


CO₂-neutrale Fischer-Tropsch-Kraftstoffe aus dezentralen modularen Anlagen: Status und Perspektiven

Hannah Kirsch¹, Lucas Brübach¹, Marcel Loewert¹, Michael Riedinger¹, Alexander Gräfenhahn¹, Tim Böltken², Michael Klumpp¹, Peter Pfeifer^{1,2} und Roland Dittmeyer^{1,*}

DOI: 10.1002/cite.201900120

 This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Angesichts ausbleibender Erfolge bei der Reduktion der CO₂-Emission im Verkehr treten zunehmend auch synthetische Kraftstoffe aus CO₂ und erneuerbarer elektrischer Energie in den Fokus. Für diesen sog. Power-to-Liquid(PtL)-Ansatz werden neben konventionellen Technologien für Großanlagen auch intensiviertere Technologien für dezentrale Anlagen in Betracht gezogen. Der Beitrag gibt einen Überblick über den Entwicklungsstand und die Perspektiven kompakter Anlagen für dezentrale PtL-Verfahren auf Basis der Fischer-Tropsch-Synthese.

Schlagwörter: Fischer-Tropsch-Synthese, Hydrierende Spaltung, Mikroreaktor, Power-to-Liquid, Synthetische Kraftstoffe

Eingegangen: 15. August 2019; *revidiert:* 01. Oktober 2019; *akzeptiert:* 31. Oktober 2019

CO₂-Neutral Fischer-Tropsch Fuels from Decentralized Modular Plants: Status and Perspectives

Given the lack of success in reducing CO₂ emissions in the transport sector, synthetic fuels from CO₂ and renewable electrical energy are increasingly attracting attention. For this approach known as power-to-liquid (PtL) both, conventional technologies for large-scale plants and intensified technologies for decentralized plants are considered. The article gives an overview of the current state of development and perspectives of compact plants for decentralized PtL-processes based on Fischer-Tropsch synthesis.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, Hydrocracking, Microreactor, Power-to-Liquid, Synthetic Fuels

1 Einleitung

Der globale Klimawandel gefährdet durch seine Folgen wie die Desertifikation, das Abschmelzen der Polkappen, den Anstieg des Meeresspiegels sowie das Auftreten von extremen Wetterereignissen die Lebensgrundlage der Menschheit. Politik, Wirtschaft und Gesellschaft haben sich daher sowohl auf nationaler als auch internationaler Ebene dazu verpflichtet, den Klimawandel durch drastische Reduktion der Treibhausgasemissionen, insbesondere Kohlenstoffdioxid, einzudämmen. Der „Klimaschutzplan 2050“ der Bundesrepublik Deutschland setzt das ehrgeizige Ziel, die CO₂-Emission bis 2050 um 80–90 % (bezogen auf die Emission von 1990) zu verringern [1].

Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf dem Transportsektor. Dieser ist global für etwa 23 % der anthropogenen CO₂-Emission verantwortlich, Trend steigend. Jedoch stagniert der Anteil an erneuerbaren Energien im Verkehrssektor bei ca. 5,2 % [2, 3]. Flüssige Kraftstoffe werden auch in Zukunft neben anderen Konzepten wie der Elektromobi-

lität (Akkumulatoren, Brennstoffzelle) eine wichtige Rolle spielen, insbesondere für den Schwerlastverkehr und die Luftfahrt [4]. Sogenannte Power-to-Liquid(PtL)-Konzepte wandeln unter Verwendung von erneuerbarer elektrischer Energie Kohlenstoffdioxid und Wasser in CO₂-neutrale flüssige Kraftstoffe um. Abb. 1 skizziert einen exemplarischen PtL-Prozess. Ein vielversprechender Weg führt über die Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) zur Erzeugung langkettiger Kohlenwasserstoffe (KW). Anschließendes

¹Hannah Kirsch, Lucas Brübach, Marcel Loewert, Michael Riedinger, Alexander Gräfenhahn, Dr.-Ing. Michael Klumpp, Prof. Dr.-Ing. Peter Pfeifer, Prof. Dr.-Ing. habil. Roland Dittmeyer dittmeyer@kit.edu

Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Mikroverfahrenstechnik, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland.

²Dr.-Ing. Tim Böltken, Prof. Dr.-Ing. Peter Pfeifer
INERATEC GmbH, Siemensallee 84, 76187 Karlsruhe, Deutschland.

Aufarbeiten des Rohkraftstoffs durch hydrierende Spaltung, sog. Hydrocracken (HC), führt zur Maximierung des gewünschten Zielprodukts, in diesem Fall Kohlenwasserstoffe der Mitteldestillatfraktion C₁₀–C₂₀. Kohlenstoffneutrale Kreisläufe entstehen durch Verwendung von Restbiomasse oder Kohlenstoffdioxid als Kohlenstoffquelle. Letzteres wird aus Industrieabgasen oder direkt aus der Luft mittels *direct air capture* (DAC) gefiltert. Die Bereitstellung des Synthesegases als Edukt für die Reaktionen kann auf verschiedenen Wegen erfolgen, z. B. durch Elektrolyse und rückwärtige Wassergas-Shift-Reaktion (RWGS) oder Co-Elektrolyse. Die so synthetisierten alternativen Kraftstoffe besitzen nicht nur alle positiven Eigenschaften fossiler Kraftstoffe, wie die hohe volumetrische Energiedichte und die einfache Distribution über vorhandene Infrastrukturen, sondern verbrennen auch emissionsärmer (NO_x, Schwefel, Ruß) [5].

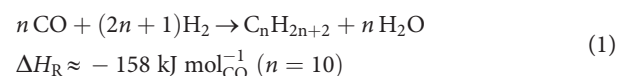
Die Elektrizität aus erneuerbaren Quellen kann über Photovoltaik oder Windkraftanlagen gewonnen werden und fällt unetwig mit starken tageszeitlichen und saisonalen Fluktuationen an. Zudem besteht oft eine Diskrepanz zwischen dem Ort der Erzeugung und dem Ort des Bedarfs. Die Forschung an kompakten und flexiblen Technologien sowie die Entwicklung von kleinskaligen, modularen containerbasierten Anlagen macht die dezentrale Produktion von Kraftstoffen direkt vor Ort möglich. Hierbei können zwei verschiedene Ansätze verfolgt werden: Die dezentrale Produktion des Rohkraftstoffs und die zentrale Veredelung in bereits vorhandenen Raffinerien eignet sich insbesondere für Industrieländer mit ausgeprägter Infrastruktur. In abgelegenen Gebieten erscheint dahingegen eine dezentrale Realisierung der gesamten Prozesskette bis hin zur Veredelung sinnvoller. Auch die Integration der Anlagen in schon bestehende Systeme wie Klimaanlagen

von Gebäuden wird nach dem neuen Crowd-oil-Konzept in Erwägung gezogen [6].

Dieser Beitrag stellt den aktuellen Entwicklungsstand kompakter Anlagen für dezentrale PtL-Verfahren auf Basis der Fischer-Tropsch-Synthese am Institut für Mikroverfahrenstechnik des KIT und der INERATEC GmbH dar und zeigt Perspektiven auf.

2 Fischer-Tropsch-Synthese und Hydrocracken als Bausteine des PtL-Prozesses

Die FTS ist eine stark exotherme Reaktion, bei der aus Synthesegas eine breite Produktpalette an KWs unterschiedlicher Kettenlänge synthetisiert wird (Gl. (1)). Das Synthesegas, eine Mischung aus CO und H₂, wird dabei aus CO₂, Wasser und erneuerbarer Energie in einem vorherigen Prozessschritt bereitgestellt.



Die Selektivität zu einer Zielproduktfraktion lässt sich über die Prozessparameter Temperatur, Verweilzeit, Druck und Synthesegaszusammensetzung (H₂/CO-Verhältnis) in gewissen Grenzen steuern. Der Katalysator hat ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf die Produktzusammensetzung. Der Einfluss der Prozessparameter wurde bereits in zahlreichen Studien untersucht [7–10]. In der FT-Stufe eines PtL-Prozesses sollen vor allem langkettige lineare KWs erzeugt werden. Üblicherweise wird daher ein Cobalt-Katalysator unter Niedertemperatur-FTS(LTFTS)-Bedingungen (200–250 °C) gewählt. Die Produktverteilung der

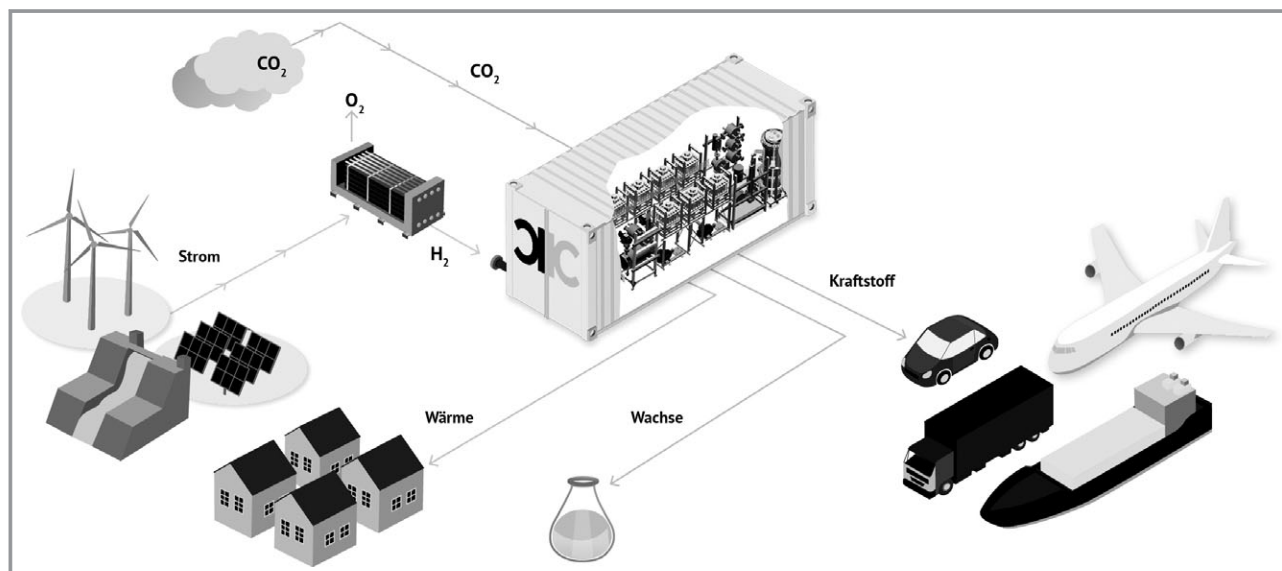
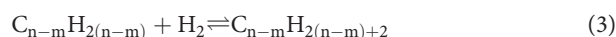


Abbildung 1. Power-to-Liquid-Prozess im Überblick. Aus Kohlenstoffdioxid und Wasser werden mithilfe von erneuerbarer Energie flüssige Kraftstoffe synthetisiert. Ein Weg der Wasserstoffbereitstellung ist die Elektrolyse. Die Abwärme der exothermen Synthese kann zum Beispiel zur Gebäudeheizung genutzt werden (Quelle INERATEC GmbH).

FTS folgt in erster Näherung der Anderson-Schulz-Flory-Polymerisationskinetik, was zu einer Begrenzung der maximalen Selektivität für ein bestimmtes Kohlenwasserstoffprodukt führt. Entsprechend des Modells liegt die theoretische maximale Selektivität für Benzin (C_5 – C_{11}) bei ca. 48 %, während sie für Mitteldestillate (C_{10} – C_{20}) ca. 40 % beträgt [11].

Zur Maximierung der Mitteldestillatausbeute sowie zur Einstellung der Kraftstoffeigenschaften wird das Rohprodukt aus der FTS in einem zweiten Schritt, dem Hydrocracken, aufgearbeitet. Beim HC werden nun die langkettigen KWs aus der FTS unter Wasserstoffatmosphäre an einem bifunktionellen heterogenen Katalysator in kurz-kettigere KWs gespalten (Gl. (2)) und abgesättigt (Gl. (3)). Dies soll möglichst selektiv erfolgen, ohne das Produktspektrum durch Cracken der mittelkettigen KWs hin zu kurzkettigen KWs zu verschieben, damit die Selektivität des Gesamtprozesses zu gasförmigen Produkten möglichst minimiert wird. Das Cracken wird dabei stets durch Isomerisieren begleitet, was die Kaltfließigenschaften der Kraftstoffe verbessert. Der bifunktionale HC-Katalysator besitzt sowohl metallische als auch saure Zentren [12]. Die Brønsted-sauren Zentren von SiO_2 - Al_2O_3 oder Zeolithen katalysieren die Spaltung der langkettigen KWs sowie das Isomerisieren. Dabei haben Porengeometrie sowie Anzahl und Stärke der sauren Zentren einen Einfluss auf die Produktzusammensetzung [13]. Metalle katalysieren die Dehydrierung der gesättigten Edukte zu Alkenen sowie die Hydrierung der durch Spaltung gebildeten Olefine. Für FT-Produkte ohne Schwefelanteil sind vor allem Edelmetalle wie Pt oder Pd durch ihre hohe Aktivität geeignet [14]. HC ist ein Verfahren, das großtechnisch sowohl in der Erdölraffinerie als auch in CtL- sowie GtL-Prozessen eingesetzt wird. Für diese kommerziellen Großanlagen werden häufig Rieselbettreaktoren oder Slurryreaktoren verwendet [13].



Prozesse für dezentrale kompakte Anlagen verlangen eine Minimierung der Prozessstufen. Daher muss neben der FTS auch die Integration der Produktaufarbeitung per HC modifiziert werden. Großtechnische, kommerziell betriebene Verfahrenskonfigurationen lassen sich bisher nicht wirtschaftlich in kleinem Maßstab realisieren [15]. Eine Möglichkeit zur Vereinfachung des Prozesses ist die Integration des HC-Reaktors in die Synthesegasschleife des FT-Reaktors ohne Produktzwischenabtrennung. Dabei erfolgt das HC des primären FT-Produkts unter Fischer-Tropsch-Bedingungen (mit Synthesegas). Im Gegensatz zum herkömmlichen Prozess mit Produktauftrennung zwischen FT- und HC-Stufe, setzt der HC-Katalysator das FT-Wachs nicht unter idealer Wasserstoffatmosphäre um. Insbesondere die Anwesenheit von CO und H_2O stellt den HC-Katalysator

dabei vor besondere Herausforderungen, da CO die Hydrier-/Dehydrierfunktion und H_2O die Azidität beeinflussen [16, 17].

Auch die direkte Integration von FTS und HC auf unterschiedlichen Größenskalen wird erforscht [18]. Neu entwickelte Katalysatoren eröffnen die Integration auf Katalysatorebene, indem sie die Katalysatorfunktionen für FTS und HC auf unterschiedlichen Größenskalen vereinen [19–23]. Im Fokus dieses Beitrags steht jedoch die Integration beider Reaktionen auf Reaktorebene. Die Integration in einem Festbettreaktor erfolgt durch sequentielles Hintereinanderschalten oder einer physikalischen Mischung herkömmlicher FT- und HC-Katalysatoren [24–26]. Die Anwendung von speziell konzipierten mikrostrukturierten Reaktoren mit katalytisch aktiven Wandbeschichtungen ermöglicht weitere Anordnungsmöglichkeiten beider Katalysatoren wie face-to-face oder eine Doppelschicht [27]. Beide Katalysatoren müssen dabei bei jeweils suboptimalen Reaktionsbedingungen wie der Temperatur operieren [28]. Letztlich muss ein Kompromiss gefunden werden mit dem Ziel, die Selektivität des Gesamtsystems zu Mitteldestillaten zu maximieren. Trotz der Herausforderungen der Prozessintegration von FTS und HC überwiegt der Vorteil der Prozessintensivierung, durch die die Handhabung des Wachses als Zwischenprodukt entfällt und die Kapitalkosten, infolge einer Verminderung des apparativen Aufwands, gesenkt werden könnten [28].

3 Entwicklungsstand am Institut für Mikroverfahrenstechnik des KIT und bei der INERATEC GmbH

3.1 Mikrostrukturierte Reaktormodule für die Fischer-Tropsch-Synthese

Stand der Technik ist der Einsatz von FT-Reaktoren basierend auf Blasensäulen- oder Festbetttechnologie. Aufgrund der benötigten Verdünnung des Katalysators durch das flüssige Produkt bzw. mit Inertmaterial und den Erfordernissen geringer Umsätze per Reaktordurchgang haben sich in den GtL-Verfahren riesige Reaktorkolonnen und Anlagengrößen bis 120 000 Barrel pro Tag (bpd) durchgesetzt. Solche Anlagen sind bei der Nutzung von erneuerbar generiertem Wasserstoff und CO_2 , zumindest aus Punktquellen in Europa, eine eher unrealistische Größenordnung (entspricht ca. 15 GW Strom an der Elektrolyse).

Neue Technologien auf Basis der Prozessintensivierung werden neben der INERATEC GmbH auch von Unternehmen wie Velocys [29], Compact GTL, Greyrock Energy oder Fulcrum angeboten. Der Aufbau der im Beitrag beschriebenen chemischen Reaktoren besteht aus dünnen Metallplatten, in die kleine Kanäle oder Strukturen im Millimeter- und Submillimeter-Bereich eingelassen sind. Unterschiedlich strukturierte Folien werden in definierter Reihenfolge gestapelt, gasdicht gefügt und abschließend adaptiert.

Dadurch entstehen feine metallische Strukturen im Inneren des Reaktors. Somit kann auf kleinstem Raum eine große Oberfläche für Wärme- und Stofftransportvorgänge bereitgestellt werden [30, 31], so dass kein nennenswert begrenzender Einfluss mehr auf das Verhalten des chemischen Synthesereaktors zu beobachten ist [32]. Die strukturierten Metallplatten haben je nach Stapelfolge die Funktion, den Katalysator in Form eines Festbetts mit dem Synthesegas unter optimierten Strömungsbedingungen in Kontakt zu bringen und die Reaktionswärme in ein Wärmeträgermedium abzuleiten.

Isotherme Reaktionsbedingungen können durch verschiedene Kühlmedien erreicht werden, z. B. im Labor mit einer Ölkühlung. Im Pilot- und industriellen Maßstab wird dies mit einer prozesstechnisch vorteilhaften Verdampfungskühlung erreicht. Komprimiertes Kühlwasser nimmt durch intensivierte Wärmetausch bei der Verdampfung die Reaktionswärme der Synthese auf [33]. Synthesegas strömt von oben nach unten durch den als Festbett vorliegenden Katalysator, während das Kühlmedium – siedendes Wasser unter Druck – in einem von außen betrachteten Kreuzstrom durch den Reaktor geleitet wird. Innerhalb des Reaktors nimmt das siedende Wasser die Reaktionswärme auf und verdampft dabei aufgrund speziell entwickelter Kühlstrukturen und Strömungsführung gleichmäßig. Der Energieinhalt im Dampf kann im Prozess rekuperativ oder der Dampf sogar stofflich genutzt werden. Durch Druckeinstellung zwischen 15 und 30 bar können Reaktortemperaturen von 202 bis 242 °C ermöglicht werden. Die Aktivität der Katalysatoren kann aufgrund der Isothermie voll ausgenutzt werden. Eine Umsatzbegrenzung wie in konventionellen Reaktoren trifft nicht zu.

Die chemischen Synthesereaktoren wurden von 2011 bis 2013 am Institut für Mikroverfahrenstechnik des KIT entwickelt und ab 2014 von der INERATEC GmbH zur Marktreife geführt (s. Abb. 2). Im Labormaßstab wurden die grundlegenden Untersuchungen zum Wärmetransport in der Festbettschüttung durchgeführt. Dabei wurden Methanselektivitäten und Kettenwachstumswahrscheinlichkeiten bei verschiedenen Reaktionsbedingungen und Strukturen mit unterschiedlicher Spaltweite verglichen und der Einfluss der Wärmeübertragung bewertet. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass bereits die Erhöhung der Spaltweite von 0,8 mm auf 1,5 mm einen deutlich negativen Einfluss auf die Methanselektivität sowie die Produktausbeute haben [32]. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde die Entwicklung der Kernstruktur abgeschlossen und der Proof-of-

Concept im Pilotmaßstab erbracht [33]. Der heutige Standard-Reaktor liefert je nach Synthesegasquelle und Reaktionsbedingungen bis zu 2 bpd. Größere Reaktoren mit Syntheseleistungen über 6 bpd befinden sich gegenwärtig in der Entwicklung, z. B. im Rahmen des EU-geförderten H2020-Projekts COMSYN [34]. Dabei werden auch die Verdampfungskühlung sowie die Prozessintegration stetig optimiert.

Das Numbering-up bringt im Vergleich zum klassischen Scale-up zusätzliche Vorteile mit sich. Scale-up bedeutet ein erhebliches technologisches und finanzielles Risiko. Durch die einfache Vervielfältigung bestehender Elemente können diese Risiken beim Numbering-up deutlich reduziert werden. Auf diese Weise wird der spezifische Investitionsbedarf bei einer Skalierung der Technologie auf relevante Größenordnungen (ab ca. 1 bis 100 MW pro Modul) wirtschaftlich durchsetzbar.

Die Lastflexibilität der Reaktoren und damit auch der Anlagen erlaubt kurze An- und Abfahrzeiten und machen den Einsatz in dezentralen Applikationen attraktiv. Während An- und Abfahrprozeduren mit Blasensäulenreaktoren oder Festbettreaktoren bei der FTS einige Tage bis vier Wochen dauern, wird gegenwärtig angestrebt, die Anlagen nach wenigen Minuten in den gewünschten stabilen Betriebszustand zu bringen [35]. So nähert sich die Lastflexibilität der FT-Synthese der schon erreichten Flexibilität der Wasserelektrolyse an, ohne nachweislich den Katalysator zu schädigen. Das reduziert Volumina für die Zwischenspeicherung von Wasserstoff, verkürzt Ausfallzeiten aufgrund von Wartungen und führt zu deutlich mehr Produktausbeute.

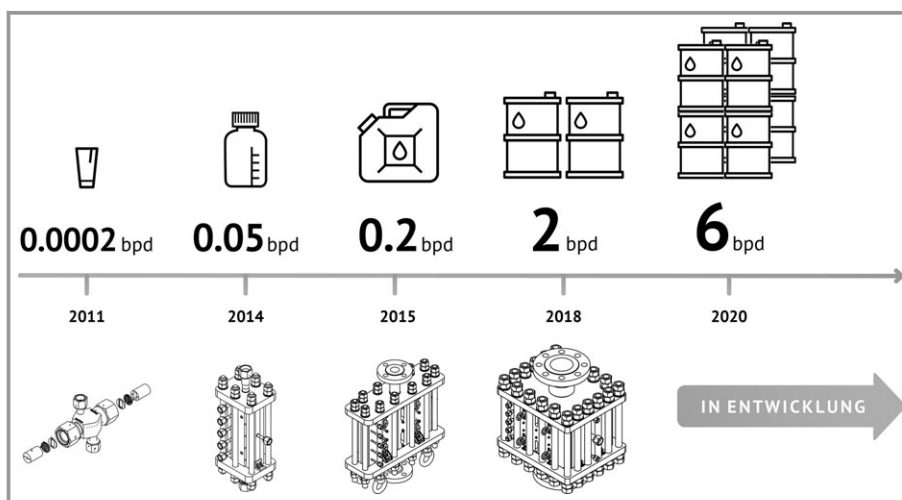


Abbildung 2. Scale-up mikrostrukturierter Reaktormodule für die FTS (Quelle INERATEC GmbH).

3.2 Integration von Fischer-Tropsch-Synthese und Hydrocracken

3.2.1 Zweistufige Integration

Das HC unter FT-Bedingungen wurde sowohl im Labor- als auch im Technikumsmaßstab mit ca. 100 mL d⁻¹ bzw. 6 L d⁻¹ Durchsatz an FT-Rohprodukt aus einer direkt vorgeschalteten FTS ohne vorherige Zwischenabtrennung untersucht.

Bei den Laboruntersuchungen wurden eigens dafür synthetisierte pulverförmige Katalysatoren verwendet. Für die FTS wurde dabei ein Co-basierter Katalysator und für das HC ein Pt-H-ZSM5-Katalysator eingesetzt [36]. Das Massenverhältnis der beiden Katalysatoren betrug dabei 1:1. Abb. 3 zeigt den Einfluss der Temperatur in der HC-Stufe des Versuchsaufbaus auf die erzielte Produktverteilung. Im Vergleich zum FT-Referenzprodukt konnte durch die zusätzliche HC-Stufe selektiv der Anteil an langkettigen Kohlenwasserstoffen reduziert werden. Selbst bei einer Temperatur von 249 °C, die nahe an den typischen Betriebsbedingungen der Co-LTFT ist, konnte eine Aktivität des HC-Katalysators beobachtet werden. Eine weitere Erhöhung der Temperatur führte zu einer erhöhten Crackaktivität und einer deutlichen Verschiebung der Produktverteilung zu kurzkettingen KWs.

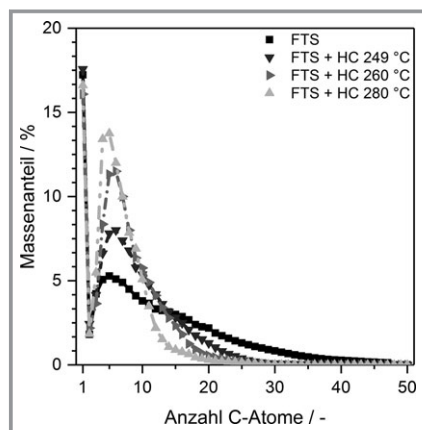


Abbildung 3. Einfluss der Temperatur der HC-Reaktion auf die Kohlenwasserstoffverteilung des zweistufigen Gesamtprozesses (FTS: 241 °C, 30 bar, H₂/CO = 1,8, WHSV = 9,03 h⁻¹), nach Sun [36].

Im Rahmen des Kopernikus-Projekts P2X wurde eine Technikumsanlage errichtet, um die Skalierbarkeit der Verfahrenskonfiguration zu untersuchen. Der Aufbau bestand dabei aus einem verdampfungsgekühlten mikrostrukturieren FT-Reaktor und einer dreistufigen HC-Reaktorkaskade. Dadurch konnte im Vergleich zum Labormaßstab die Verweilzeit in den HC-Reaktoren unter konstantem Feed vom FT-Reaktor variiert werden. Hierbei wurden ein kommerzieller pulverförmiger Co-basierter Katalysator und Pt-H-ZSM5-Formkörper eingesetzt. In einer Versuchskampagne wurden unter konstantem Feed des FT-Reaktors die Reaktionsbedingungen in den HC-Reaktoren (Temperatur, Ver-

weilzeit und die zusätzliche Dosierung von H₂) variiert. Abb. 4 zeigt die integralen Produktselektivitäten des Gesamtprozesses der wichtigsten Produktfraktionen für verschiedene Umsätze der Wachsfraction (X_{C22+}). Ein Wachsumsatz von 0 % entspricht dabei dem FT-Referenzprodukt. Durch das HC wurde der Anteil der Wachsfraction (C₂₂₊) selektiv vermindert und dabei hauptsächlich Kohlenwasserstoffe der Naphta- (C₅-C₉) und Kerosinfraktion (C₁₀-C₁₄) gebildet. Ein geringer Teil der Gasölfraktion (C₁₅-C₂₂) wurde ebenfalls umgesetzt. Bei den unter Reaktionsbedingungen gasförmigen Produkten wurde lediglich für die C₄-Spezies eine signifikante Bildung beobachtet. Die hohe Selektivität zu Kohlenwasserstoffen der Naphtafraktion und Verluste an Produkt der Gasölfraktion bieten weiteres Verbesserungspotenzial, da langfristig eine hohe Ausbeute an Mitteldestillaten erstrebenswert ist. Zukünftig werden deshalb der Einfluss einer Wachszyklisierung bei einem geringen Umsatz pro Reaktordurchgang und Alternativen zu Pt-H-ZSM5 untersucht.

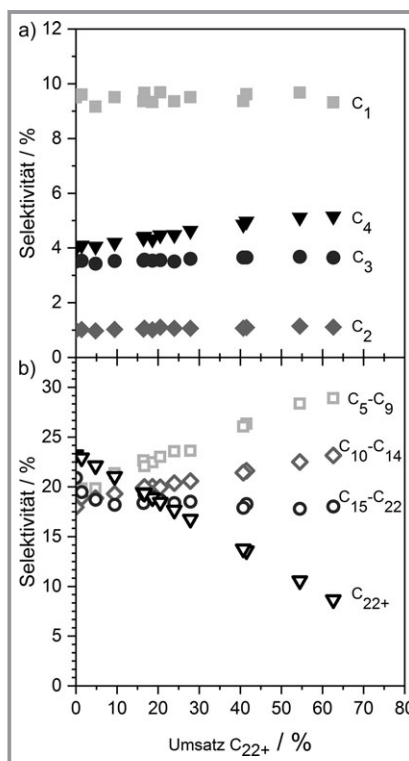


Abbildung 4. Integrale kohlenstoffnormierte Produktselektivitäten des Gesamtprozesses für verschiedene Wachsumsätze X_{C22+} im Hydrocracker bei konstantem FT-Zulauf. a) Gasförmige Produktfraktionen (FTS: X_{CO,FT} = 50–52 %, 230 °C, 30 bar, H₂/CO = 2, WHSV = 5,3 h⁻¹; HC: 245–255 °C, WHSV = 21–63 h⁻¹, H₂-Zudosierung: 0–3,2 L_N min⁻¹); b) flüssige bzw. feste Produktfraktionen.

3.2.2 Einstufige Integration

Die Integration von FTS und HC auf Reaktorebene wurde sowohl in einem Mikrofestbettreaktor als auch in mikrostrukturieren Reaktoren mit katalytisch aktiven Wand-

beschichtungen untersucht. Der ölgekühlte Mikrofestbettreaktor besitzt einen 1,5 mm breiten Ringspalt und hat insgesamt ein Reaktorvolumen von $6,8 \text{ cm}^3$. Im Falle der Mikrostrukturreaktoren wird der Katalysator in Form von beschichteten mikrostrukturierten Reaktorfolien in ein entsprechendes Reaktorgehäuse eingebracht. Getrennt ansteuerbare Heizpatronen ermöglichen hier die Einstellung eines gewünschten Temperaturprofils über die Reaktorlänge, wobei die axiale Wärmeleitfähigkeit durch spezielle konstruktive Maßnahmen verkleinert wird. In den Versuchen zur einstufigen Integration wurden durch Nassimprägnierung selbstsynthetisierte Katalysatoren verwendet (Co-basierter FT-Katalysator und Pt-H-ZSM5-Katalysator für das HC) [37]. Für die Untersuchungen in den mikrostrukturierten Reaktoren wurden diese mit einem Siebdruckverfahren in die mikrostrukturierten Kanäle der Reaktorfolien aufgebracht [27].

Es wurde gezeigt, dass die Integration von FTS und HC in einem Reaktor sowohl mit pulverförmigen als auch mit wandbeschichteten Katalysatoren möglich ist und zu einer signifikanten Verbesserung der $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ -Selektivität bis hin zu 70 % führt. Im Fall sequentieller Katalysatoranordnung im Bett des ringspaltförmigen Mikrofestbettreaktors wird analog zum zweistufigen Prozess der CO-Umsatz durch die FTS festgelegt, wohingegen das HC die Selektivität bestimmt. Im Fall des hybriden Katalysatorbettes wurde ein positiver Effekt des HC auf den CO-Umsatz der FTS beobachtet. Durch das instantane Cracken der langkettigen Kohlenwasserstoffe ändert sich die Zusammensetzung des Reaktionsgemischs über den Reaktor (Anteil und Viskosität der Flüssigphase), was zu einer anderen Verteilung der Gas- und Flüssigphase im Reaktionsraum führt. Ähnliche Sachverhalte konnten für die verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten im mikrostrukturierten Reaktor beobachtet werden: Mit zunehmender räumlicher Nähe der beiden Katalysatoren nimmt der CO-Umsatz zu. Die Selektivitäten in Abhängigkeit des CO-Umsatzes sind für den Mikrofestbettreaktor und den mikrostrukturierten Reaktor unterschiedlich, was auf den unterschiedlich stark ausgeprägten Effekt der Kondensation von Produkten und den damit einhergehenden Transportlimitierungen im Katalysatorbett bzw. den Schichten zurückgeführt werden kann [38–41].

Abb. 5 zeigt die oben beschriebenen Sachverhalte an exemplarischen Versuchen mit typischen Reaktionsbedingungen. Die Temperatur hat einen großen Einfluss auf die Selektivität des Gesamtprozesses. Damit gewinnt die gezielte Temperatursteuerung in den mikrostrukturierten Reaktoren an Bedeutung. Der interessierte Leser sei auf [27] verwiesen. Die Katalysatoren wiesen über mehrere Tage eine insignifikante Aktivitätsabnahme auf. Dennoch muss für eine technische Realisierung eine Möglichkeit der katalysatorspezifischen Regenerierung erprobt werden. Vielversprechend scheint hier die Entwicklung von Reaktorkonzepten, die einen unkomplizierten und schnellen Wechsel beschichteter Strukturen erlauben, die dann extern regeneriert werden können.

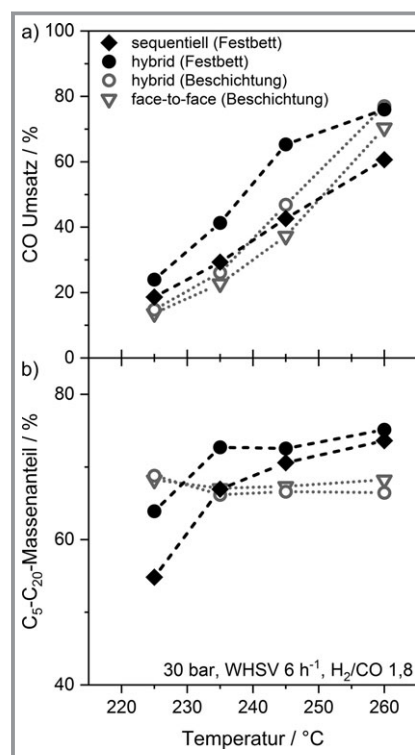


Abbildung 5. CO-Umsatz und $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ -Selektivität für die direkte Kombination von FTS und HC im Mikrofestbettreaktor und im mikrostrukturierten Reaktor in Abhängigkeit der Temperatur bei typischen FT-Reaktionsbedingungen: 30 bar, WHSV = 6 h^{-1} , $\text{H}_2/\text{CO} = 1,8$.

3.3 Dynamisch betriebene Synthese mit mikrostrukturierten Reaktoren

Industrielle Reaktorkonzepte mit entsprechend großen Systemvolumina bieten aufgrund der großen Rückvermischungen und Verweilzeiten keine Möglichkeit, schnellen Lastwechseln zu folgen. An einem FT-System im Technikumsmaßstab (Durchsatz 6 L d^{-1}) wurden zunächst Totzeitexperimente mittels eines Tracergases durchgeführt, um die Signalverzögerung des bestehenden Systems zu bemessen. Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse zeigen erstmals für dieses System Lastwechsel im Bereich von 8–30 min pro Parametersatz (s. Abb. 6). Diese Untersuchungen sind insbesondere relevant für die diskutierte Anwendung im Kontext PtL und der Nutzung von volatilen erneuerbaren Energiequellen. Änderungen in der Verweilzeit wurden von Änderungen im Synthesegasverhältnis begleitet. Über die Manipulation des Drucks im Kühlkreislauf des verdampfungsgekühlten Mikrofestbettreaktors lässt sich die Temperatur der Reaktion instantan steuern, sofern man sich im isothermen Nassdampfgebiet befindet [42]. Hiermit lassen sich beispielsweise Umsatzeinbrüche durch den lastflexiblen Betrieb kompensieren, um die Produktionsmenge und -qualität steuern zu können.

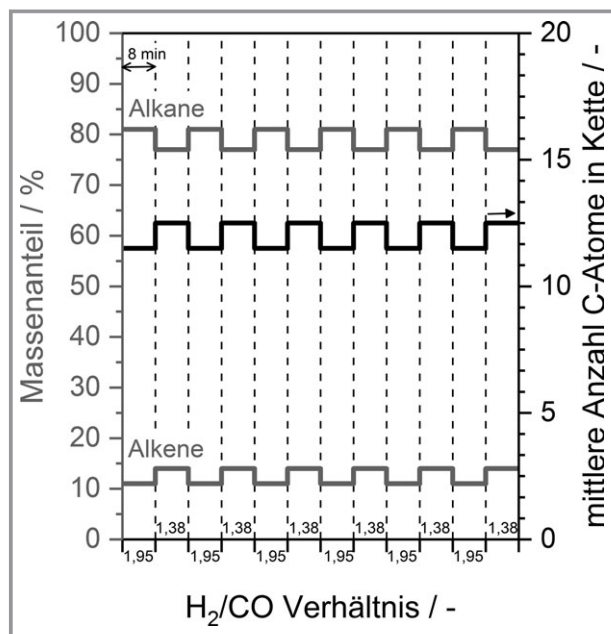


Abbildung 6. Lastwechselversuche in 8-Minuten-Intervallen. Ausgewählte Produkteigenschaften sind in Form von min-max-Bereichen über das Synthesegasverhältnis aufgetragen, das in den angegebenen Zeitintervallen eingestellt wurde.

Um die Grenzen des vorliegenden Systems zu testen, wurden reale PV-Tagesprofile (ermittelt an einem PV-Modul des Energy Lab 2.0 des KIT, bereitgestellt vom Batterietechnikum (ETI/BATEC)) in einen Wasserstoffstrom diskretisiert und diese hochdynamischen Lastwechsel unter unterschiedlichen Prämissen in der Technikumsanlage abgefahren (s. Abb. 7). Die kürzeste Wechseldauer betrug hierbei eine Minute. Die Manipulation der Temperatur gewährte selbst in hochdynamischen Anwendungen eine effektive Umsatzsteuerung [43]. Der getestete Katalysator büßt durch gezielte Prozessführung keine Aktivität ein, was einen Langzeitbetrieb unter dynamischen Betriebsbedingungen ermöglicht. Dies konnte durch In-situ-Experimente im Labor und am Synchrotron des KIT (Karlsruhe Research Accelerator KARA) bestätigt werden [44]. Vermutlich existieren auf Syntheseseite keine Einschränkungen hinsichtlich der Geschwindigkeit von Lastwechseln.

4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Beitrag wurde der aktuelle Entwicklungsstand kompakter Reaktoren für dezentrale PtL-Verfahren auf Basis der Fischer-Tropsch-Synthese zusammengefasst und deren Perspektiven aufgezeigt. In den letzten Jahren wurden sowohl am Institut für Mikroverfahrenstechnik des KIT als auch bei der INERATEC GmbH erhebliche Fortschritte bei der Entwicklung mikrostrukturierter Reaktoren für die heterogene Katalyse, insbesondere für die FTS, erzielt. Mikrostrukturierte Reaktoren zeichnen sich durch eine

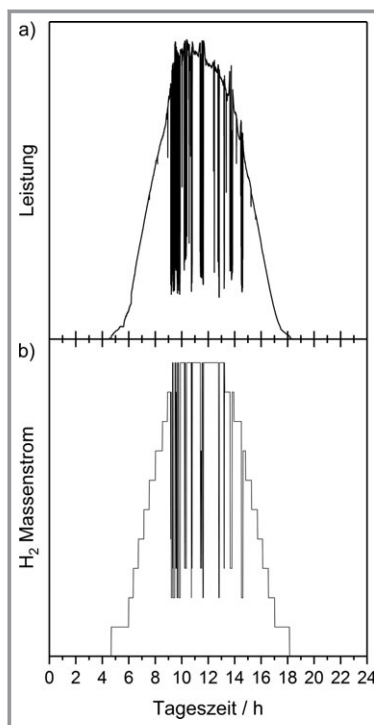


Abbildung 7. Qualitative experimentelle Planung hochdynamischer FTS auf Grundlage eines exemplarischen PV-Tagesprofils. a) Qualitative Leistungsauskopplung innerhalb eines Tages für ein beispielhaftes PV-Modul des Energy Lab 2.0 des KIT (Daten bereitgestellt vom Batterietechnikum (ETI/BATEC)) eines leicht bewölkten Tages; b) diskretisierter, qualitativer Wasserstoffstrom für die Pilotanlage, resultierend aus a).

geringe oder keine Limitierungen durch Wärme- und Stofftransport aus. Aus diesem Grund sind sie sehr gut geeignet für intensivierete Prozesse und bei instationärer Betriebsführung in dezentralen kompakten PtL-Anlagen. Reaktortechnik und somit vereinfachte Prozessdesigns bedienen in idealer Weise die Energiespeicherungsanforderungen der Energiewende.

Mittels Numbering-up können die modularen Anlagen über einen großen Kapazitätsbereich skaliert werden. Die gezeigte Lastflexibilität der Reaktoren, wodurch die Synthese entsprechend dem schwankenden Angebot an erneuerbaren Energien angepasst werden kann, ist einzigartig. Eine Technikumsanlage am IMVT mit einem mikrostrukturierter FT-Reaktor konnte erfolgreich bei stark fluktuierendem H_2 -Strom, diskretisiert für ein reales PV-Tagesprofil, über längere Zeit betrieben werden.

Auch konnte gezeigt werden, dass die Aufarbeitung des Rohreinstoffes aus der FTS mittels HC erfolgreich in einen vereinfachten Prozess integriert werden kann. Sowohl die Integration auf Prozessebene mittels zwei direkt hintereinander geschalteten Reaktoren als auch die Integration auf Reaktorebene sind möglich. Bei Letzterem eröffnen sich durch Beschichtungstechnik und 3D-Druck von Reaktorstrukturen neben der Verwendung von pulverförmigen Katalysatoren durch schichtförmige Implementierung neue

Integrations- und Designmöglichkeiten. Darüber hinaus bieten speziell entwickelte mikrostrukturierte Reaktoren die Möglichkeit, die Temperatur der Reaktionszonen von FTS und HC präzise einzeln zu steuern. Gerade in dezentralen Anwendungen ist die Reduzierung von erforderlichen Prozessschritten und Infrastruktur aus Kosten- und Platzgründen unabdingbar.

In den nächsten Jahren wird vor allem die Integration der innovativen Reaktortechnologien in das Gesamtsystem ausgehend von CO₂ und Elektrolyse in einer Reihe von Forschungsprojekten getestet. Eine vollständige Systemintegration der Gewinnung von CO₂ aus der Luft (DAC), der Generierung von Synthesegas mittels Hochtemperatur Co-Elektrolyse von CO₂ und Wasserdampf und gekoppelt mit nachfolgender FTS und HC wurde im Rahmen des Kopernikus-Projekts P2X (Phase I, gefördert durch das BMBF) als gemeinsame Anstrengung der Projektpartner Climeworks AG, Sunfire GmbH, INERATEC GmbH und dem KIT in Form einer containerbasierten Anlage mit einer Produktionsleistung von 10 L d⁻¹ als „first-of-its-kind“ aufgebaut und ging im Juli 2019 erstmals in Betrieb [45]. Im Kontext der Kopernikus Phase II soll dieses Konzept auf Pilotmaßstab mit etwa 150 kW Elektrolyseleistung unter Zuhilfenahme der Forschungsinfrastruktur Energy Lab 2.0 am KIT skaliert werden. Im BMWi-Projekt PowerFuel wird bereits die Infrastruktur des Energy Lab 2.0 von den Partnern Climeworks AG, Siemens AG, INERATEC GmbH und KIT genutzt, um auf Pilotmaßstab die Systemdynamik der Prozesskette DAC, PEM-basierter Elektrolyse und reverser Wassergaskonvertierung mit Fischer-Tropsch-Synthese zu untersuchen und zu optimieren. Gleichzeitig steht die Verwendung des Produkts als Kerosinersatz im Fokus. Über die Förderung des Landes Baden-Württemberg wird im Projekt reFuels außerdem die Kraftstoffqualität des Fischer-Tropsch-Produkts aus der von der INERATEC GmbH gebauten Pilotanlage am Energy Lab 2.0 durch Integration einer HC-Stufe angepasst und in Flottenversuche der Automobilindustrie eingespeist.

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die zur Verfügung gestellten Fördermittel innerhalb des Projekts Kopernikus „P2X: Flexible Nutzung erneuerbarer Ressourcen – Erforschung, Validierung und Implementierung von ‘Power-to-X’ Konzepten“; dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) und dem Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst Baden-Württemberg (MWK) zur Förderung im Rahmen des „Energy Lab 2.0“; dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) zur Förderung im Rahmen von „PowerFuel“ unter dem Förderkennzeichen 03EIV071B sowie dem Ministerium für Verkehr Baden-Württemberg zur Förderung im Rahmen von „reFuels“.

Darüber hinaus dankt INERATEC der EU-Kommission für die zur Verfügung gestellten Fördermittel innerhalb des EU H2020 Projektes „COMSYN“ mit dem Förderkennzeichen 727476.

Marcel Loewert und Peter Pfeifer bedanken sich bei der Vector-Stiftung sowie Hannah Kirsch und Roland Dittmeyer bei der Peter und Luise Hager Stiftung für die finanzielle Unterstützung durch ein Promotionsstipendium.

Abkürzungen

bpd	barrel per day
DAC	direct air capture
CtL	Coal-to-Liquid
FT	Fischer-Tropsch
FTS	Fischer-Tropsch-Synthese
GtL	Gas-to-Liquid
HC	Hydrocracken
KW	Kohlenwasserstoffe
LTFTS	Niedertemperatur-Fischer-Tropsch-Synthese
PEM	proton exchange membrane
PtL	Power-to-Liquid
RWGS	rückwärtige Wassergas-Shift-Reaktion

Literatur

- [1] *Klimaschutzplan 2050*, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, Berlin **2016**. www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Klimaschutz/klimaschutzplan_2050_bf.pdf
- [2] *Climate Change 2014 – Mitigation of Climate Change: Working Group III Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC, New York **2014**. www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/ipcc_wg3_ar5_full.pdf
- [3] *Erneuerbare Energie in Zahlen – Nationale und Internationale Entwicklung im Jahr 2017*, Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Berlin **2018**. www.bmwi.de/Redaktion/DE/Publikationen/Energie/erneuerbare-energien-in-zahlen-2017.pdf?__blob=publicationFile&v=27
- [4] *Fortschrittliche alternative flüssige Brenn- und Kraftstoffe: Für Klimaschutz im globalen Rohstoffwandel*, ProcessNet-Arbeitsausschuss „Alternative flüssige und gasförmige Kraft- und Brennstoffe“, Frankfurt am Main **2017**. https://dechema.de/dechema_media/Downloads/Positionspapiere/2017+Positionspapier+Alt+Kraftstoffe-p-20002790.pdf
- [5] G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today* **2009**, *148* (3–4), 191–205. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.075>
- [6] R. Dittmeyer, M. Klumpp, P. Kant, G. Ozin, *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 1818. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09685-x>
- [7] A. de Klerk, *Fischer-Tropsch Refining*, Wiley-VCH, Weinheim **2011**.
- [8] B. Jager, R. Espinoza, *Catal. Today* **1995**, *23* (1), 17–28. DOI: [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)00136-P](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)00136-P)
- [9] S.-H. Kwack, M.-J. Park, J. W. Bae, K.-S. Ha, K.-W. Jun, *React. Kinet., Mech. Catal.* **2011**, *104* (2), 483–502. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11144-011-0369-1>

- [10] J. van de Loosdrecht, F. G. Botes, I. M. Ciobica, A. C. Ferreira, P. Gibson, D. J. Moodley, A. M. Saib, J. L. Visagie, C. J. Weststrate, J. W. Niemantsverdriet, in *Comprehensive Inorganic Chemistry II: From elements to applications* (Eds: J. Reedijk, K. R. Poeppelmeier), Elsevier Science, Burlington **2013**.
- [11] K. M. Cho, S. Park, J. G. Seo, M. H. Youn, S.-H. Baeck, K.-W. Jun, J. S. Chung, I. K. Song, *Appl. Catal., B* **2008**, *83* (3–4), 195–201. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.02.022>
- [12] J. Weitkamp, *ChemCatChem* **2012**, *4* (3), 292–306. DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.201100315>
- [13] *Greener Fischer-Tropsch processes for fuels and feedstocks*, 1st ed. (Eds: P. M. Maitlis, A. de Klerk), Wiley-VCH, Weinheim **2013**.
- [14] C. Bouchy, G. Hastoy, E. Guillon, J. A. Martens, *Oil Gas Sci. Technol.* **2009**, *64* (1), 91–112. DOI: <https://doi.org/10.2516/ogst/2008047>
- [15] A. de Klerk, in *Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis* (Eds: B. H. Davis, M. L. Occelli), CRC Press, Boca Raton, FL **2016**.
- [16] R. Brosius, J. C. Q. Fletcher, *J. Catal.* **2014**, *317*, 318–325. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.07.004>
- [17] Z.-W. Liu, X. Li, K. Asami, K. Fujimoto, *Catal. Today* **2005**, *104* (1), 41–47. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.03.030>
- [18] R. Güttel, T. Turek, *Energy Technol.* **2016**, *4* (1), 44–54. DOI: <https://doi.org/10.1002/ente.201500257>
- [19] N. Kruse, A. G. Machoke, W. Schwieger, R. Güttel, *ChemCatChem* **2015**, *7* (6), 1018–1022. DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.201403004>
- [20] A. Carvalho, M. Marinova, N. Batalha, N. R. Marcilio, A. Y. Khodakov, V. V. Ordonsky, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7* (21), 5019–5027. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7cy01945a>
- [21] J.-C. Kim, S. Lee, K. Cho, K. Na, C. Lee, R. Ryoo, *ACS Catal.* **2014**, *4* (11), 3919–3927. DOI: <https://doi.org/10.1021/cs500784v>
- [22] S. Sartipi, K. Parashar, M. Makkee, J. Gascon, F. Kapteijn, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (3), 572–575. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2CY20744C>
- [23] J. Bao, G. Yang, C. Okada, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, *Appl. Catal., A* **2011**, *394* (1–2), 195–200. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.12.041>
- [24] K. Pabst, B. Kraushaar-Czarnetzki, G. Schaub, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (26), 8988–8995. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie3030483>
- [25] A. Mena Subiranas, G. Schaub, *Int. J. Chem. React. Eng.* **2009**, *7* (1). DOI: <https://doi.org/10.2202/1542-6580.2022>
- [26] A. Freitez, K. Pabst, B. Kraushaar-Czarnetzki, G. Schaub, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50* (24), 13732–13741. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie201913s>
- [27] C. Sun, M. Klumpp, J. R. Binder, P. Pfeifer, R. Dittmeyer, *Chem. Ing. Tech.* **2017**, *89* (7), 894–902. DOI: <https://doi.org/10.1002/cite.201600180>
- [28] N. Duyckaerts, I.-T. Trotsuș, A.-C. Swertz, F. Schüth, G. Prieto, *ACS Catal.* **2016**, *6* (7), 4229–4238. DOI: <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00904>
- [29] S. R. Deshmukh, A. L. Y. Tonkovich, K. T. Jarosch, L. Schrader, S. P. Fitzgerald, D. R. Kilanowski, J. J. Lerou, T. J. Mazanec, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49* (21), 10883–10888. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie100518u>
- [30] R. Myrstad, S. Eri, P. Pfeifer, E. Rytter, A. Holmen, *Catal. Today* **2009**, *147*, S301–S304. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.011>
- [31] L. Giullou, D. Balloy, P. Supiot, V. Le Courtois, *Appl. Catal., A* **2007**, *324*, 42–51. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.006>
- [32] P. Piermartini, T. Boeltken, M. Selinsek, P. Pfeifer, *Chem. Eng. J.* **2017**, *313*, 328–335. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.076>
- [33] M. Loewert, J. Hoffmann, P. Piermartini, M. Selinsek, R. Dittmeyer, P. Pfeifer, *Chem. Eng. Technol.* **2019**, *4* (3), 276. DOI: <https://doi.org/10.1002/ceat.201900136>
- [34] www.comsynproject.eu/ (Accessed on August 14, 2019)
- [35] www.kit.edu/kit/pi_2018_165_treibstoff-fur-klimateutrales-fliegen.php (Accessed on August 14, 2019)
- [36] C. Sun, T. Zhan, P. Pfeifer, R. Dittmeyer, *Chem. Eng. J.* **2017**, *310*, 272–281. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.118>
- [37] C. Sun, P. Pfeifer, R. Dittmeyer, *Chem. Eng. J.* **2017**, *326*, 37–46. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.133>
- [38] H. Becker, R. Güttel, T. Turek, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9* (9), 2180–2195. DOI: <https://doi.org/10.1039/c9cy00457b>
- [39] W. Ma, G. Jacobs, T. K. Das, C. M. Masuku, J. Kang, V. R. R. Pen-dyala, B. H. Davis, J. L. S. Klettlinger, C. H. Yen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53* (6), 2157–2166. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie402094b>
- [40] J. Yang, Ma, Wenping, D. Chen, A. Holmen, B. H. Davis, *Appl. Catal., A* **2014**, *470*, 250–260. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.061>
- [41] S. Storsæter, Ø. Borg, E. A. Blekkan, A. Holmen, *J. Catal.* **2005**, *231* (2), 405–419. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.01.036>
- [42] M. Loewert, P. Pfeifer, *unveröffentlichte Arbeit*, **2019**.
- [43] M. Loewert, M. Riedinger, P. Pfeifer, *unveröffentlichte Arbeit*, **2019**.
- [44] M. Loewert, T. Carambia, P. Pfeifer, *unveröffentlichte Arbeit*, **2019**.
- [45] *Kohlendioxidneutrale Kraftstoffe aus Luft und Strom*, Presse-information 107/2019, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe **2019**. www.kit.edu/kit/pi_2019_107_kohlendioxidneutrale-kraftstoffe-aus-luft-und-strom.php

DOI: 10.1002/cite.201800

CO₂-neutrale Fischer-Tropsch-Kraftstoffe aus dezentralen modularen Anlagen: Status und Perspektiven

H. Kirsch, L. Brübach, M. Loewert, M. Riedinger, A. Gräfenhahn, T. Böltken, M. Klumpp, P. Pfeifer, R. Dittmeyer*

Forschungsarbeit: Angesichts des Klimawandels gewinnt die Kraftstoffsynthese aus CO₂ und erneuerbarer Energie nach dem Power-to-Liquid-Ansatz an Aufmerksamkeit. Intensivierte Technologien für dezentrale Anlagen rücken in den Fokus. Der Betrag befasst sich mit dem Entwicklungsstand des Verfahrens auf Basis der Fischer-Tropsch-Synthese.

