-	-	1
Erstarrungspunkt [$^\circ\text{C}$]	58	58,0	58,0	58,0	58,5	59
NPZ 25°C [mm/10]	52	50	51	50	49	52
Ölgehalt [%]	5,84	5,86	5,45	-	-	5,54
Versuchszeit [h]	-	22	46	70	94	94

Bei den aus dem Langzeitversuch gezogenen Proben wurden sehr ähnliche Ergebnisse erhalten. Dies deutet auf einen sehr konstanten Betrieb der Hydrieranlage hin. Eine in dieser Zeit auftretende Katalysatordeaktivierung konnte somit ebenfalls ausgeschlossen werden.

5.3.3 Parametervariation Wachs B

In Abbildung 5.7 ist der optische Vergleich zwischen Einsatz Wachs B und dem hydrierten Wachs B zu sehen. Die auf der rechten Seite zu sehende Probe wurde bei einer Temperatur von 320°C , einem Druck von 140 bar und einer LHSV von $0,5 \text{ h}^{-1}$ hydriert.

Im Gegensatz zu dem Vergleich von Wachs A ist hier der Unterschied optisch eindeutiger. Die Farbe vom Feed B rührt, wie schon vorher beschrieben, vor allem von Katalysatorfeinstpartikeln. Diese werden vermutlich durch die Schüttung vom Hydrierreaktor abgefangen. Auch andere farbgebende Einflüsse wurden durch die Hydrierung entfernt.

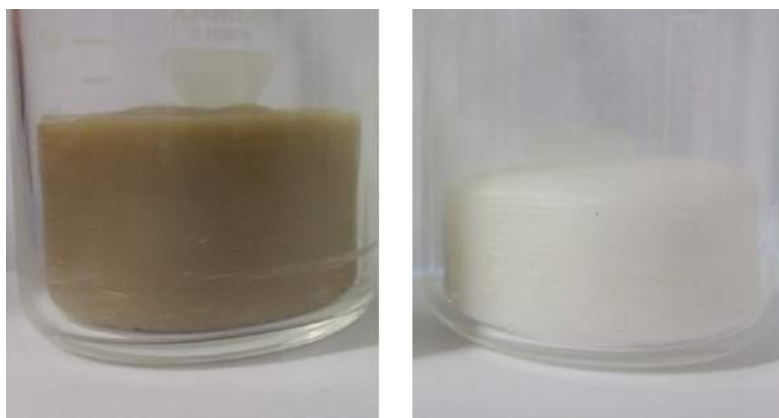


Abbildung 5.7: Links Feed Wachs B, rechts hydriertes Wachs B

Das hydrierte Produkt ist ebenfalls schneeweiß. Durch die höhermolekularen Strukturen ist das weiß im Vergleich zum Wachs A „satter“. In der flüssigen Phase ist das hydrierte Wachs erst bei Temperaturen ab 130°C zur Gänze klar. Bei Temperaturen um 100°C ist teils eine leichte Trübung zu sehen. Dies ist auf die längeren Paraffinketten (bis größer C100) zurückzuführen. Diese neigen auch bei hoher Temperatur dazu, Kristalle zu bilden.

Wie in Tabelle 5.4 zu sehen, wurde eine Saybolt-Zahl von 30 nicht erreicht. Somit konnte der Schritt in Richtung Ökonomie nicht oder nur teils durchgeführt werden. Der Fokus wurde bei dieser Versuchsreihe in Richtung bestmöglicher Reinheit gemacht. Als Indikator für den Hydriererfolg konnte dabei nur die Saybolt-Zahl herangezogen werden, da der Schwefelsäuretest aufgrund des hohen Schmelzpunktes nicht mehr durchführbar war.

Tabelle 5.4: Daten Wachs B

Wachs B	Feed	HDTB 1	HDTB 2	HDTB 3	HDTB 4	HDTB 5
Druck [bar]	-	140	140	100	140	140
Temperatur [°C]	-	280	300	300	320	340
LHSV [1/h]	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Saybolt-Farbzahl [-]	OOS	18	26	23	27	28
Schwefelsäuretest [-]	-	-	-	-	-	-
Erstarrungspunkt [°C]	85	---	85,5	86,0	85,0	84,0
NPZ 25°C [mm/10]	9	---	8	9	9	9
Ölgehalt [%]	0,97	---	0,95	0,80	0,95	1,14
Versuchszeit [h]	-	35,5	35,5	26	32	39

Das Feed-Wachs B ist aufgrund der dunklen Farbe (siehe Abbildung 4.23) nicht mit der Saybolt-Farbskala zu messen (OOS - Out of Scale). Um die Farbe dennoch beurteilen zu können, wurde auf die gröbere ASTM-Farbskala zurückgeriffen. Hierbei wurde ein Wert von 5 festgesetzt.

Als Startwerte wurden für die Versuche mit dem höherschmelzenden Wachs die gleichen Anfangsparameter wie für das Wachs A gewählt (140 bar, 280°C, LHSV 0,5 h⁻¹). Mit diesen Bedingungen wurde eine Saybolt-Zahl von 18 erreicht. Weiters wirkte sich eine Druckabsenkung unmittelbar negativ auf die Saybolt-Zahl aus (siehe Unterschied zwischen HDTB 2 auf HDTB 3).

Bei den Versuchen konnte infolge weiterer Temperaturerhebungen der Wert der Saybolt-Zahl bis auf 28 angehoben werden. Hierfür waren allerdings Temperaturen von bis zu 340°C notwendig. Bei diesen Temperaturen waren jedoch erhebliche Crack-Reaktionen ersichtlich (siehe Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9). Auch der höhere Ölgehalt weist auf Crack-Reaktionen hin (Tabelle 5.4, HDTB 5).

5.3.3.1 Temperatureinfluss auf Wachs B

Abbildung 5.8 zeigt die Siedekurven vom Feed B und dem bei unterschiedlichen Temperaturen hydrierten Wachs B. Bei steigender Temperatur ist ein immer früherer Siedebeginn zu sehen. Weiters ist zu sehen, dass sich in einem höherem Massenbereich die Siedetemperaturen angleichen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass niedermolekulare Anteile eher von Crack-Reaktionen betroffen sind. Die Messwerte zu Abbildung 5.8 sind dem Anhang unter Tabelle 7.5 zu entnehmen.

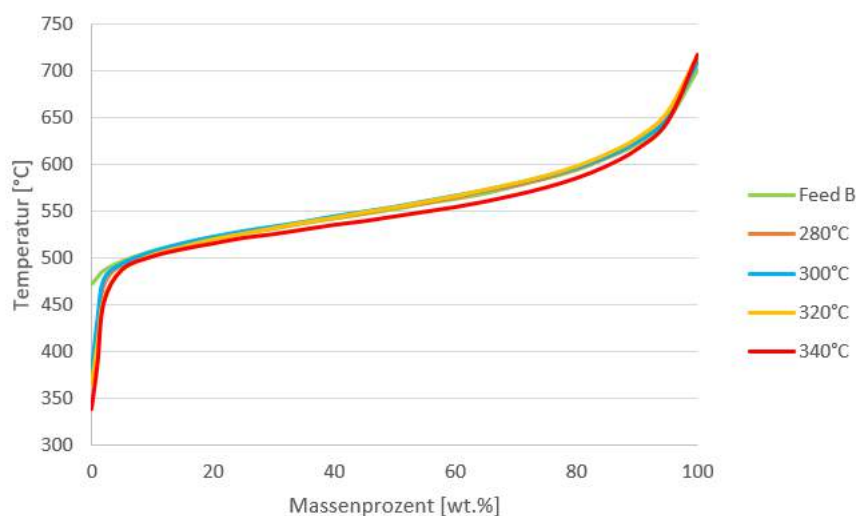


Abbildung 5.8: Siedevergleich

Abbildung 5.9 zeigt das Chromatogramm von dem Einsatzstoff Wachs B (rot) verglichen mit dem bei 340°C hydrierten Wachs B (blau). Zu sehen ist, dass bei dem hydrierten Wachs viel früher Peaks detektiert wurden. Dies deutet eindeutig auf Crack-Reaktionen

hin. Dies bedeutet dass höhere Hydriertemperaturen den Ölgehalt und auch die Härte des Waxes durch Cracken beeinflussen können. Dies ist bei der Wachs-Hydrierung nicht erwünscht, kann jedoch in einem gewissen Rahmen toleriert werden.

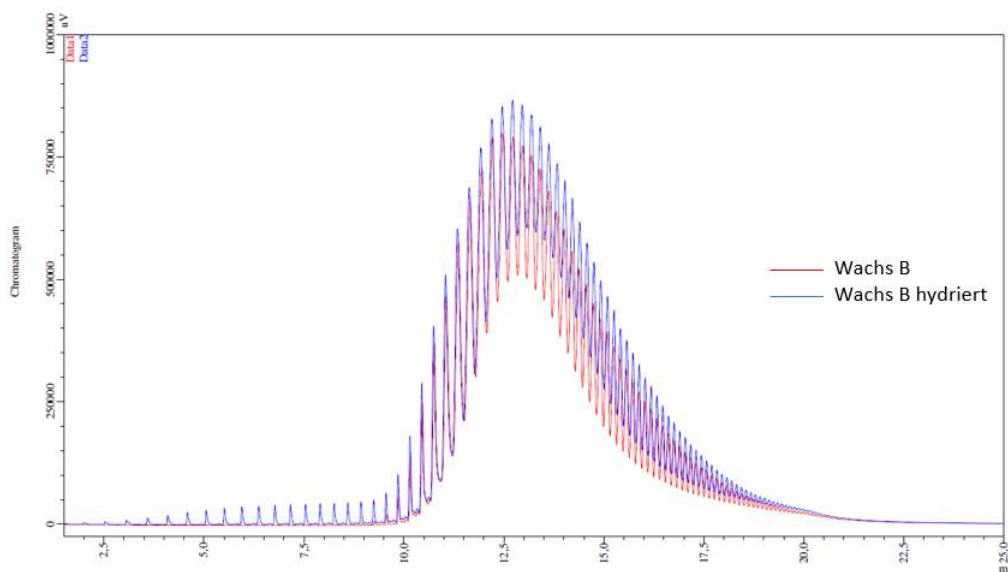


Abbildung 5.9: Roh-GC vom Feed Wachs B (rot), Wachs B hydriert (blau)

5.4 Erreichen von Industriestandards

5.4.1 Erfüllung der Anforderungen des Europäischen Arzneibuches

Das hydrierte Wachs A wurde nun auf die Erfüllung der Kriterien des Europäischen Arzneibuches bezüglich „Paraffinum solidum“ getestet. Die Anforderungen des Arzneibuches wurden in Kapitel 3.4 beschrieben. Die Auflagen des Europäischen Arzneibuches konnten für repräsentative Proben erfüllt werden. Auch die Probe mit 35 bar, 280°C und einer LHSV von 0,5 h⁻¹ (HDTA 6) konnte die Bedingungen erfüllen (siehe Abbildung 5.5). In Folge wird auf die Erfüllung der einzelnen Kriterien (IR-Spektroskopie, Schmelztemperatur, sauer oder alkalisch reagierende Substanzen, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, Sulfat) eingegangen:

Abbildung 5.10 zeigt den Vergleich eines aufgenommenen Spektrums des Feed Wachses A (blau) mit einem Vergleichsstandard der Firma „H&R“ (rot). Zu sehen ist, dass die Anforderung des Arzneibuches (Absorption in den gleichen Wellenlängenbereichen mit gleichen relativen Größen) nicht eindeutig erfüllt ist. Erst die hydrierten Proben konnten diese Anforderung erfüllen. Abbildung 5.11 zeigt den Vergleich eines aufgenommenen Spektrums des Hydrierten Wachses (blau) bei Hydrierbedingungen von 60 bar, 280°C und einer LHSV von 0,75 h⁻¹ mit dem Vergleichsstandard der Firma „H&R“ (rot). Die

5 Ergebnisse und Diskussion

Anforderung des Arzneibuches (Absorption in den gleichen Wellenlängenbereichen mit gleichen relativen Größen) konnte hier eindeutig erfüllt werden. Die Spektren zu den anderen analysierten Proben sind dem Anhang zu entnehmen.

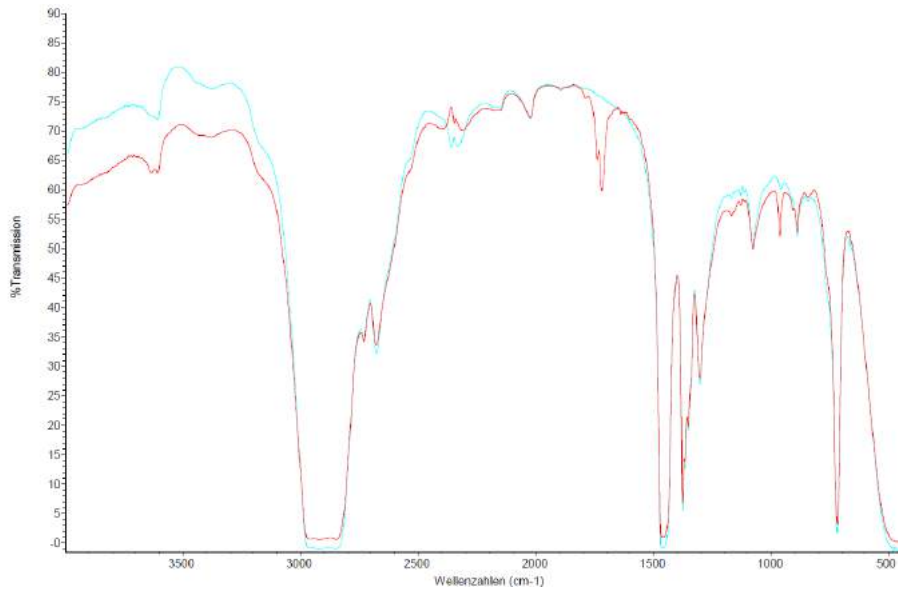


Abbildung 5.10: Vergleich der IR-Spektren des Feed Wachses A: rot, Referenz: blau

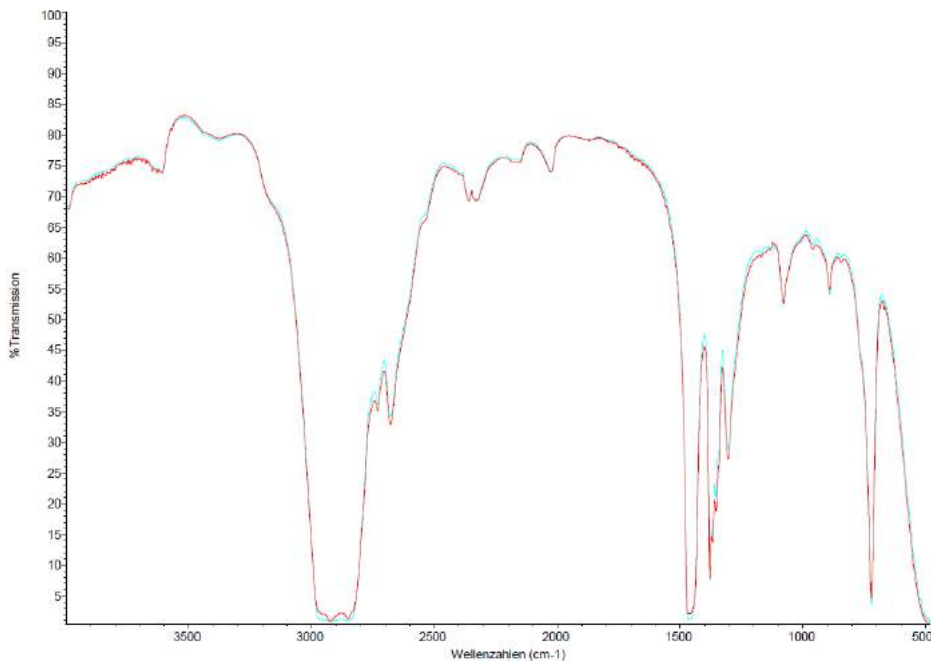


Abbildung 5.11: Vergleich der IR-Spektren des hydrierten Wachses (HDT 5): rot, Referenz: blau

Die Schmelztemperatur liegt bei jeder Probe im angeforderten Bereich von 50-61°C (siehe Kapitel 3.4). Der Test über die sauer oder alkalisch reagierenden Substanzen wurde von jeder Probe erfüllt.

Nur das Feed Wachs A erfüllt die Prüfung auf polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe nicht. Dies ist auf die mögliche Entstehung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe bei der FT-Synthese oder der thermischen Fraktionierung zurückzuführen.

Der Sulfat-Test zeigt, dass der Sulfatanteil in allen hydrierten Proben weniger als 150 ppm beträgt. Bei dem unhydrierten Feed ist dies nicht der Fall. Dies bedeutet es befinden sich mehr als 150 ppm Sulfat im Feed Wachs A.

Wachs A ist aufgrund des zu hohen Ölgehalts für den Einsatz als „synthetic paraffin“ bezüglich FDA nicht geeignet. Um auch die Kriterien der FDA zu erfüllen, müsste die thermische Auftrennung in Richtung eines niedrigeren Ölgehaltes optimiert werden. Tabelle 5.5 zeigt eine Zusammenfassung über die Erfüllung der Kriterien des Arzneibuches für die entsprechenden Proben.

Tabelle 5.5: Erfüllung des Arzneibuches

Wachs A	Feed	HDTA 1	HDTA 2	HDTA 3	HDTA 4	HDTA 5	HDTA 6
Druck [bar]	-	140	100	60	60	60	35
Temperatur [°C]	-	280	280	280	260	280	280
LHSV [1/h]	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,75	0,5
IR-Spektroskopie	siehe Spektrum	siehe Spektrum	siehe Spektrum	siehe Spektrum	siehe Spektrum	siehe Spektrum	siehe Spektrum
Schmelztemperatur [°C]	59	59	60	57	59	59	55
Sauer oder alkalisch reagierende Substanzen	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe	✗	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Sulfat <150ppm	✗	✓	✓	✓	✓	✓	✓

5.4.2 Erfüllung der FDA für Wachs B

Wachs B wurde aufgrund des hohen Schmelzpunktes für die Erreichung der FDA-Kriterien vorgesehen. Der Schmelzpunkt weist bei der FDA im gegensatz zum Arzneibuch keine obere Grenze auf.

Wie in Tabelle 5.6 zu sehen, sind die Kriterien des Erstarrungspunktes ($>50^{\circ}\text{C}$) und des Ölgehalts ($<2,5\%$) bei allen Proben erfüllt. Das Kriterium der Absorption in Decalin konnten im Zuge dieser Arbeit nicht mehr überprüft werden. Jedoch kann aufgrund der guten Hydrierergebnisse und der hohen Sayboltzahlen auch von der Erfüllung dieses Kriteriums ausgegangen werden.

Tabelle 5.6: Erfüllung der FDA

Wachs B	HDTB 1	HDTB 2	HDTB 3	HDTB 4	HDTB 5
Druck [bar]	140	140	100	140	140
Temperatur [°C]	280	300	300	320	340
LHSV [1/h]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Erstarrungspunkt >50°C	✓	✓	✓	✓	✓
Öl Gehalt <2,5%	✓	✓	✓	✓	✓
Absorption in Decalin	offen	offen	offen	offen	offen

5.5 Umbau der FT-Anlage zur Effizienzsteigerung

Im Zuge dieser Diplomarbeit wurde die FT-Laboranlage einerseits auf Flaschengas umgestellt und andererseits mit einem Tailgasrecycling ausgestattet. Die Umstellung auf Flaschengas war ein notwendiger Schritt, um auch unabhängig von einem Vergaser Versuche durchführen zu können. Das Tailgasrecycling wurde einerseits eingeführt, um eine möglichst gute CO-Konversion zu erhalten und andererseits um ein weiteres Vergleichskriterium zu einer Industrieanlage zu erhalten. [50]

5.5.1 Umbau der Anlage

Der Umbau der Anlage erfolgte in mehreren Stufen. Durch die Umstellung auf Flaschengas wurden die Elemente der Gasreinigung (RME-Wäscher, Aktivkohlefilter, Zinkoxid-Adsorber und Kupferoxid-Adsorber) bygepasst. Die Versorgung mit Flaschengas erfolgt mit entsprechenden Bündeln mit Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Stickstoff. Kohlenmonoxid und Wasserstoff sind die Reaktionspartner für die FT-Synthese. Stickstoff dient als Trägergas beziehungsweise zur Simulierung der Inerten Anteile des Produktgases aus der Biomassevergasung.

Abbildung 5.12 zeigt ein vereinfachtes Fließbild der umgebauten Anlage. Zu sehen ist insbesondere die Änderung der Gasversorgung aus den entsprechenden Bündeln und der eingebaute Tailgas-Strang. Aus der Gasreinigung ist der Zinkoxid-Adsorber noch vorhanden. Dieser dient zum einen zur Gasvorheizung und zum anderen als „Sicherheitsgasreinigung“.

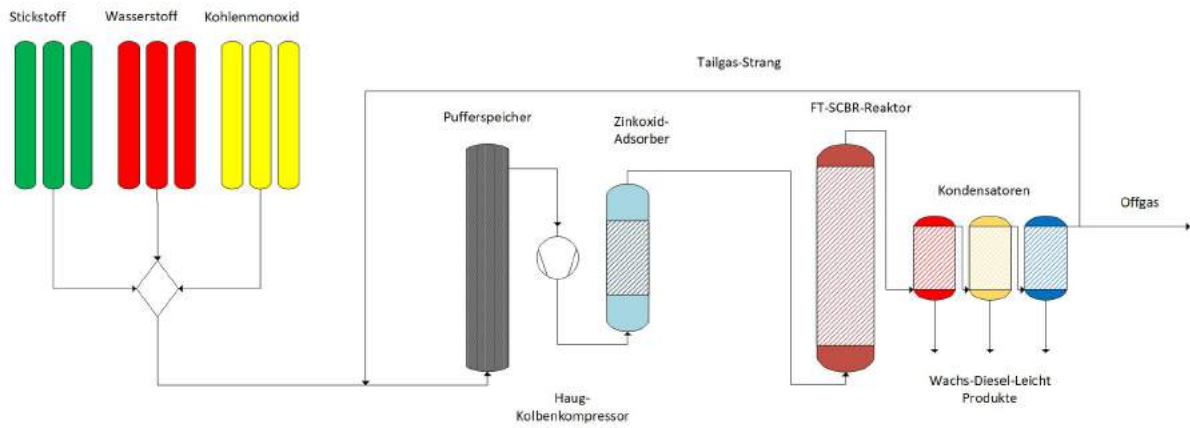


Abbildung 5.12: Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der umgebauten FT-Anlage

Im Folgenden wird nun die umgebauten Anlage kurz beschrieben.

Zunächst gelangen CO, N₂ und H₂ aus den Flaschenbündeln (siehe Abbildung 5.13) in das Technikum. Von dort gelangen die Gase nach entsprechenden Druckreduzierungen über die neu gelegten Leitungen zur „Gasmischeinheit“. Das Gas strömt nun über die jeweiligen Sicherheitsventile, Kugelhähne und Filter. Die Einstellung des H₂/CO-Verhältnisses, der Stickstoffmenge und der Rückführung des Tailgases erfolgt über das Prozessleitsystem. Die Mischung der Gase erfolgt über ein Mischkrenz. Das gemischte Gas bestehend aus H₂, CO, N₂ und Tailgas wird nun in den Pufferspeicher und nach entsprechender Komprimierung und Temperierung über den Zinkoxid-Adsorber in den FT-Reaktor geleitet.



Abbildung 5.13: Versorgung mir Flaschenbündeln aus dem Gaslager

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Zuge dieser Arbeit konnten zwei durch die Fischer-Tropsch-Synthese gewonnene Wachsschnitte (Wachsschnitt A und Wachsschnitt B) mit der Methode der Hydrierung auf eine sehr hohe Qualität aufgereinigt werden. Für die Beurteilung der Qualität des Wachses nach der Hydrierung wurde in erster Linie die Farbe anhand der Sayboltzahl und ein speziell entwickelter Schwefelsäuretest herangezogen. Für Wachsschnitt A wurde die Erfüllung des Europäischen Arzneibuches bezüglich Hartparaffin und für Wachsschnitt B die Erfüllung der Amerikanischen Food and Drug Administration angestrebt. Diese Ziele waren aufgrund der unterschiedlichen Schnittlage der Wachse festgelegt.

Für Wachs A konnten im Zuge einer Parametervariation Hydrierbedingungen ermittelt werden, wobei der Fokus neben Qualität auch auf Ökonomie gelegt werden konnte. Ohne einen Qualitätsverlust konnte der Druck bis auf 35 bar gesenkt werden. Auch der Durchfluss konnte bei gleichbleibender Qualität gesteigert werden.

Für Wachs A konnten nach dem Prozess der Hydrierung für repräsentative Proben die Kriterien des Europäischen Arzneibuches erfüllt werden. Somit könnte es in der Pharmazie und Kosmetik beispielsweise als Salbengrundlage eingesetzt werden. Abbildung 6.1 zeigt das Wachs A nach dem Prozess der Hydrierung.



Abbildung 6.1: Hydriertes Wachs A

Weiters wurde über einen Versuchszeitraum von etwa 100 h konstante Hydrierbedingungen eingestellt. Dabei sollten mögliche Veränderungen bei der Qualität der Hydrierung festgestellt werden. Bei diesem Versuch konnte keine Verschlechterung der Qualität des Wachses festgestellt werden. Gezogene Proben lieferten bei der Auswertung mit den verwendeten Analysemethoden keinen Hinweis auf eine mögliche Katalysatordeaktivierung. Weiters konnten bei dem Versuch etwa 3 kg Sammelprobe für weitere Analysen generiert werden.

Auch das Wachs B konnte im Zuge einer Parametervariation auf eine sehr gute Qualität aufgereinigt werden. Der Fokus bei der Hydrierung von Wachs B konnte aufgrund der ersten Hydrierergebnisse (Qualitätskriterien nicht vollständig erreicht) nicht auf eine ökonomische Fahrweise gelegt werden, da die dunklere Farbe des Wachses aufgrund der höhermolekularen Struktur nicht zur Gänze aufgehellt werden konnte. Daher war eine möglichst gute Aufhellung das Ziel. Im Speziellen konnte die Farbe des Wachses bis auf eine Sayboltzahl von 28 angehoben werden. Allerdings waren hierfür Temperaturen von bis zu 340°C notwendig. Bei diesen Temperaturen wurden jedoch Crackreaktionen festgestellt. Dadurch wurde in erster Linie der Ölgehalt geringfügig höher. In Abbildung 6.2 ist das Wachs B vor und nach der Hydrierung zu sehen. Um das Wachs auch in Kontakt mit Lebensmittel verwenden zu können, muss das Wachs auf die Kriterien der FDA geprüft werden. Zwei der drei vorgeschriebenen Kriterien (Erstarrungspunkt größer 50°C und Ölgehalt kleiner 2,5%) konnten bereits nachgewiesen werden. Aufgrund der guten Farbe und Hydrierqualität ist auch das Erfüllen des letzten Kriteriums (vollständige Absorption in Dekalin) wahrscheinlich.



Abbildung 6.2: Unhydriertes Wachs (links), hydriertes Wachs (rechts)

Ausblick

Fossile Paraffinwachse finden derzeit in vielen Gebieten Anwendung. Fischer-Tropsch Wachse könnten fossile Wachse in fast allen Anwendungen ersetzen. Weiters ist dies ein wichtiger Schritt in Richtung Unabhängigkeit von Erdölprodukten. Um den steigenden Bedarf an Paraffinwachsen abzudecken (spezifischer Produktstrom), müsste in einer bestehenden Raffinerie der gesamte Feedstrom entsprechend angehoben werden. Dies ist in einer üblicherweise ausgelasteten Raffinerie kapazitativ und wirtschaftlich weder sinnvoll noch möglich. Dieser steigende Bedarf könnte bis auf weiteres über den Prozess der Fischer-Tropsch-Synthese abgefangen werden. Dadurch könnte ein weiterer Schritt in die ökonomische Nutzung von biogenen Quellen gemacht werden.

Weiters ist hierzu die Nutzung der gesamten Produktpalette ein essentieller Schritt. Wirtschaftlich liegt der Fokus, wie in vielen bisherigen Arbeiten beschrieben, nicht nur

auf dem Treibstoff (mittelmolekularer Bereich), sondern auch auf den für die chemische Industrie verwendbaren Stoffen. Dies sind im niedermolekularen Bereich Alkohole und Alphaolefine und im hochmolekularen Bereich Wachse. Alphaolefine können zu Polyalphaolefinen polymerisiert werden und können als Weichmacher und hochwertiges Schmiermittel verwendet werden. Hierzu könnten die Olefine und Alkohole aus dem FT-Produkt abgetrennt werden und müssten nicht hydriert werden.

Das Produktspektrum der FT-Synthese könnte dahingehend beispielsweise durch Katalysator- oder Temperaturvariationen optimiert werden (beispielsweise Mischung von Fe/Co Katalysatoren).

Ein weiterer Schritt Richtung Modifikation der Prozesskette wäre durch Anwendung der Reverse-Water-Gas-Shift Reaktion (RWGSR), bei der CO_2 mit H_2 in CO und H_2O umgewandelt werden kann (Abb. 6.3). Wasserstoff könnte aus Stromüberschuss mit Elektrolyseeinheiten gewonnen werden. Das aus der RWGSR gewonnene CO könnte nun mit dem Wasserstoff aus der Elektrolyse in FT-Produkte konvertiert werden. Das Konzept wäre somit ein „Electricity to FT“-Konzept, bei dem CO_2 nicht nur eingespart, sondern sogar verwertet werden könnte.

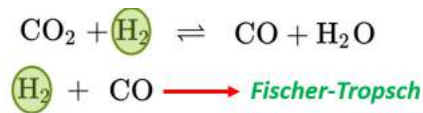


Abbildung 6.3: RWGS-Reaktion und Umwandlung des so gewonnenen CO mit H_2 aus Elektrolyseeinheiten

7 Anhang

Tabelle 7.1: Daten Paraffinverteilung Wachs A

C-Zahl	n Paraffin [w%]	Restl KW [w%]	C-Zahl	n Paraffin [w%]	Restl KW [w%]
13	0,01	0	32	3,97	1,98
14	0,02	0	33	3,69	2,28
15	0,04	0,01	34	3,21	1,93
16	0,07	0,03	35	2,78	2,16
17	0,16	0,07	36	2,26	1,66
18	0,42	0,14	37	1,81	1,36
19	0,97	0,34	38	1,34	0,91
20	1,80	0,50	39	0,95	0,67
21	2,84	0,81	40	0,62	0,45
22	3,51	1,03	41	0,40	0,31
23	4,00	1,11	42	0,26	0,20
24	4,22	1,28	43	0,16	0,13
25	4,29	1,23	44	0,09	0,06
26	4,37	1,20	45	0,06	0,04
27	4,48	1,23	46	0,04	0,02
28	4,45	1,17	47	0,02	0,03
29	4,58	1,39	48	0,01	0,01
30	4,54	1,60	50	0,01	0
31	4,47	1,70	51	0	0

Tabelle 7.2: Daten Siedekurve Wachs A

w%	°C	w%	°C
0,5	315	55	449
1	329	60	457
2	340	65	465
5	355	70	472
10	368	75	477
15	380	80	484
20	391	85	492
25	401	90	502
30	411	95	515
35	421	98	530
40	428	99	543
45	433	99.5	555
50	440		

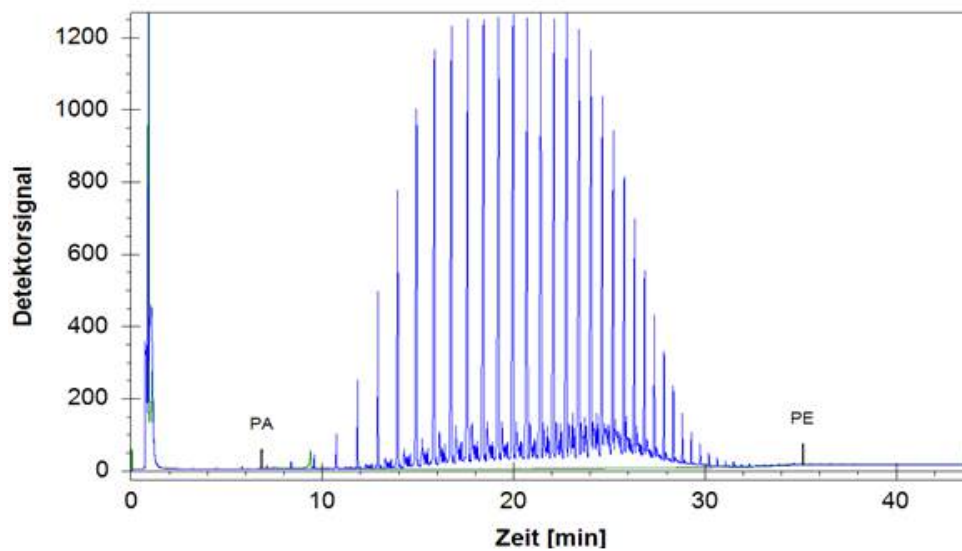


Abbildung 7.1: Simdest Wachs A

Tabelle 7.3: Daten Paraffinverteilung Wachs B

C-Zahl	n Paraffin [w%]	Restl KW [w%]	C-Zahl	n Paraffin [w%]	Restl KW [w%]
30	0	0	65	0,4	0,24
31	0	0	66	0,36	0,18
32	0,09	0	67	0,33	0,16
33	0,28	0,06	68	0,31	0,17
34	0,56	0,27	69	0,27	0,17
35	1,01	0,93	70	0,25	0,13
36	1,56	1,37	71	0,24	0,11
37	2,29	1,78	72	0,21	0,11
38	2,83	2,05	73	0,19	0,08
39	3,27	2,37	74	0,18	0,12
40	3,73	2,32	75	0,16	0,08
41	3,84	2,33	76	0,15	0,08
42	3,88	2,21	77	0,13	0,09
43	3,72	2,06	78	0,13	0,1
44	3,84	1,29	79	0,12	0,03
45	3,64	1,53	80	0,11	0,07
46	3,38	1	81	0,1	0,07
47	3,03	0,99	82	0,09	0,07
48	2,72	1,03	83	0,08	0,04
49	2,44	0,21	84	0,08	0,06
50	2,18	0,89	85	0,07	0,04
51	1,93	0,3	86	0,06	0,05
52	1,71	0,47	87	0,06	0,05
53	1,51	0,48	88	0,05	0,08
54	1,33	0,49	89	0,05	0,03
55	1,19	0,47	90	0,05	0,04
56	1,06	0,45	91	0,04	0,05
57	0,94	0,42	92	0,04	0,05
58	0,84	0,38	93	0,03	0,05
59	0,75	0,37	94	0,03	0,05
60	0,66	0,25	95	0,03	0,05
61	0,6	0,34	96	0,03	0,05
62	0,54	0,22	97	0,02	0,04
63	0,49	0,29	98	0,02	0,04
64	0,44	0,24	99	0,02	0,04

Tabelle 7.4: Daten Siedekurve Wachs B

w%	°C	w%	°C
1	479	50	552
2	486	55	558
5	496	60	563
10	507	65	569
15	514	70	577
20	520	75	585
25	526	80	594
30	531	85	607
35	537	90	622
40	542	95	647
45	547	98	675

Tabelle 7.5: Vergleich Siedekurven Wachs B

w%	Feed B	280°C	300°C	320°C	340°C
0	471	368	377	366	339
1	479	418	435	409	388
2	486	470	477	455	452
5	496	493	494	487	488
10	507	504	507	503	502
15	514	514	516	512	510
20	520	521	523	520	516
25	526	527	529	526	522
30	531	532	534	532	526
35	537	538	539	538	531
40	542	543	545	543	536
45	547	548	550	549	540
50	552	554	555	554	545
55	558	559	561	560	550
60	563	565	567	566	555
65	569	572	573	573	561
70	577	578	580	580	568
75	585	586	588	588	576
80	594	596	597	598	586
85	607	608	609	611	599
90	622	625	625	628	617
95	647	651	650	656	646
100	702	711	711	717	718

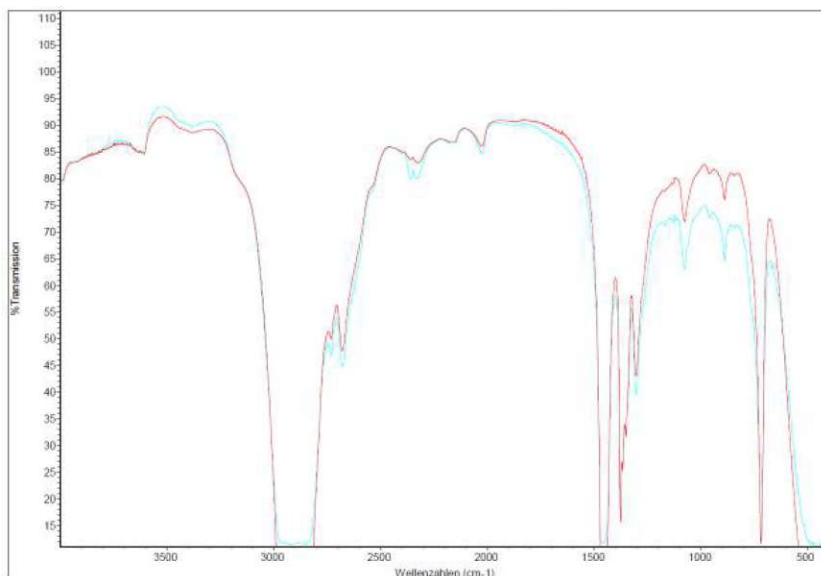


Abbildung 7.2: IR Spektrum mit Hydrierbedingungen (HDTA 1): LHSV: 0,5 h⁻¹, 140 bar, 280°C (rot) und Referenz (blau)

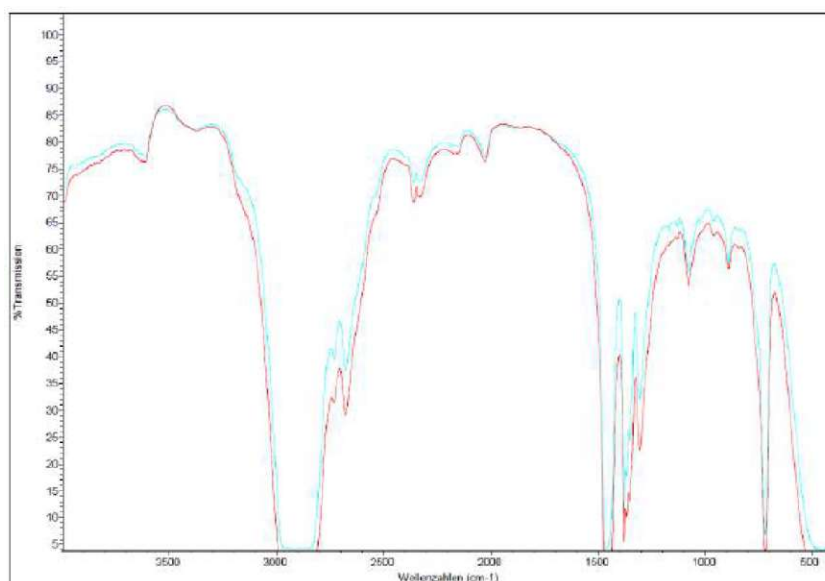


Abbildung 7.3: IR Spektrum mit Hydrierbedingungen (Sammelprobe HDTA 2): LHSV: 0,5 h⁻¹, 100 bar, 280°C (rot) und Referenz (blau)

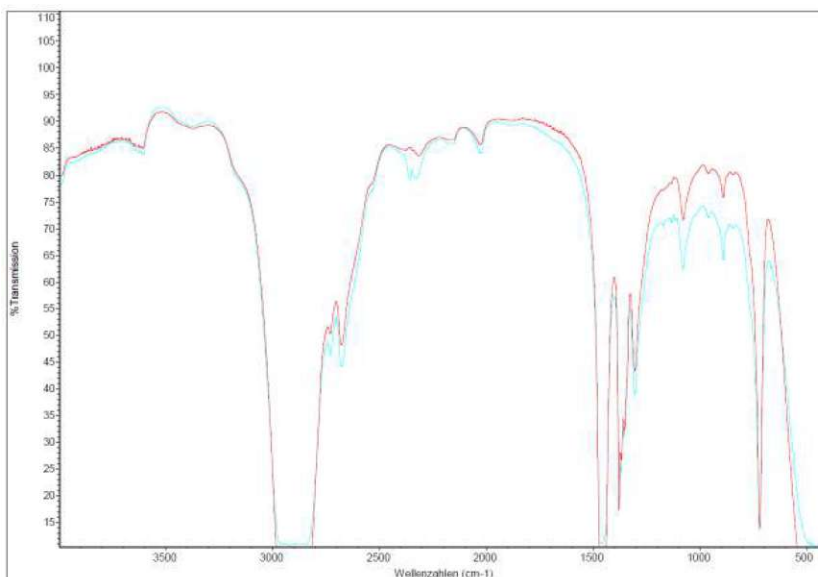


Abbildung 7.4: IR Spektrum mit Hydrierbedingungen (HDTA 3): LHSV: $0,5 \text{ h}^{-1}$, 60 bar, 280°C (rot) und Referenz (blau)

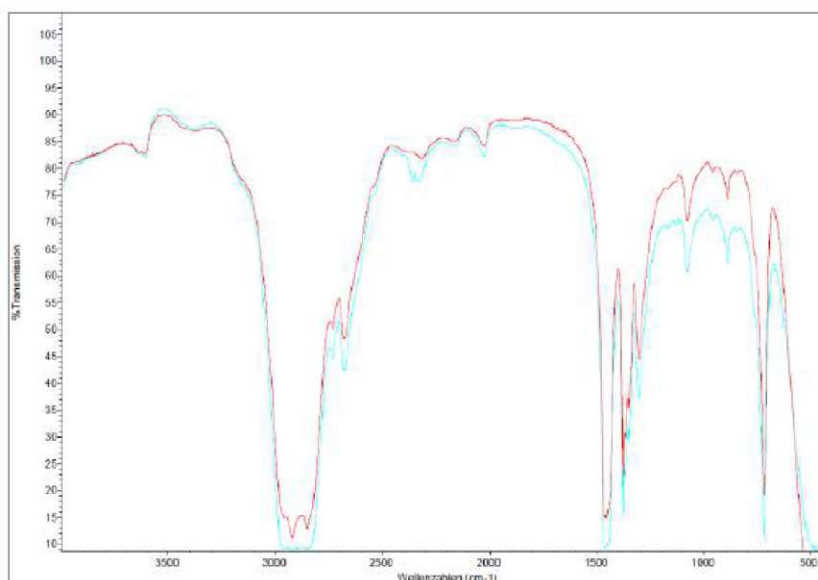


Abbildung 7.5: IR Spektrum mit Hydrierbedingungen (HDTA 4): LHSV: $0,5 \text{ h}^{-1}$, 60 bar, 260°C (rot) und Referenz (blau)

7 Anhang

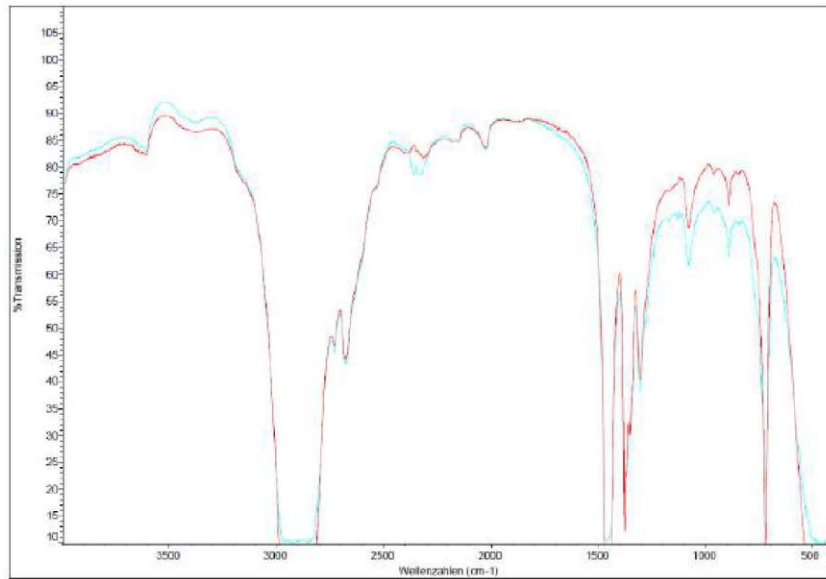


Abbildung 7.6: IR Spektrum mit Hydrierbedingungen (HDTA 6): LHSV: 0,5 h⁻¹, 35 bar, 280°C (rot) und Referenz (blau)

Literaturverzeichnis

- [1] M. Grasserbauer, ed., *Ecology and Sustainable Development*, 2017.
- [2] H. W. Schablitzky, J. Lichtscheidl, K. Hutter, C. Hafner, R. Rauch, and H. Hofbauer, "Hydroprocessing of fischer-tropsch biowaxes to second-generation biofuels," *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 1, no. 1, pp. 29–37, 2011.
- [3] C. Zerbe, *Mineralöle und verwandte Produkte: Ein Handbuch für Laboratorium und Betrieb*, vol. 1, pp.400-406, ch. Vaseline, pp. 400–406. Berlin, Springer, 1952.
- [4] A. De Klerk and E. Furimsky, *Catalysis in the refining of Fischer-Tropsch syncrude*. No. 4, Royal Society of Chemistry, 2010.
- [5] P. M. Maitlis and A. de Klerk, *Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks*. John Wiley & Sons, 2013.
- [6] J. Anderson, *Catalysis - Science and Technology*, vol. 5, ch. Catalytic Steam Reforming. Springer, Berlin, Heidelberg, 1984.
- [7] R. Rauch, *Skriptum zur VO Thermische Biomassenutzung*. 2012.
- [8] R. Rauch, *Skriptum zur VO Thermische Biomassenutzung*, p. 210. 2012.
- [9] A. Tremel, D. Becherer, S. Fendt, M. Gaderer, and H. Spliethoff, "Performance of entrained flow and fluidised bed biomass gasifiers on different scales," *Energy Conversion and Management*, vol. 69, pp. 95 – 106, 2013.
- [10] R. B. Anderson, L. J. E. Hofer, and H. H. Storch, "Der reaktionsmechanismus der fischer-tropsch-synthese," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 30, no. 9, pp. 560–566, 1958.
- [11] M. J. Overett, R. Hill, and J. R. Moss, "Organometallic chemistry and surface science: mechanistic models for the fischer-tropsch synthesis," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 206-207, pp. 581 – 605, 2000.
- [12] G. VAN-DER-LAAN and A. A. C. M. BEENACKERS, "Kinetics and selectivity of the fischer-tropsch synthesis: A literature review," *Catalysis Reviews*, vol. 41, no. 3-4, pp. 255–318, 1999.
- [13] L. Maier, "Production of synthetic iso-paraffinic kerosene from wood," Master's thesis, FH Burgenland, 2014.
- [14] S. Mousavi, A. Zamaniyan, M. Irani, and M. Rashidzadeh, "Generalized kinetic model for iron and cobalt based fischer-tropsch synthesis catalysts: Review and model evaluation," *Applied Catalysis A: General*, vol. 506, pp. 57 – 66, 2015.

- [15] R. Rauch, H. Hofbauer, S. Sacareanu, and A. Chiru, "From gasification to synthetic fuels via fischer-tropsch synthesis," *Bulletin of the Transilvania University of Brasov. Engineering Sciences. Series I*, vol. 3, p. 33, 2010.
- [16] L. C. Almeida, O. Sanz, J. D'olhaberriague, S. Yunes, and M. Montes, "Micro-channel reactor for fischer-tropsch synthesis: Adaptation of a commercial unit for testing microchannel blocks," *Fuel*, vol. 110, pp. 171 – 177, 2013. IMCCRE 2012 "International-Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering".
- [17] R. Guettel, U. Kunz, and T. Turek, "Reactors for fischer-tropsch synthesis," *Chemical Engineering & Technology*, vol. 31, no. 5, pp. 746–754, 2008.
- [18] V. G. Pangarkar, *Design of Multiphase Reactors*. John Wiley & Sons, 2004.
- [19] B. Jager and R. Espionzoza, "Advances in low temperature fischer-tropsch synthesis," *Catalysis Today* 23, pp. 17–28, 1995.
- [20] M. E. Dry, "The fischer-tropsch process: 1950–2000," *Catalysis Today*, vol. 71, no. 3, pp. 227 – 241, 2002. Fischer-Tropsch synthesis on the eve of the XXI Century.
- [21] D. Förtsch, K. Pabst, and E. Groß-Hardt, "The product distribution in fischer-tropsch synthesis: An extension of the asf model to describe common deviations," *Chemical Engineering Science*, vol. 138, pp. 333 – 346, 2015.
- [22] L. S. Glebov and G. A. Kliger, "The molecular weight distribution of the products of the fischer-tropsch synthesis," *Russian Chemical Reviews*, vol. 63, no. 2, p. 185, 1994.
- [23] H. Hofbauer, "Skriptum zur vo brennstoff und energietechnologie," p. 210, 2016.
- [24] P. Y. Bruice, *Organische Chemie Studieren kompakt*. Pearson, 2011, 5., aktualisierte Auflage.
- [25] P. Y. Bruice, *Organische Chemie Studieren kompakt*, ch. 4, Die Addition von Wasserstoff, p. 154-188. Pearson, 2011, 5., aktualisierte Auflage.
- [26] P. Y. Bruice, *Organische Chemie Studieren kompakt*, ch. 10, Eliminierungsreaktionen von Alkoholen, p. 389-440. Pearson, 2011, 5., aktualisierte Auflage.
- [27] A. Wollrab, *Organische Chemie: Eine Einführung für Lehramts- und Nebenfachstudenten*. Springer-Verlag, 2013.
- [28] A. M. Sauciuc, *Biocombustible materials obtained from biomass using cobalt based catalysts*. PhD thesis, 2012.
- [29] F. H. A. Bolder, "Fischer-tropsch wax hydrogenation over a sulfided nickel-molybdenum catalyst," *Energy & Fuels*, vol. 21, no. 3, pp. 1396–1399, 2007.

- [30] E. Krendlinger, U. Wolfmeier, H. Schmidt, F.-L. Heinrichs, G. Michalczyk, W. Payer, W. Dietsche, K. Boehlke, G. Hohner, and J. Wildgruber, *Waxes*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.
- [31] C. Zerbe, *Mineralöle und verwandte Produkte: ein Handbuch für Laboratorium und Betrieb*, ch. Paraffin, pp. 373–399. Springer-Verlag, 1952.
- [32] D. A. Vögtli, *Pharma Wiki, Medikamente und Gesundheit*, ch. Mikrokristallines Wachs. PharmaWiki GmbH, 2007 - 2018.
- [33] W. Brockmann, *Klebtechnik: Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren*. Wiley, 2006.
- [34] S. Weiss, *Wachse in der Kunststoffindustrie*. 2003.
- [35] H. P. Latscha and H. A. Klein, *Chemie für Pharmazeuten und Biowissenschaftler*, vol. 4, pp.338-354. Springer-Verlag, 1996.
- [36] B. für Risikobewertung, “Pak in verbrauchernahen produkten müssen so weit wie möglich minimiert werden,” *BfR Risiken erkennen - Gesundheit schützen*, 2009.
- [37] J. Glicenstein, “The firstfillers”, vaseline and paraffin. from miracle to disaster,” in *Annales de chirurgie plastique et esthetique*, vol. 52, pp. 157–161, 2007.
- [38] M. Bekker, N. Louw, V. Jansen Van Rensburg, and J. Potgieter, “The benefits of fischer-tropsch waxes in synthetic petroleum jelly,” *International journal of cosmetic science*, vol. 35, pp. 99–104, 2013.
- [39] “Ft-wachse,” <https://www.cosmacon.de/wp-content/uploads/2017/01/FT-Wachse.pdf>, Modifiziert: 19.März.2017.
- [40] *Ph.Eur.8.Ausgabe*. Bundesamt für Sicherheit im Gesundheitswesen, 2014.
- [41] C. of Federal Regulations, “Sec. 175.250 paraffin (synthetic),” *FDA-Food and Drug Administration*, April 2017.
- [42] H. Hofbauer, R. Rauch, S. Fürnsinn, and C. Aichernig, “Energiezentrale güssing,” *Energiesysteme der Zukunft “-Endbericht*, 2005.
- [43] R. Abualmfafel, “Winddiesel power to liquids assisted by biomass steam gasification,” Master’s thesis, Karlsruher Institut für Technologie, 2017.
- [44] F. Götz, “Integration vom hydroprocessing in die fischer-tropsch synthese,” Master’s thesis, Karlsruher Institut für Technologie, 2012.
- [45] A. De Klerk and E. Furimsky, *Catalysis in the refining of Fischer-Tropsch syncrude*, ch. Upgrading of Fischer-Tropsch Waxes, pp. 165–180. No. 4, Royal Society of Chemistry, 2010.

Literaturverzeichnis

- [46] H. Gruber, G. Weber, *FT to Chemicals - Upgrading FT Products for Industry*. Bioenergy2020+, 2018.
- [47] S. Himran, A. Suwono, and G. A. Mansoori, "Characterization of alkanes and paraffin waxes for application as phase change energy storage medium," *Energy Sources*, vol. 16, no. 1, pp. 117–128, 1994.
- [48] *H & R internes Dokument*. 2012.
- [49] J. Jennis, "3 key research applications of dome-loaded back-pressure regulators," *Flow Control*, 2015.
- [50] H. Gruber, *Handbuch zum Betrieb der FT-Laboranlage*. Bioenergy2020+, 2018.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Prozessführung und Vergasungsmedien [8]	7
2.2	Industriell verwendete Vergasertypen [8]	8
2.3	Industriell verwendete Reaktortypen [4]	11
2.4	Mol%-Kohlenstoff-Verteilung für verschiedene α -Werte	14
2.5	Massen-Kohlenstoff-Verteilung für verschiedene α -Werte	14
2.6	Hydrierung von 2-Buten zu Butan	15
2.7	Vereinfachter Mechanismus der Hydrierung eines Alkens [25]	16
2.8	Dehydratisierung eines Alkohols [26]	16
3.1	Einteilung von Wachsen nach ihrer Herkunft [30]	19
4.1	Prinzip der Zweibett-Wirbelschicht-Dampfvergasung [7]	26
4.2	Vergaser in Güssing	27
4.3	Fließbild der Vergasung und der Ausspeisung des Produktgases	27
4.4	Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der FT-Anlage	28
4.5	Blick auf die Fischer-Tropsch-Laboranlage	29
4.6	RME-Wäscher und Aktivkohlefilter	30
4.7	Haug-Kolbenhubkompressor	30
4.8	Fischer-Tropsch SBCR-Reaktor	31
4.9	Kondensatoren (K1-K3) und entsprechende Drums (D1-D3)	32
4.10	Abtrennung der wässrigen Phase (untere Phase) mittels Scheidetrichter	32
4.11	Vergleich der ASTM- und Saybolt-Skala	34
4.12	Bestimmung der Farbzahl	34
4.13	Schwefelsäuretest: von links nach rechts: Referenzprobe Note 2, Wachsprobe, Referenzprobe Note 1	35
4.14	Erstarrungspunkt	35
4.15	Penetrometer zur Bestimmung der Eindringtiefe	36
4.16	Bestimmung des Ölgehaltes	37
4.17	Wachs A nach der Destillation	40
4.18	Zusammensetzung Wachs A	40
4.19	Siedekurve Wachs A	41
4.20	Wachs B nach der Destillation	42
4.21	Zusammensetzung Wachs B	42
4.22	Siedekurve Wachs B	43
4.23	Wachs B in flüssigem Zustand	44
4.24	Versuchsanlage hinter Plexiglas	45
4.25	Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der Hydriereinheit	46
4.26	Vorratsbehälter	47
4.27	Hydrierreaktor und Reaktorbefüllung mit Temperaturmessstellen [48]	47
4.28	Optischer Sensor (Phönix), links Ausschussbehälter, rechts Auffangbehälter	48

Abbildungsverzeichnis

5.1	Absenkung des Druckes über eine Druckstufe	52
5.2	Absenkung der Temperatur über eine Temperaturstufe	53
5.3	Anheben der LHSV ₁₅ von 0,5 auf 0,75 h ⁻¹	53
5.4	Darstellung der Waage von Produkt- und Feedstrom	54
5.5	Darstellung der Waage des in Abbildung 5.4 dargestellten roten Bereichs	55
5.6	Links Feed Wachs A, rechts hydriertes Wachs A	56
5.7	Links Feed Wachs B, rechts hydriertes Wachs B	58
5.8	Siedevergleich	59
5.9	Roh-GC vom Feed Wachs B (rot), Wachs B hydriert (blau)	60
5.10	Vergleich der IR-Spektren des Feed Wachses A: rot, Referenz: blau	61
5.11	Vergleich der IR-Spektren des hydrierten Wachses (HDT 5): rot, Referenz: blau	61
5.12	Vereinfachtes Verfahrensfliessbild der umgebauten FT-Anlage	64
5.13	Versorgung mit Flaschenbündeln aus dem Gaslager	64
6.1	Hydriertes Wachs A	65
6.2	Unhydriertes Wachs (links), hydriertes Wachs (rechts)	66
6.3	RWGS-Reaktion und Umwandlung des so gewonnenen CO mit H ₂ aus Elektrolyseeinheiten	67
7.1	Simdest Wachs A	69
7.2	IR Spektrum mit Hydrierbedingungen (HDTA 1): LHSV: 0,5 h ⁻¹ , 140 bar, 280°C (rot) und Referenz (blau)	72
7.3	IR Spektrum mit Hydrierbedingungen (Sammelprobe HDTA 2): LHSV: 0,5 h ⁻¹ , 100 bar, 280°C (rot) und Referenz (blau)	72
7.4	IR Spektrum mit Hydrierbedingungen (HDTA 3): LHSV: 0,5 h ⁻¹ , 60 bar, 280°C (rot) und Referenz (blau)	73
7.5	IR Spektrum mit Hydrierbedingungen (HDTA 4): LHSV: 0,5 h ⁻¹ , 60 bar, 260°C (rot) und Referenz (blau)	73
7.6	IR Spektrum mit Hydrierbedingungen (HDTA 6): LHSV: 0,5 h ⁻¹ , 35 bar, 280°C (rot) und Referenz (blau)	74

Tabellenverzeichnis

2.1	Gegenüberstellung von Eisen- und Kobaltkatalysatoren [4]	12
2.2	Einflussfaktoren auf die Produktzusammensetzung [4]	13
4.1	Geräteliste	38
4.2	Für Analysen verwendete Chemikalien	38
4.3	Kennwerte Feed Wachs A	41
4.4	Kennwerte Feed Wachs B	43
4.5	Parametervariation Wachs A	51
4.6	Parametervariation Wachs B	51
5.1	Manuelle Massenbilanz	55
5.2	Daten Wachs A	56
5.3	Daten aus dem Langzeitversuch Wachs A	57
5.4	Daten Wachs B	58
5.5	Erfüllung des Arzneibuches	62
5.6	Erfüllung der FDA	63
7.1	Daten Paraffinverteilung Wachs A	68
7.2	Daten Siedekurve Wachs A	69
7.3	Daten Paraffinverteilung Wachs B	70
7.4	Daten Siedekurve Wachs B	71
7.5	Vergleich Siedekurven Wachs B	71