



Masterarbeit

**Techno-ökonomische Optimierung der Niedertemperatur
Fischer-Tropsch-Synthese in Herstellungsprozessen von
synthetischen Kraftstoffen**

Jan Ilsemann

Technische Universität Berlin
Institut für Technische Chemie

in Zusammenarbeit mit dem

Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
Institut für Technische Thermodynamik

Erstgutachter: Prof. Dr. Reinhard Schomäcker

Zweitgutachter: Prof. Dr. André Thess

Oktober 2016

Eidesstattliche Versicherung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und eigenhändig sowie ohne unerlaubte fremde Hilfe und ausschließlich unter Verwendung der aufgeführten Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Stuttgart/Berlin, 15.11.2016

Kurzfassung

Um die gesteckten Klimaziele zu erreichen, ist eine Dekarbonisierung des Transportsektors inklusive des Luftverkehrs unabdinglich. Einen Beitrag hierzu können synthetische Kraftstoffe, welche in einem Power-to-Liquid Verfahren hergestellt werden, leisten. Die vorliegende Arbeit modelliert die Herstellung von synthetischem Diesel und Wachs in einer PtL-Pilotanlage mit 10 MW_{el}. Als Katalysatoren in der Fischer-Tropsch-Synthese werden Cobalt und Eisen verwendet. Das Ziel ist die Bestimmung der für den Gesamtprozess optimalen Betriebsbedingungen der Fischer-Tropsch-Synthese unter Berücksichtigung eines spezifischen Zielproduktes sowie eine techno-ökonomische Bewertung der Verfahren.

In dem untersuchten Verfahren wird Wasserstoff durch die Elektrolyse von Wasser erzeugt. Die Synthesegasbereitstellung erfolgt über die reverse Wasser-Gas-Shift Reaktion. Im Anschluss werden die Cobalt- und Eisen-katalysierte Niedertemperatur Fischer-Tropsch-Synthese im Festbettreaktor kinetisch modelliert und die Kettenwachstumswahrscheinlichkeit an die Betriebsparameter gekoppelt. Die Produkttrennung erfolgt über die stufenweise Abkühlung und Auskondensation der längerkettigen Kohlenwasserstoffe. Sofern Diesel als Zielprodukt definiert ist, wird ein Raffinationsschritt zur Steigerung der Ausbeute berücksichtigt.

Für das Cobalt-katalysierte Verfahren und Diesel als Zielprodukt wird der Gesamtprozess unter $T = 185^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, einem H_2/CO -Verhältnis von 1,75 und 30% CO-Umsatz optimal. Es werden 230 kg/h Diesel zu 5,31 €/l generiert. Es werden Investitionen in Höhe von 39 M€ benötigt. Der Power-to-Liquid Wirkungsgrad η_{PtL} ergibt sich zu 37,5%. Für das gleiche Zielprodukt wird der Prozess bei Verwendung des Eisen-Katalysators bei $T = 225^{\circ}\text{C}$, $P = 30$ bar, einem H_2/CO -Verhältnis von 2,05 und 30% CO-Umsatz kostenoptimal. Mit diesem Verfahren werden pro Stunde 200 kg Diesel erzeugt. Die Herstellungskosten betragen 6,69 €/l und es wird ein PtL-Wirkungsgrad von 32,8% erreicht. Die Investitionen belaufen sich auf 31,8 M€. In beiden Verfahren dominieren die Kosten für die Raffination und die Elektrolyse die Investitionskosten. Allerdings tragen die annualisierten Investitionskosten nur 15-17% zu den Herstellungskosten bei. Diese werden dominiert von den Stromkosten der Elektrolyse. Die synthetisierten Diesel sind nicht spezifikationsgerecht nach DIN 590 und können somit nur als Blendstock eingesetzt werden.

Die Synthese von Wachs wird im Co-katalysierten Prozess unter $T = 185^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, einem H_2/CO -Verhältnis von 1,5 und 30% CO-Umsatz optimal. Hiermit werden 230 kg/h Wachs zu 5,36 €/l synthetisiert. Die Investitionskosten betragen 24,5 M€ und werden von den Kosten für den Elektrolyseur dominiert. Der PtL-Wirkungsgrad beträgt 35,5%. Hingegen sind für den Fe-katalysierten Prozess $T = 225^{\circ}\text{C}$, $P = 30$ bar, einem H_2/CO -Verhältnis von 1,75 und 30% CO-Umsatz anzustreben. Es werden 150 kg/h Wachs produziert. Die Herstellungskosten belaufen sich auf 7,79 €/l bei einem PtL-Wirkungsgrad von 34,5%. Es werden Investitionen in Höhe von 25,5 M€ fällig. Wie im Co-katalysierten Prozess dominieren die Anschaffungskosten für die Elektrolyse die Investitionskosten. Die Herstellungskosten werden von den Stromkosten geprägt.

Folglich ist für beide Verfahren der Cobalt-katalysierte Prozess überlegen. Eine Einordnung mit kommerziellen Vergleichsprodukten zeigt, dass die Modellprodukte nicht ökonomisch wettbewerbsfähig sind. Weiterhin ist Wachs als Zielprodukt auf Grund der geringeren zu erwartenden Verluste zu bevorzugen.

Abstract

To fulfill the climate goals, a decarbonisation of the transport sector and, particularly, the of the air traffic is inevitable. Alternative fuels generated in Power-to-Liquid processes can contribute to achieve these goals. In this paper a pilot plant (10 MW_{el}) to produce synthetic diesel and wax by the Fischer-Tropsch synthesis is modelled. Two catalysts – cobalt and iron – are applied and their performance regarding technical and economic parameters compared. The optimal process conditions of the Fischer-Tropsch synthesis in respect to a specific product are to be determined such that the overall process performance is being maximized. Further, a techno-economic assessment of the different processes is conducted.

Hydrogen is produced by splitting water in electrolysis cells and, together with carbon dioxide, converted to syngas by the reverse water-gas-shift reaction. The low-temperature Fischer-Tropsch synthesis is modelled rigorously in a fixed bed reactor and the chain growth probability is linked to the process conditions. Product separation is realized by stepwise cooling of the gaseous product stream and condensing of heavier hydrocarbons. In case of the synthesis of diesel, a refining step to increase the product yield is considered.

In case of diesel as the targeted product, the cobalt-catalyzed process performance is optimal when setting $T = 185^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, H_2/CO -ratio = 1.75 and the carbon monoxide conversion to 30%. Per hour 230 kg of diesel are produced. The production costs come to 5.31 € per liter diesel. The process requires investments totalling to 39 M€ and a Power-to-Liquid efficiency of 37.5% is achieved. In the iron-catalyzed process the optimal conditions for the Fischer-Tropsch synthesis are: $T = 225^{\circ}\text{C}$, $P = 30$ bar, H_2/CO ratio = 2.05. Further, a CO-conversion of 30% is to be achieved. In this process the diesel yield is 200 kg/h, while the net production costs are 6.69 €/l. The overall process efficiency η_{PTL} is 32.8%. A total investment of 31.8 M€ is required. The costs for the electrolysis and the refining dominate the investments in both processes. However, the annualized investment costs contribute only 15-17% to the overall net production costs, which are, instead, driven by the power costs for the electrolysis. The synthesised diesel does not meet the minimum requirements as they are stated in DIN 590 and can, thus, only be used as a blend stock.

If wax is targeted, the conditions for the Fischer-Tropsch synthesis in the cobalt-catalyzed process should be set to $T = 185^{\circ}\text{C}$, $P = 20$ bar, H_2/CO -ratio = 1.5 and the CO-conversion to 30%. Per hour 230 kg of wax are produced to 5.36 € per liter wax. The investment costs are estimated to be 24.5 M€ and are mainly comprised of the costs for the electrolysis. The overall process efficiency comes to 35.5%. For the iron-catalyzed process the following conditions are optimal: $T = 225^{\circ}\text{C}$, $P = 30$ bar, H_2/CO -ratio = 1.75 and $X_{\text{CO}} = 30\%$. The wax yield is 150 kg/h and the process efficiency is 34.5%. The net production costs come to 7.79 €/l of wax, while the total investment costs are 25.5 M€. As in the cobalt-catalyzed process, the investment costs are mainly driven by the costs for the electrolysis. However, in both cases the net production costs depend to a large extent on the power costs.

Consequently, the cobalt-catalyzed processes are superior for both targeted products. A comparison of the modelled products with commercially available products shows that the in this paper generated products are not economically viable. Furthermore, due to the lower expected losses, wax should be the preferred product.