

Fakultät für Maschinenwesen

Lehrstuhl für Anlagen und Prozesstechnik

Reaktionstechnische Untersuchungen der Direktsynthese von Dimethylether aus Synthesegas

Isabel Kiendl

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen der Technischen
Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzende: Prof. Dr. Sonja Berensmeier

Prüfer der Dissertation:

1. Prof. Dr.-Ing. Harald Klein
2. Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen

Die Dissertation wurde am 19.04.2018 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 19.06.2018 angenommen.

The proof of the pudding is in the eating...

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand am Lehrstuhl für Anlagen und Prozesstechnik der Technischen Universität München und bei der Linde AG, Engineering Division, Pullach, Abteilung RDC im Rahmen eines vom Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Verbundprojektes. Ich möchte allen, die direkt und indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, meinen aufrichtigen Dank für Ihre Unterstützung aussprechen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Harald Klein für die interessante Aufgabenstellung, die Unterstützung und Betreuung der Arbeit sowie das entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Kai-Olaf Hinrichsen möchte ich danken, dass er die Aufgabe des Zweitprüfers übernommen hat. Zudem geht Dank an Frau Prof. Dr. Sonja Berensmeier für die Übernahme des Amtes als Vorsitzende der Prüfungskommission.

Für die Betreuung der Arbeit von Seiten der Linde AG möchte ich Herrn Dr. Harald Schmaderer ganz herzlich danken. Neben den zahlreichen wertvollen Diskussionen, Anregungen und Ratschlägen nicht nur fachlicher Natur, war es die stets heitere und motivierende Stimmung die meine Promotionszeit bereicherte und wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat. Die beständig positive Einstellung und der Umgang mit unterschiedlichsten Situationen haben mir viel auf meinem Weg mitgegeben.

Ebenso geht besonderer Dank an Frau Dr. Nicole Schödel für die hilfreichen Diskussionen, Ratschläge und Korrekturen. Großer Dank gebührt auch Holger Hackner und den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt für Ihren tatkräftigen Einsatz, ohne den der Aufbau der Apparaturen nicht möglich gewesen wäre. Herrn Dr. Hans-Jörg Zander möchte ich für die vielen anregenden Diskussionen und Hilfestellungen bei der Entwicklung und Anwendung der Kinetik ganz herzlich danken. Für die ebenfalls sehr hilfreichen und konstruktiven Diskussionen geht großer Dank auch an Herrn Dr. Andreas Peschel und Johannes Sundberg.

All meinen Kolleginnen und Kollegen der Linde AG und am Lehrstuhl für Anlagen und Prozesstechnik möchte ich für das angenehme Arbeitsklima, die stete Hilfsbereitschaft und die schöne Zeit herzlich danken.

Meiner Mutter und Familie und meinen Freunden möchte ich für den kompromisslosen Rückhalt während der Promotionszeit von ganzem Herzen danken. Ohne euch wäre mir die Erstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

Beim Bundesministerium für Bildung und Forschung bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung des Projektes (Förderkennzeichen 033RC1108F).

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden reaktionstechnische Untersuchungen der direkten Dimethylether-Synthese (DME-Synthese) aus Synthesegas an einem Katalysatorgemisch aus Kupfer/Zinkoxid und Zeolith behandelt. Ziel ist es, den Einfluss der Prozessparameter Temperatur, Druck, Raumgeschwindigkeit und Synthesegaszusammensetzung sowohl auf die direkte DME-Synthese als auch auf die Methanol-Synthese (MeOH-Synthese) zu untersuchen. Weiterer Inhalt ist die Entwicklung eines global-kinetischen Modells, welches die beiden Reaktionsschritte ausreichend genau abbildet. Als experimentelles Setup dient ein Differentialkreislaufreaktor vom Typ Berty im Labormaßstab, sowie ein Festbettreaktor im Technikumsmaßstab.

Besonders hervorzuheben ist der Einfluss von CO_2 auf die Reaktion. Während auch ohne CO_2 im Feed ein deutlicher Synthesegasumsatz beobachtet werden kann, erhöhen geringe Anteile von bis zu $8\%_{\text{mol}}$ die Reaktionsgeschwindigkeit der Methanol-Synthese und folglich auch der direkten DME-Synthese deutlich. Größere Anteile wirken sich dagegen durch stärkere Gleichgewichtslimitierung und Aktivitätsverlust negativ aus. Im Technikum kann eine maximale MeOH-Produktivität bei $4\%_{\text{mol}}$ CO_2 im Edukt (Feed) beobachtet werden. Durch die Zugabe von CO_2 kann gegenüber trockenen und CO_2 -freien Versuchen bereits bei halber Raumgeschwindigkeit das thermodynamische Gleichgewicht am Austritt des Festbettreaktors erreicht werden.

Das entwickelte kinetische Modell besteht aus zwei hyperbolischen Geschwindigkeitsansätzen (MeOH-Synthese und MeOH-Dehydratisierung) sowie der im Gleichgewicht berücksichtigten Wasser-Gas-Shift-Reaktion. Für die MeOH-Synthese ist es nur in einem engen Betriebsfenster und einem geringen Anteil an CO_2 gültig. Bei parallel stattfindender Dehydratisierung von MeOH zu DME wird die Reaktionsrate der MeOH-Synthese überschätzt. Für die Modelloptimierung sind zusätzliche instationäre Messungen in einem differentiell betriebenen Festbettreaktor erforderlich. Nur diese können über das Verhalten bei geringen MeOH-Konzentrationen sowie den Einfluss von CO_2 und damit möglichen Mechanismuswechsel oder parallel stattfindende Mechanismen bei der MeOH-Synthese Aufschluss geben.

Die Versuche im Technikum zeigen, dass das Wärmemanagement im Festbettreaktor bei diesen stark exothermen Reaktionen von entscheidender Bedeutung ist um Hot-Spots entgegen zu wirken. Um den entstehenden Wärmestrom gut radial aus dem Reaktor abführen zu können, sollte der spätere Rohrrinnendurchmesser nicht signifikant größer sein, als in der entwickelten Technikumsanlage.

Abstract

This work investigates the reaction technology of the direct dimethyl ether (DME) synthesis from synthesis gas over a catalyst mixture of copper/zinc oxide and zeolite. The influence of the process parameters temperature, pressure, space velocity and synthesis gas composition on the direct DME synthesis and the methanol (MeOH) synthesis is investigated. Furthermore, the development of a global kinetic model for both reaction steps is within the scope of the work. A stirred tank reactor (Berty reactor) in the laboratory and a fixed bed reactor in the pilot scale were applied as experimental setup.

Especially the influence of CO₂ on the reaction should be emphasized. Although without CO₂ in the feed gas a distinctive synthesis gas conversion can be observed, low portions up to 8%_{mol} increase the methanol reaction rate and therefore also the direct DME reaction rate. A portion higher than 10%_{mol} has a negative impact due to activity loss of the catalyst and thermodynamic equilibrium limitations. The maximum MeOH productivity in the fixed bed reactor can be observed with 4%_{mol} CO₂ in the feed. Compared to dry and CO₂-free experiments, by adding CO₂ to the feed, the equilibrium conversion can be reached at reactor outlet already at half of the space velocity.

The developed kinetic model consists of two hyperbolic reaction rate equations (MeOH synthesis and MeOH dehydration) and the water gas shift reaction at thermodynamic equilibrium. The model is only valid in a small operational window and with a small portion of CO₂. If the MeOH dehydration to DME takes place simultaneously, the MeOH reaction rate is overestimated. To optimize the model, additional non steady state experiments in a differential operated fixed bed reactor are recommended. These can provide information about the reaction system behavior at low methanol concentrations and the impact of CO₂ and therefore a possible switch of the reaction mechanism respectively parallel mechanism of the MeOH synthesis.

The experiments in the fixed bed reactor show that the heat management in the fixed bed reactor is very important to prevent hot-spots due to the highly exothermic reactions. To ensure sufficient radial heat transport in a commercial scale, the inner diameter of the reactor should not be much larger than the diameter of the developed fixed bed reactor.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Kurzfassung	III
Abstract	V
Formelzeichen	IX
Abkürzungen	XIII
1 Einleitung	1
2 Ziel und Umfang der Arbeit	3
3 Stand der Technik	5
3.1 Methanol-Synthese	5
3.1.1 Stand der Technik	5
3.1.2 Mechanistische Betrachtungen	12
3.1.3 Kinetische Modelle	20
3.1.4 Porendiffusion	27
3.1.5 Deaktivierung	27
3.2 Dimethylether-Synthese	31
3.2.1 Stand der Technik	31
3.2.2 DME-Direktsynthese	35
3.2.3 Mechanistische Betrachtungen	40
3.2.4 Kinetische Modelle der Dehydratisierung	41
3.2.5 Kinetische Modelle der direkten DME-Synthese	44
3.2.6 Deaktivierung	49
4 Methoden, Material und Analytik	53
4.1 Differentialkreislaufreaktor (Typ Berty)	53
4.2 Festbettreaktor	57
4.3 Versuchsdurchführung und Auswertung	60
4.4 Kinetische Modellierung und Modellanwendung	66
5 Ergebnisse und Diskussion	71
5.1 Kinetische Messungen im Berty-Reaktor	71
5.1.1 Charakterisierung des Differentialkreislaufreaktors	71
5.1.2 Transportlimitierung der Katalysatorsysteme	73

5.1.3	Temperaturabhängigkeit	78
5.1.4	Einfluss der Feedgaszusammensetzung	81
5.1.5	Variation des Prozessdrucks	89
5.1.6	Einfahrverhalten und Langzeitexperimente	91
5.2	Global-kinetische Modellierung	94
5.2.1	Abgleich der Experimente mit Literaturkinetik	94
5.2.2	Entwicklung eines global-kinetischen Modells der direkten DME-Synthese	100
5.3	Versuche im Festbettreaktor	114
5.3.1	Variation der Temperatur im Festbettreaktor	116
5.3.2	Einfluss der Zusammensetzung des Feedgases im Festbettreaktor	121
5.3.3	Variation der Raumgeschwindigkeit im Festbettreaktor	123
5.3.4	Variation des Prozessdrucks im Festbettreaktor	132
5.3.5	Einfluss des Recyclestroms und des Wassers bei der Methanol-Synthese im Festbettreaktor	135
5.4	Anwendung des kinetischen Ansatzes	138
5.4.1	Vergleich zwischen Festbettreaktor und Modell	138
5.4.2	Möglichkeiten der Verbesserung	146
6	Zusammenfassung	149
A	Anhang	155
A.1	Übersicht Literaturkinetik	155
A.2	Modellierung	161
A.3	Differentialkreislaufreaktor vom Typ Berty	163
A.3.1	Fehlerbetrachtung Abweichung vom CSTR-Idealverhalten	163
A.3.2	Laborexperimente für die Parameteridentifizierung und Optimierung	165
A.4	Festbettreaktor	170
	Literatur	173

Formelzeichen

Lateinische Formelzeichen

\odot	aktives Zentrum	-
c_p	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck	$\frac{\text{J}}{\text{kg K}}$
c_i	Stoffmengenkonzentration	$\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$
d	Durchmesser	mm
ΔH_T	Reaktionsenthalpie bei Temperatur T	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
Da_I	Damköhlerzahl erster Ordnung	-
H_i	Hemmterm	-
E	Verweilzeitverteilungsfunktion	-
E_A	Aktivierungsenergie	$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
f	Fugazität	bar
F_{rel}	relative Genauigkeit	-
$GHSV$	Raumgeschwindigkeit (<i>gas hourly space velocity</i>)	$\frac{1}{\text{h}}$
k_j	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion j	variabel
$k_{0,j}$	Stoßfaktor der Reaktion j	variabel
K_{eq}	Gleichgewichtskonstante allgemein	variabel
K_p	Gleichgewichtskonstante mit Partialdrücken	variabel
K_f	Gleichgewichtskonstante mit Fugazitäten	variabel
K_i	Hemmtermkoeffizient der Komponente i	variabel
l	Länge	m
m	Masse	kg
\dot{n}	Stoffmengenstrom	$\frac{\text{mol}}{\text{h}}$
N	Rührkesselzahl	-
p	Druck	bar
p_i	Partialdruck der Komponente i	bar
P_i	Produktivität der Komponenten i	$\frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{h}}$
R	Allgemeine Gaskonstante	$8.31 \frac{\text{m}^2 \text{kg}}{\text{s}^2 \text{mol K}}$
Re	Reynolds-Zahl	-

r_j	Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion j	$\frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ h}}$
R_i	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der Komponente i	$\frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ h}}$
s	Wandstärke	mm
S	Selektivität	%
SN	Stöchiometriezahl	-
T	Temperatur	°C, K
TOS	Belastungsdauer (<i>time on stream</i>)	h
t	Zeit	s
u	Geschwindigkeit	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$
V	Volumen	l
\dot{V}	Volumenstrom	$\frac{\text{ml}}{\text{h}}$
$WHSV$	Raumgeschwindigkeit (<i>weight hourly space velocity</i>)	$\frac{1}{\text{h}}$
w_i	Massenanteil der Komponenten i	% _{gew}
x_i	Stoffmengenanteil der Komponente i	% _{mol}
X	Umsatz	%
Y	Ausbeute	%

Griechische Formelzeichen

α	Wärmeübertragungskoeffizient	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{ K}}$
ϵ	Leerraumanteil	$\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}$
η	Dynamische Viskosität	$\frac{\text{kg}}{\text{m s}}$
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\frac{\text{W}}{\text{m K}}$
ν	Stöchiometrischer Koeffizient	-
ρ	Dichte	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
σ	Standardabweichung	-
τ	Verweilzeit	s
θ	dimensionslose Zeit	-

Hochgestellte Indizes

*	Parametrisiert nach Gleichung (4.15)
0	Standardbedingungen

Tiefgestellte Indizes

<i>ads</i>	adsorbiert
<i>aus</i>	Reaktoraustritt
<i>außen</i>	außen

<i>Bett</i>	Katalysatorbett/-schüttung
<i>C</i>	Kohlenstoff (meist CO + CO ₂)
<i>diff</i>	differentiell
<i>ein</i>	Reaktoreintritt
<i>eq</i>	Gleichgewicht
<i>exp</i>	Experimentell
<i>fit</i>	An Experimente angepasst (modelliert)
<i>ges</i>	gesamt
<i>hyp</i>	hyperbolisch
<i>i</i>	Komponente i
<i>int</i>	integral
<i>j</i>	Reaktion j
<i>Kat</i>	Katalysator
<i>max</i>	maximal
<i>norm</i>	unter Normalbedingungen
<i>N</i>	Auf N-te Rührkesselzahl bezogen
<i>Öl</i>	Thermoöl
<i>P</i>	Partikel
<i>Pellet</i>	Katalysator-Pellets
<i>per pass</i>	Einmaldurchlauf (ohne Recycle)
<i>R</i>	Reaktor
<i>rel</i>	relativ
<i>Split</i>	Katalysator-Split
<i>Std</i>	Bei Standardbedingungen
<i>vol</i>	volumetrisch
<i>Wand</i>	Reaktorwand

Abkürzungen

ATR	Autotherme Reformierung
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
CR	Kombinierte Reformierung (<i>combined reforming</i>)
CSTR	Idealer Rührkesselreaktor (<i>continuous stirred tank reactor</i>)
DKR	Differential-Kreislaufreaktor
DME	Dimethylether
DMT	Dimethylterephthalat
DryRef	Trockenreformierung (<i>dry reforming</i>)
FAME	Fettsäuremethylester
FBR	Festbettreaktor
FCKW	Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe
FIC	Durchflussregelung
FIR	Durchflussmessung
FID	Flammenionisationsdetektor
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer
FQS	Fehlerquadratsumme
GBS	Geschwindigkeitsbestimmender Schritt
GC	Gaschromatograph
KLR	Kreislaufreaktor
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
LIC	Füllstandregelung
LPG	Flüssiggas (<i>liquefied petroleum gas</i>)
MeOH	Methanol
MFC	Massendurchflussregler (<i>mass flow controller</i>)
MMA	Methylmethacrylat
MTBE	Methyl-tert-butylether
MtO	<i>Methanol-to-Olefin</i>
MtP	<i>Methanol-to-Propylen</i>

MtX	<i>Methanol-to-X</i> mit X: Olefin, Benzin, Aromaten
OME	Oxymethylenether
PFR	Ideales Strömungsrohr (<i>plug flow reactor</i>)
PIC	Druckregelung
POX	Partielle Oxidation
Rcl	Recycle
rWGS	reverse Wasser-Gas-Shift-Reaktion
SMR	Dampfreformierung (<i>steam methane reforming</i>)
SRK	Dampfreformierung (<i>steam methane reforming</i>)
TIC	Temperaturregelung
TIR	Temperaturmessung
WGS	Wasser-Gas-Shift-Reaktion
WSR	Wirbelschichtreaktor

1 Einleitung

Trotz steigendem Bewusstsein für Rohstoffverknappung und Klimawandel beruhten im Jahr 2015 nach wie vor ca. 86 % des weltweiten Primärenergieverbrauchs auf fossilen Rohstoffen. Erdöl nimmt mit insgesamt rund 33 % den größten Anteil ein, gefolgt von Kohle mit 29 % und Erdgas mit 24 % (siehe Abbildung 1.1 links). Der Ölverbrauch folgt weiterhin der seit mehr als 30 Jahren steigenden Tendenz und lag mit 4331 Millionen Tonnen im Jahr 2015 knapp 2 % über dem Vorjahreswert [BP 2016]. Die Verteilung der Raffinerie-Bruttoproduktion in Abbildung 1.1 rechts zeigt, dass die Diesel- und Benzinfraktionen mit zusammen über 60 % den mit Abstand größten Ölbedarf haben [IEA 2016b, IEA 2016a].

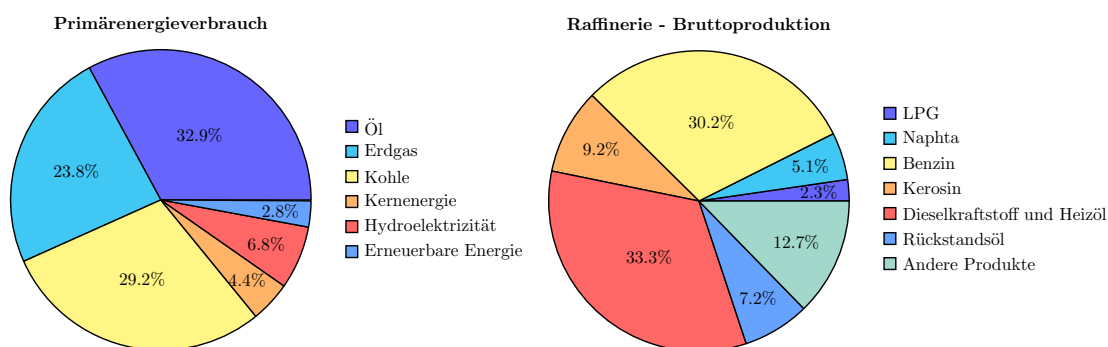


Abbildung 1.1: Verteilung des Primärenergieverbrauchs im Jahr 2015 [BP 2016] und Bruttoproduktion der OECD-Raffinerien [IEA 2016b]

Die steigende Nachfrage nach Energieträgern trotz fortschreitender fossiler Rohstoffverknappung fordert mehr Flexibilität und Diversität bezüglich der einsetzbaren Rohmaterialien. Aber auch bestehende und stets strengere Limitierungen bezüglich Umwelteinträgen wie Treibhausgasemissionen erfordern nach Alternativen und Lösungen für eine in Zukunft nachhaltigere Energieversorgung zu suchen. Unter den vielen diskutierten Stoffen die als potentielle Energiespeicher oder alternative chemische Zwischenprodukte gelten, werden häufig auch Methanol (MeOH) und Dimethylether (DME) genannt. Im Jahr 2014 wurden ca. 62 Mio. Tonnen Methanol produziert, in erster Linie aus Erdgas und Kohle, womit es bereits ein wichtigster chemischer Grundstoff ist [BERTAU ET AL. 2014]. Kommerziell produziertes DME findet hauptsächlich als chemischer Grundstoff für Lösemittel und als Treibgas Anwendung [BERTAU ET AL. 2014]. In jüngster Zeit wird vermehrt das Potential von DME als alternativer Brenn- und Kraftstoff oder Kraftstoffadditiv untersucht und hat als einer der vielversprechendsten Diesel- und LPG-Ersatzstoffe großes Interesse von Forschung und Industrie geweckt

[MCKONE ET AL. 2015]. In einer aktuellen Untersuchung belegen MATZEN & DEMIREL 2016, dass es für die Anwendung von Methanol und DME als Kraftstoff für den Transportsektor Modifikationen bedarf. Die Energiedichte beider Stoffe ist aufgrund des Einbaus eines Sauerstoffatoms geringer als die herkömmlicher fossiler Kraftstoffe. Dadurch sind auch Anpassungen der Verbrennungsmotoren erforderlich. Aufgrund des Dampfdrucks von DME muss die Verwendung unter Druck erfolgen. Methanol hat den Nachteil, dass es korrosiv und toxischer ist als herkömmliches Benzin. Für die Etablierung von DME als Kraftstoff muss er jedoch konkurrenzfähig zum existierenden Kraftstoffmarkt sein. Dies erfordert eine Kapazität von etwa $1 - 2 \text{ t/Jahr}$ einer einzigen DME-Anlage und entspricht gegenüber existierender Anlagen einem scale-up um den Faktor 100 [BERTAU ET AL. 2014]. Um DME als erneuerbaren, alternativen und nachhaltigen Kraftstoff zu etablieren, ist vor allem die Produktion von DME aus Biomasse von Bedeutung. Diese wurde bereits mehrfach demonstriert, ist industriell aber noch nicht etabliert [HARO ET AL. 2013, HU ET AL. 2005, RENK 2009].

Stand der Technik der DME-Produktion ist ein zweistufiges Verfahren mit Methanol als Zwischenprodukt. Der ökonomische Nachteil dieses Verfahrens ist die Preiskopplung von DME an Methanol [DADGAR ET AL. 2016]. Viele Forschungsarbeiten befassen sich mit der direkten DME-Synthese, d. h. DME direkt aus Synthesegas zu erzeugen [AZIZI ET AL. 2014]. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist die Aufhebung der thermodynamischen Gleichgewichtslimitierung der Methanol-Synthese [KHOSHBIN & HAGHIGHI 2013]. Das eingesetzte Synthesegas der direkten DME-Synthese kann auch regenerativer Natur sein [SEMELSBERGER ET AL. 2006, RENK 2009].

Die vorliegende Dissertation ist im Rahmen des vom Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Verbundprojektes „Integrierte Dimethylether-Synthese aus Methan und CO_2 “ entstanden. Das Projekt hat die direkte Synthese von Dimethylether aus kohlenmonoxidreichem Synthesegas zum Ziel. Durch die stoffliche und energetische Integration der Synthesegas- und DME-Stufe soll im Gesamtprozess die CO_2 -Emission um 30 % reduziert und die Energieeffizienz um etwa 10 % gesteigert werden. Diese Ziele konnten erreicht werden [LINDE AG 2015]. Im Rahmen der Dissertation wird sowohl die direkte DME-Synthese als auch die Methanol-Synthese ausführlich unter den Bedingungen der direkten DME-Synthese untersucht. Dabei sollen wichtige Parameter (Temperatur, Druck, Raumgeschwindigkeit, etc.) und Einflussfaktoren (Größe der Katalysatorformkörper) beider Reaktionen evaluiert werden. Das Ziel der Arbeit sind reaktionstechnische Erkenntnisse, um eine direkte Dimethylether-Synthese aus Synthesegas auf industriellem Maßstab zu ermöglichen.

2 Ziel und Umfang der Arbeit

Eine Auswahl der im Rahmen des vom BMBF geförderten Projektes DMEexCO₂ entwickelten Katalysatoren sollen reaktionstechnisch untersucht werden. Es soll der Einfluss der Betriebsparameter auf die Katalysatoraktivität gezeigt und die jeweiligen Grenzen dargelegt werden. Auf Grundlage kinetischer Messungen in einem Laborreaktor vom Typ Berty soll ein kinetisches Modell entwickelt werden. Zusätzliche Experimente in einem Festbettreaktor, der repräsentativ für ein Einzelrohr eines großtechnischen Rohrbündelreaktors ist, soll die Validierung des Modells erfolgen. Darüber hinaus soll anhand der Versuche die Sensitivität in Bezug auf verschiedene Parameter ermittelt werden.

Abbildung 2.1 veranschaulicht die Arbeitspakete, den Ablauf, das verwendete Equipment sowie das Anwendungsziel der Dissertation. Während die kinetischen Messungen in einem Laborreaktor vom Typ Berty durchgeführt werden, entspricht der entwickelte Festbettreaktor bereits einer Vorstufe einer möglichen Pilotanlage. Die Entwicklung des kinetischen Modells wird mit Matlab R2013b durchgeführt [THE MATHWORKS 2013]. Letztendlich findet das Modell Anwendung in dem Programm *fermi* nach MONNIN & ZANDER 2016, das auch für die Auslegung kommerzieller Reaktoren angewendet wird. Das Ziel ist mit einer Globalkinetik die Grundlage für die Reaktorauslegung von Pilot- und Großanlagen der direkten DME-Synthese zu schaffen. In allen Arbeitspaketen wird sowohl die Methanol-Synthese alleine, als auch die direkte DME-Synthese untersucht. Die Interpretation der Ergebnisse in Kapitel 5 gliedert sich ebenfalls in diese vier Bereiche.

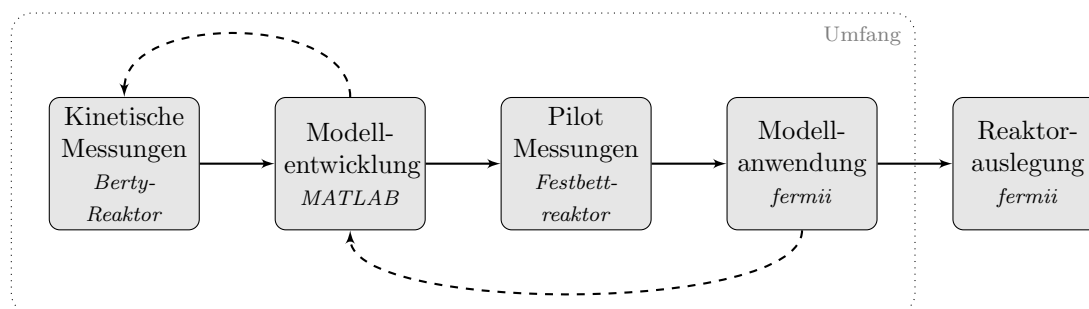


Abbildung 2.1: Arbeitspakete und Ziel der Dissertation mit dem jeweils verwendeten Equipment

3 Stand der Technik

Das folgende Kapitel gibt eine Übersicht über den aktuellen Stand der Technik und bereits veröffentlichte reaktionstechnische Untersuchungen der Methanol- und Dimethylether-Synthese. Letztere gliedert sich in die kommerzielle zweistufige Synthese und die einstufige Direktsynthese von Dimethylether.

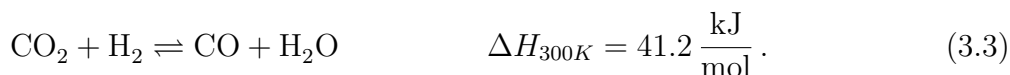
3.1 Methanol-Synthese

Dieser Abschnitt befasst sich neben den Prozessschritten der kommerziellen Methanol-Synthese auch mit mechanistischen Betrachtungen, kinetische Gleichungen und Deaktivierungsursachen aus der Literatur.

3.1.1 Stand der Technik

Methanol ist der einfachste Alkohol und einer der wichtigsten chemischen Grundstoffe. Von 1988 bis 2010 stieg die weltweite Produktionskapazität von $19 \cdot 10^6$ t/Jahr auf $46 \cdot 10^6$ t/Jahr. Etwa 70 % des produzierten Methanols werden in der chemischen Industrie weiterverarbeitet, z. B. zu Formaldehyd oder Essigsäure. Die restlichen 15 % finden im Treibstoff- und Energiesektor Anwendung. Im Jahr 2011 lag der Verbrauch bei $47 \cdot 10^6$ t/Jahr [OTT ET AL. 2012].

Edukt der heterogen katalysierten Methanol-Synthese ist Synthesegas, ein Gemisch aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Nach Ammoniak ist Methanol quantitativ das zweitgrößte Synthesegasprodukt. Der Methanol-Synthese liegen drei Reaktionsgleichungen zu Grunde: die Methanolbildung aus CO in Gleichung (3.1), die Bildung aus CO₂ in Gleichung (3.2) und die reverse Wasser-Gas-Shift-Reaktion (rWGS) in Gleichung (3.3) [OTT ET AL. 2012]:



Die Ursprünge der kommerziellen Methanolproduktion aus Synthesegas liegen in der Hochdruck-Methanol-Synthese der BASF SE aus dem Jahre 1923. Das Verfahren findet bei 250 – 350 bar und 320 – 450 °C auf einem Schwefel- und Chlor-resistenten Zinkoxid-Chromoxid-Katalysator ($\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$) statt. In den 1960er Jahren gelang ICI (Imperial Chemical Industries) ein Entwicklungssprung mit einem hoch selektiven Kupferoxid-Katalysator (Cu/ZnO) für den Niederdruck-Prozess. Dieser findet bei 50 – 100 bar und 200 – 300 °C statt und ist bis heute Basis der industriellen Methanol-Synthese. Der Vorteil der Niederdruck-Synthese liegt in einer höheren Katalysatoraktivität des Cu/ZnO im Vergleich zu $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ bei deutlich geringerer Temperatur. Dadurch ergeben sich geringere Investitions- und Produktionskosten, eine verbesserte Betriebssicherheit und mehr Flexibilität bei der Anlagengröße. Aus wirtschaftlichen Gründen wurden die letzten Methanolanlagen nach dem Hochdruck-Verfahren Mitte der 1980er Jahre geschlossen. Die Kosten der Methanolproduktion hängen in erster Linie von den Rohstoff- und Investitionskosten sowie der Logistik und Infrastruktur ab. Alle bisher geplanten und errichteten Großanlagen nutzen Erdgas als Rohstoff, mit Ausnahme von China, wo aus Gründen der Verfügbarkeit zum Großteil Kohle als Edukt für das Synthesegas eingesetzt wird. [OTT ET AL. 2012]

Die kommerzielle Methanol-Produktion kann in drei Abschnitte untergliedert werden:

- die Synthesegas-Produktion
- die Methanol-Synthese und
- die Roh-Methanol-Aufbereitung

die zusätzlich zur Methanolanwendung im Folgenden jeweils kurz skizziert werden.

Die Synthesegas-Produktion

Für die kommerzielle Synthesegas-Produktion einer Methanolanlage können prinzipiell alle kohlenstoffhaltigen Stoffe wie Kohle, Koks, Erdgas, Erdöl und Erdölfractionen eingesetzt werden. Aus wirtschaftlichen Gründen, wird in den meisten Methanolgroßanlagen Erdgas eingesetzt, weil dadurch Synthesegas am kostengünstigsten hergestellt werden kann. Das entstehende Synthesegas wird durch die Stöchiometriezahl (SN) in Gleichung (3.4) charakterisiert. Diese bestimmt das Verhältnis der Konzentrationen von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Für die Methanol-Synthese sollte eine Stöchiometriezahl von mindestens 2.0 vorliegen. Ein Wasserstoffüberschuss ($SN > 2.0$) führt zu einer Vergrößerung des Recyclestroms im Methanol-Prozess, da sich der Wasserstoff und die Inertgase darin anreichern. Ein Wasserstoffdefizit ($SN < 2.0$) führt zu einer geringeren Methanolselektivität. Nach HANSEN & HØJLUND NIELSEN 2008 ist ein kleineres Verhältnis von CO_2/CO erstrebenswert, da zu viel CO_2 im Synthesegas zu einer ungünstigen Gleichgewichtslage, hoher Wasserkonzentration, geringer Reaktionsrate und verstärkter Deaktivierung des Katalysators führt.

$$SN = \frac{[\text{H}_2] - [\text{CO}_2]}{[\text{CO}] + [\text{CO}_2]} \quad (3.4)$$

Die Umsetzung von Erdgas zu Synthesegas kann u. a. durch die folgenden Arten der Reformierung erfolgen: Dampfreformierung (SMR *steam methane reforming*), autothermale Reformierung (ATR), einer Kombination der beiden (CR *combined reforming*), partielle Oxidation (POX) oder der Trockenreformierung (DryRef *dry reforming*). Bei der SMR wird nach Gleichung (3.5) Erdgas mit Wasserdampf zu einem wasserstoffreichen Synthesegas umgesetzt. Bei der POX wird Sauerstoff eingesetzt wie Gleichung (3.6) zeigt. ATR ist eine interne Kombination aus SMR und POX in einem Reaktor. Dadurch werden die Vorteile der POX (Bereitstellung thermischer Energie) und SMR (hoher Wasserstoffgehalt) kombiniert. CR verknüpft wiederum beiden Verfahren SMR und ATR, jedoch in zwei getrennten Einheiten. CR und ATR haben den Vorteil, hinsichtlich H_2/CO flexibel zu sein und das Synthesegas bereits unter erhöhtem Druck (30 – 40 bar) bereit zu stellen [FUJIMOTO ET AL. 2007]. DryRef setzt Erdgas mit Kohlendioxid zu einem CO-reichen Synthesegas nach Gleichung (3.7) um. Dieses Verfahren ist insbesondere für die direkte DME-Synthese relevant und wird in Abschnitt 3.2 näher betrachtet [USMAN ET AL. 2015, LUU ET AL. 2016]. Tabelle 3.1 stellt die wichtigsten Eigenschaften, Abbildung 3.1 die resultierenden H_2/CO -Verhältnisse der genannten Verfahren gegenüber.

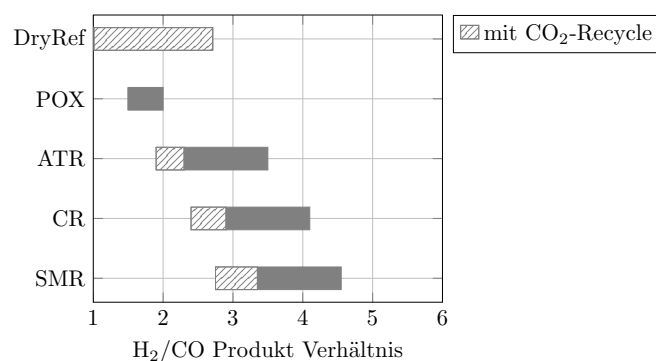
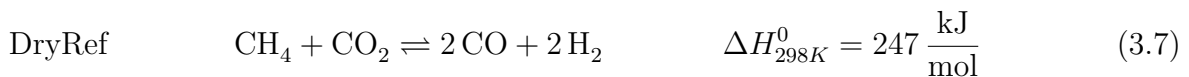
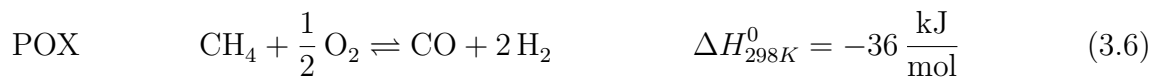
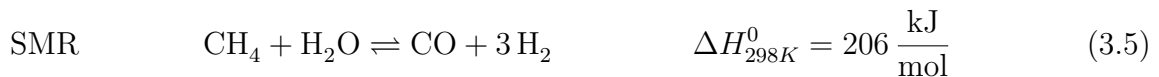


Abbildung 3.1: Resultierendes H_2/CO -Verhältnis für unterschiedliche Reforming-Technologien, nach SCHWAB ET AL. 2015

In Schwellenländern wie China und Indien und Regionen, in welchen kein Erdgas zur Verfügung steht, wird MeOH vor allem aus Kohle produziert. Seit 2006 ist China das Land mit der höchsten Produktion, die zu etwa 64 % auf Kohle und 23 % auf Erdgas basiert [SU ET AL. 2013]. Mittels Dampf und Sauerstoff wird Kohle bei der Vergasung

Tabelle 3.1: Prozesse zur Gewinnung von Synthesegas aus Erdgas und die resultierende Stöchiometriezahl [OTT ET AL. 2012, OLAH ET AL. 2009, BERTAU ET AL. 2014, REIMERT ET AL. 2011, SCHWAB ET AL. 2015]

	SMR	ATR	CR	POX	DryRef
Verfahren	katalytisches Spalten mit Dampf	Heizzone gefolgt von Katalysatorbett	Erdgas z. T. zum SMR, Rest mit Produkt aus SMR in ATR-Einheit	Unterstöchiometrische Verbrennung	katalytisches Spalten mit CO ₂
Energieform	allotherm	autotherm	allo- & autotherm	authotherm	allotherm
Katalysator	Ni	Ni	Ni	-	Ni (Rh, Ru, Pd, Pt, Co, Fe)
T	800 – 900 °C	800 – 1000 °C (Austritt)	ATR Austritt ca. 1000 °C	750 – 1500 °C	> 800 °C
p	20 – 30 bar	40 – 60 bar	30 – 40 bar	1 – 90 bar, meist 30 – 70 bar	> 10 bar
SN	2.8 – 3	1.5 – 1.6	ca. 2.0	ca. 2	< 2
Variation SN	CO ₂ -Zugabe	H ₂ -Zugabe bzw. CO ₂ -Entfernung	Erdgas-Split zwischen SMR und ATR	gezieltes Abkühlen des heißen Produktgases	zusätzlicher Dampfanteil

zu Synthesegas umgesetzt. Das entstehende Synthesegas muss entschwefelt werden und SN mittels WGS-Reaktion angepasst werden, da Kohle ein hohes C/H-Verhältnis hat und somit ohne zusätzlicher WGS-Stufe zu einem hohen CO-Anteil und einer zu geringen Stöchiometriezahl führt [RENK 2009].

Die Methanol-Synthese

Je nach Synthesegaszusammensetzung und dem gewählten Prozess erreicht die Methanol-Synthese bei einem einmaligen Reaktordurchlauf einen Kohlenstoffumsatz von maximal 50 – 80 %. Deshalb wird nach der Produkt-Kondensation und Abscheidung von Methanol und Wasser das unverbrauchte Synthesegas in den Reaktor zurückgeführt. Eine vereinfachte Skizze des Niederdruckverfahrens der Methanol-Synthese ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Das Frischgas wird auf den gewünschten Druck komprimiert, mit dem zurückgeführten Synthesegas gemischt und nach weiterer Kompression durch einen Wärmetauscher geleitet. In dem Wärmetauscher wird das heiße Produktgas aus dem Reaktor abgekühlt und die Energie an das aufzuheizende Eduktgas abgegeben. Das Produktgas wird weiter abgekühlt, das Methanol und Wasser wird in einem Abscheider abgetrennt bevor es der Destillation zugeführt wird. Ein Teil des zum Reaktor zurückgeführten Gases wird abgeführt (Purge) um eine Anreicherung von Inertgasen zu verhindern und die Stöchiometriezahl beim gewünschten Wert zu halten. Das Purgegas wird in der Regel zum Befeuern des Reformers genutzt. Mittels Druck-Wechsel-Adsorption kann auch der Wasserstoff daraus gewonnen werden, welcher je nach Reforming-Prozess zum Einstellen der Stöchiometriezahl nötig ist. [OTT ET AL. 2012]

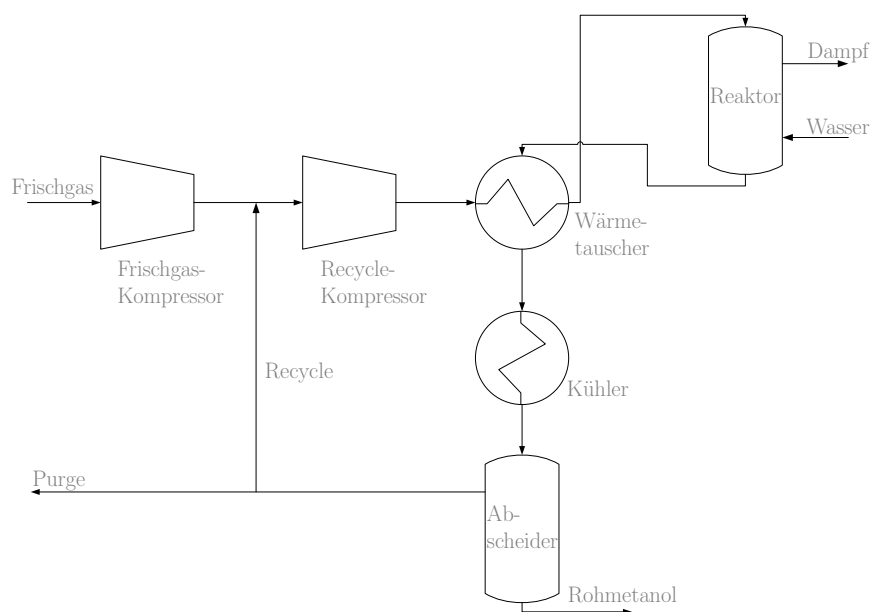


Abbildung 3.2: Vereinfachte Skizze des Methanol Niederdruck-Verfahrens nach OTT ET AL. 2012

Lange Zeit lag der Hauptunterschied der industriellen Methanolprozesse hauptsächlich im Reaktordesign. Für die Großproduktion von Methanol, ist eine optimale Integration der einzelnen Prozessschritte nötig. Lurgi stellte 1997 mit dem Mega-Methanol-Prozess die Kombination verschiedener Reaktortypen mit einer angepassten Gasproduktion vor und ebnete damit den Weg für erhöhte Produktionskapazitäten von vorher $1.1 \cdot 10^6$ t/Jahr auf bis zu $3.7 \cdot 10^6$ t/Jahr. Seither werden verschiedene Konzepte entwickelt, mit mehreren Recycleströmen und verschiedenen Reaktorkonzepten in Kombination. Alle Technologien basieren auf hochintegrierten Konzepten, die sämtliche Produktionsschritte von der Vergasung über Gasreinigung, Synthese und Aufbereitung beinhalten. Durch die geschickte Integration aller Prozessschritte kann eine Energieeffizienz von bis zu 67 % und eine Kohlenstoffeffizienz von bis zu 83 % erreicht werden. [BERTAU ET AL. 2014, OTT ET AL. 2012, NITROGEN+SYNGAS 2012, OLAH ET AL. 2009]

Im Allgemeinen ist das Reaktordesign adiabat, quasi-isotherm, wasser- oder gasgekühlt. Aufgrund der stark exothermen Reaktion muss immer ein Kompromiss zwischen Reaktionsrate und ausreichender Wärmeabfuhr gefunden werden. Das Ziel liegt in der Anpassung des Stoff- und Wärmetransportes im Katalysatorbett und dadurch eine Optimierung der Methanolbildung hinsichtlich Kinetik, Thermodynamik, Selektivität und Katalysatorstandzeit. Häufig werden Rohrbündelreaktoren eingesetzt, die je nach Bauart Einzelrohre mit einem Durchmesser von 2 – 5 cm enthalten. Durch eine mantelseitige Kühlung mit Siedewasser stellt sich nach einer kurzen Zone der Überhitzung am Reaktoreintritt ein gleichförmiges Temperaturprofil ein [RESCHETILOWSKI 2015]. Quasi-Isotherm-Reaktoren sind Rohrreaktoren mit Siedewasserkühlung. Der Katalysator befindet sich meist in den Rohren, die von außen gekühlt werden. Durch die Reaktionswärme wird Dampf erzeugt, der wiederum als Energiequelle dient, z. B. in Turbinen zum Antrieb der Kompressoren oder für die folgende Methanolreinigung. Reaktoren mit mantelseitigem Katalysator sind meist gasgekühlt und das Synthesegas fließt entweder axial, radial oder axial-radial durch das Katalysatorbett.

Bei adiabaten Reaktoren wird die Zufuhr von kaltem Gas in den Reaktionsraum an mehreren Stellen als Quench genutzt. Dies hat ein Sägezahn-Temperaturprofil zur Folge. Eine weitere Variante ist die Hintereinanderschaltung mehrerer Adiabatreaktoren mit Zwischenkühlung. Der sogenannte *superconverter* (Mitsubishi) besteht aus einem Doppelwandrohr, bei welchem sich der Katalysator im Ringspalt befindet. Das Synthesegas wird zur Vorwärmung zunächst durch das innere Rohr geführt und danach im Gegenstrom durch das Katalysatorbett zwischen den beiden Rohren. Die Reaktionswärme wird so an das kalte Eduktgas abgegeben. Die äußeren Rohre werden durch Wasser gekühlt.

Ein weiteres Reaktorkonzept ist der Linde Isothermreaktor in Abbildung 3.3, ein durch gewickelte Rohrschlangen gekühlter Festbettreaktor. Die mantelseitige Katalysatorfüllung wird durch Dampferzeugung im Rohrrinnenraum gekühlt. Ohne Wärmespannungsanspruch eines geraden Rohres bleiben dadurch die Vorteile eines Rohrreaktors erhalten. Diese liegen einer höheren Leistung, geringerer Katalysatormenge, längerer Katalysatorstandzeit, höherer Selektivität sowie einer effizienten Wärmerückgewinnung bei niedrigen Reaktorkosten. In bislang acht Methanolanlagen weltweit wird dieser Reaktor angewendet. [LINDE 2016a, LINDE 2016b]

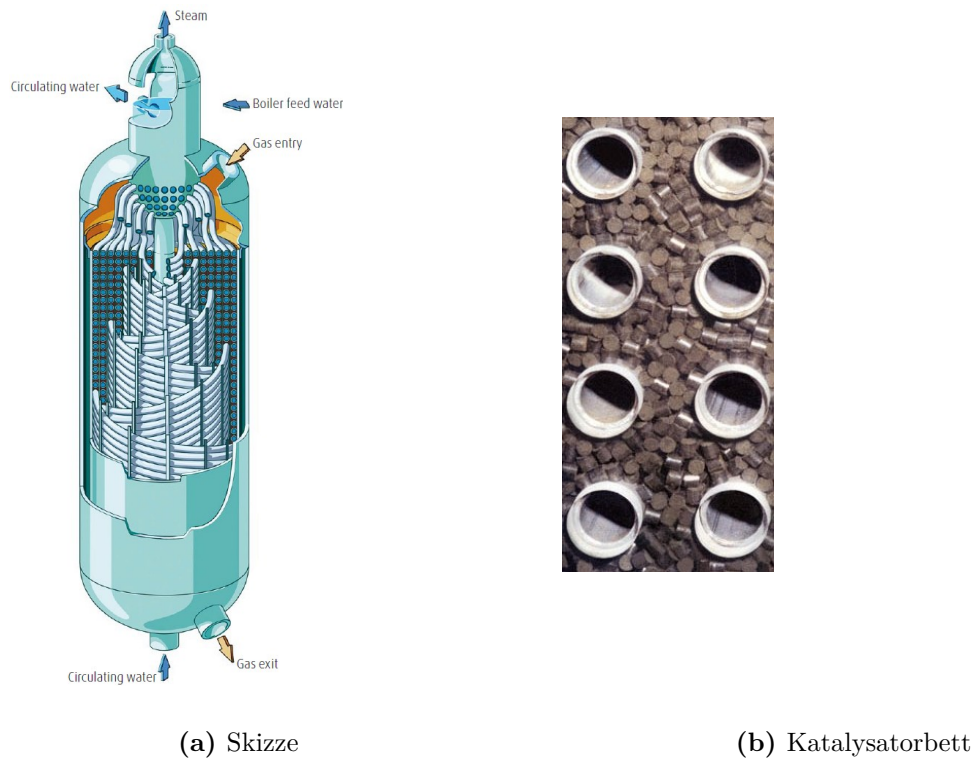


Abbildung 3.3: Linde Isothermreaktor [LINDE 2016a]

Die Methanol-Aufbereitung

Die Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren der Niederdruck-Methanol-Synthese zeigen mit 99 % eine sehr hohe Selektivität bezogen auf das eingesetzte CO und CO₂. Die häufigsten Nebenprodukte sind höhere Alkohole, Dimethylether, Ester (z. B. Formiate), Kohlenwasserstoffe und Ketone. Außer Formaldehyd und Ameisensäure sind alle Nebenprodukte thermodynamisch gegenüber Methanol favorisiert [HANSEN & HØJLUND NIELSEN 2008]. Insbesondere alle C₂₊-Nebenprodukte sind kinetisch und nicht thermodynamisch kontrolliert, weshalb die Bildung dieser Nebenkomponten durch eine möglichst hohe Raumeschwindigkeit unterbunden werden kann [OTT ET AL. 2012].

Das gewonnene Rohmethanol muss von Wasser und anderen leicht- und schwersiedenden Nebenprodukten getrennt werden. Die leichtsiedenden Komponenten umfassen gelöste Gase, DME, Methylformiat und Aceton. Die schwersiedende Fraktion enthält u. a. höhere Alkohole, langkettige Kohlenwasserstoffe, höhere Ketone und Ester. Im Allgemeinen wird Rohmethanol in zwei Stufen gereinigt. In der ersten Stufe werden alle Komponenten mit geringerer Siedetemperatur als Methanol über den Kolonnenkopf entfernt. In der zweiten Stufe wird in einer oder mehreren Destillierkolonnen reines Methanol über Kopf gewonnen. Durch die geringe Volatilität der schwersiedenden Nebenprodukte verbleiben diese Komponenten im Sumpf der Kolonne. Wegen der geringen H₂O-Löslichkeit und Dichte können sie von dort aus leicht entfernt werden.

Rohmethanol kann auch direkt der DME-, Olefin- (*Methanol-to-Olefins* MtO), synthetischen Kraftstoff-Produktion oder der Energieerzeugung als sog. Fuel-Methanol

zugeführt werden. Rohmethanol enthält je nach Prozess 5 – 20 %_{vol} Wasser, höhere Alkohole, Methylformiate und höhere Ester.

Methanolanwendungen

Etwa 70 % des weltweit produzierten Methanols ist Rohstoff für weitere chemische Synthesen. Der Bedeutung nach sind dies: Formaldehyd, Methyl-tert-butylether (MTBE), Essigsäure, Dimethylether (DME), *Methanol-to-X* (MtX mit X für Olefin, Benzin, Aromaten), Methylmethacrylat (MMA) und Dimethylterephthalat (DMT). Auf DME wird im folgenden Abschnitt 3.2 näher eingegangen. Methanol kann darüber hinaus auch als Kraftstoff in Otto-Motoren dienen. Dadurch werden die Emissionen an Stickoxiden (NO_x), Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid geringer. Ein Nachteil besteht jedoch in dem vermehrten Ausstoß von Formaldehyd [OTT ET AL. 2012]. Durch den geringeren Brennwert von Methanol (23 MJ/kg) gegenüber Benzin (47 MJ/kg) ist der Verbrauch höher. Methanol kann in verschiedenen Mischungsverhältnissen mit Erdölprodukten in Ottomotoren verwendet werden. Die Anwendung reicht von 3 % Methanol in kommerziellem Benzin, das ohne Anpassung des Motors oder der Kraftstoffverteilung eingesetzt werden kann, bis hin zu reinem Methanol, was jedoch wesentliche Anpassungen für den Methanolbetrieb erfordert. Kunststoffkomponenten im Kraftstoffsystem des Fahrzeugs müssen ersetzt und das Zünd- und Einspritzsystem des Motors muss angepasst werden.

Seit den 1920er Jahren wurde durch Flottentests demonstriert, dass Methanol als schwefelfreier Kraftstoff in PKWs, Bussen und LKWs eingesetzt werden kann. Als Benzinadditiv wird Methanol jedoch nicht mehr eingesetzt, da es den Dampfdruck erhöht. Für die Anwendung in Diesel-Motoren muss Methanol zu DME, OME (Oxymethylenether) oder Fettsäuremethylester (FAME) konvertiert werden. Letzteres ist auch unter der Bezeichnung Biodiesel bekannt. Etwa 6 % des 2011 weltweit produzierten Methanols wurden zu FAME verarbeitet [OTT ET AL. 2012].

Erste Pilotprojekte mit Gas-Turbinen zeigen eine weitere Anwendungsmöglichkeit von Methanol im Energiesektor. Durch die einfache Lagerung und die saubere Verbrennung kann Methanol zur Feuerung bei Belastungsspitzen in Elektrizitätswerken eingesetzt werden, einer sogenannten Peak-Shaving-Anlage [OTT ET AL. 2012]. Weitere Verwendungsmöglichkeiten von Methanol finden sich in Kühlsystemen, als Anti-Frostschutzmittel, als Absorptionsmittel in Gaswäschern (Rectisol-Prozess) oder als Treibstoff in Brennstoffzellen [OTT ET AL. 2012, BERTAU ET AL. 2014].

3.1.2 Mechanistische Betrachtungen

Alle derzeit kommerziell verfügbaren Katalysatorsysteme der Niederdruck-Methanol-Synthese basieren auf Cu/ZnO/Al₂O₃ oder Cu/ZnO/Cr₂O₃-System mit unterschiedlichen Additiven und Promotoren. Gängige Formkörper sind zylindrische Tabletten mit 4 – 6 mm Höhe und Durchmesser. Der Einfluss der einzelnen Komponenten, besonders

die Rolle des ZnO, auf die Katalysatoraktivität ist noch nicht abschließend geklärt [PETER 2012]. Die allgemeinen Eigenschaften der einzelnen Komponenten können nach PETER 2012, OTT ET AL. 2012 und RESCHETILOWSKI 2015 wie folgt zusammengefasst werden:

- Die Kupferoberfläche ist maßgeblich für die Aktivität, da die Kupferzentren als aktive Zentren gelten. Im aktiven Zustand liegen Cu^0 - oder Cu^+ -Cluster in der ZnO-Oberfläche vor.
- ZnO dient der Stabilisierung der Cu^+ -Zentren und hat als Schwefelfänger die Schutzfunktion, einer Cu-Vergiftung vorzubeugen. Durch ZnO wird die Kupferoberfläche vergrößert und es findet eine ständige Rekonstruktion und Aufrechterhaltung der Kupferzentren unter Prozessbedingungen statt.
- Das Trägermaterial Al_2O_3 oder alternativ Cr_2O_3 dient der thermischen Stabilisierung und erschwert des Sintern der aktiven Partikel.

Trotz langer und intensiver Untersuchungen verschiedener Arbeitsgruppen ist der Mechanismus der Methanol-Synthese nicht abschließend geklärt [OTT ET AL. 2012]. Die na wie ievor diskutierten Fragen zum Mechanismus der Methanol-Synthese sind nach HANSEN & HØJLUND NIELSEN 2008:

- Wird Methanol hauptsächlich aus CO oder CO_2 gebildet?
- Welche ist die dominierende Oberflächenspezies während der Synthese?
- Welche sind die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte?
- Welche sind die für die Synthese relevanten aktiven Zentren und wie ist der Katalysator unter Prozessbedingungen beschaffen?

Je nach Arbeitsgruppe wird gezeigt, dass die Haupt-Kohlenstoffquelle für Methanol CO oder CO_2 ist. Wie von JESS ET AL. 2009 zusammengefasst, kann heutzutage von der Hydrierung beider Kohlenstoffquellen, also CO und CO_2 , ausgegangen werden. Der jeweils vorherrschende Pfad hängt von den gewählten Betriebsbedingungen ab. Im Folgenden werden mechanistische Untersuchungen diverser Arbeitsgruppen chronologisch vorgestellt. Häufig vorkommende Oberflächenspezies sind in Abbildung 3.4 dargestellt.

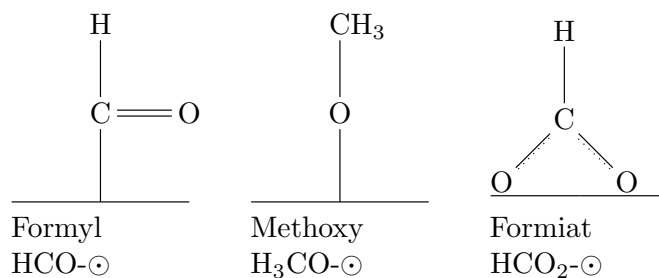


Abbildung 3.4: Häufige Oberflächenspezies der Methanol-Synthese nach ERTL ET AL. 1997

Ein möglicher Reaktionsmechanismus und die Elementarschritte der Adsorption und Oberflächenreaktion nach LIM ET AL. 2009 sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. In der Tabelle werden auch die Unterschieden zu GRAAF ET AL. 1988 benannt. Dabei stellt \odot ein aktives Zentrum dar, von welchen drei angenommen werden. An einem Zentrum kommt es zu einer konkurrierenden Adsorption zwischen Wasser und Wasserstoff. KLIER ET AL. 1982 untersuchten schon früh den Einfluss von CO_2 auf die Methanol-

Tabelle 3.2: Reaktionsschritte der MeOH-Synthese nach LIM ET AL. 2009 (Lim) und GRAAF ET AL. 1988 (Graaf), \odot aktives Zentrum (\odot^1 : Cu^{1+} , \odot^2 : Zn, \odot^3 : Cu^0 , bei Graaf: $\odot^1 = \odot^3$), GBS: geschwindigkeitsbestimmender Schritt

Reaktionsschritt	Elementarschritte
Adsorption	$\text{CO} + \odot^1 \longleftrightarrow \text{CO}-\odot^1$ $\text{CO}_2 + \odot^3 \longleftrightarrow \text{CO}_2-\odot^3$ $\text{H}_2 + 2\odot^2 \longleftrightarrow 2\text{H}-\odot^2$ $\text{H}_2\text{O} + \odot^2 \longleftrightarrow \text{H}_2\text{O}-\odot^2$
Oberflächenreaktionen	
CO-Hydrierung Gleichung (3.1)	$\text{CO}-\odot^1 + \text{H}-\odot^2 \longleftrightarrow \text{HCO}-\odot^1 + \odot^2$ $\text{HCO}-\odot^1 + \text{H}-\odot^2 \longleftrightarrow \text{H}_2\text{CO}-\odot^1 + \odot^2$ $\text{H}_2\text{CO}-\odot^1 + \text{H}-\odot^2 \longleftrightarrow \text{H}_3\text{CO}-\odot^1 + \odot^2 \text{ (GBS Graaf)}$ $\text{H}_3\text{CO}-\odot^1 + \text{H}-\odot^2 \longleftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \odot^1 + \odot^2 \text{ (GBS Lim)}$
CO_2 -Hydrierung Gleichung (3.2)	$\text{CO}_2-\odot^3 + \text{H}-\odot^2 \longleftrightarrow \text{HCO}_2-\odot^3 + \odot^2$ $\text{HCO}_2-\odot^3 + \text{H}-\odot^2 \longleftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_2-\odot^3 + \odot^2 \text{ (GBS Lim)}$ $\text{H}_2\text{CO}_2-\odot^3 + \text{H}-\odot^2 \longleftrightarrow \text{H}_3\text{CO}_2-\odot^3 + \odot^2 \text{ (GBS Graaf)}$ $\text{H}_3\text{CO}_2-\odot^3 + \text{H}-\odot^2 \longleftrightarrow \text{H}_2\text{CO}-\odot^3 + \text{H}_2\text{O}-\odot^2$ $\text{H}_2\text{CO}-\odot^3 + \text{H}-\odot^2 \longleftrightarrow \text{H}_3\text{CO}-\odot^3 + \odot^2$ $\text{H}_3\text{CO}-\odot^3 + \text{H}-\odot^2 \longleftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \odot^3 + \odot^2$
WGS-Reaktion Gleichung (3.3)	$\text{CO}_2-\odot^3 + \text{H}-\odot^2 \longleftrightarrow \text{HCO}_2-\odot^3 + \odot^2 \text{ (GBS Lim)}$ $\text{HCO}_2-\odot^3 + \text{H}-\odot^2 \longleftrightarrow \text{CO}-\odot^3 + \text{H}_2\text{O}-\odot^2 \text{ (GBS Graaf)}$

Synthese. Als Katalysator diente Cu/ZnO, der unter einem $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$ -Synthesegas bei Verhältnissen von 0/30/70 und 30/0/70 untersucht wurde. Es konnte eine maximale Syntheserate bei 2/28/70, also bei ca. 2%_{vol} CO_2 festgestellt werden. Die maximale Reaktionsrate ergibt sich aus der Balance zwischen dem Promotingeffekt von CO_2 und der nachteilig starken Adsorption von CO_2 . Bei geringen CO_2 -Gehalten ist eine Deaktivierung des Katalysators durch übermäßige Reduktion zu beobachten; bei höheren CO_2 -Konzentrationen wird die Reaktion durch die starke CO_2 -Adsorption gehemmt.

Es wird ein kinetisches Modell für den Temperaturbereich von 220 – 250 °C bei 75 bar aufgestellt, welches aufgrund des nicht Al_2O_3 -getragerten Katalysators im

Rahmen der Dissertation jedoch nicht weiter betrachtet wird. Nach der vorangestellten Katalysatoraktivierung durch Reduktion, können die aktiven Zentren unter Synthesegas in einer reduzierten und/oder in einer oxidierten Form vorliegen. Als aktiv gilt die oxidierte Form des Cu. Nach KLIER ET AL. 1982 wird das Verhältnis zwischen reduzierter und oxidiertes Katalysatoroberfläche durch das Verhältnis von CO und CO₂ bestimmt (bei konstanten 70 %_{vol} H₂). Eine Oxidationszwischenstufe des Katalysators soll demnach der aktive Zustand sein. Die Adsorptionsstärken nehmen in folgendem Maße ab: CO₂ (ca. 130 kJ/mol) > CO (80 kJ/mol) > H₂ (50 kJ/mol). CO₂ wird demnach stark gebunden und ist immobil, während die Chemisorption von Wasserstoff und CO nur über eine mittlere Adsorptionsstärke verfügt und diese auch in der Adsorptionsschicht mobil sind. Bei mehr als 10 % CO₂ wird über einen nicht-selektiven Nebenweg Methan erzeugt. Im Gegensatz zu vielen anderen Quellen wird postuliert, dass die CO₂-Hydrierung zu Methanol langsamer ist als die von CO zu Methanol. Dies geht aus dem Vergleich der Umsätze bei CO₂- und CO-freiem Umsatz hervor. KLIER ET AL. 1982 zeigt somit, dass auch bei CO₂-freiem Synthesegas Methanol produziert wird.

LIU ET AL. 1985 zeigen mittels ¹⁸O-markiertem CO₂, dass auf einem Cu/ZnO-Katalysator bei 220 °C und 18 bar Methanol nicht aus CO sondern aus CO₂ gebildet wird. Es konnten die vier nachfolgend gelisteten Reaktionen auf dem Katalysator nachgewiesen werden, die Bildung von Methanol aus CO und Wasser hingegen nicht.

- schrittweiser Sauerstoffaustauschprozess zwischen CO und CO₂ nach
$$\text{C}^{16}\text{O} + \text{C}^{18}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} + \text{C}^{18}\text{O}$$
- CO-Hydrierung nach Gleichung (3.1)
- CO₂-Hydrierung nach Gleichung (3.2)
- Wasser-Gas-Shift-Reaktion nach Gleichung (3.3)

CHINCHEN ET AL. 1987 zeigte mit ¹⁴CO und ¹⁴CO₂, dass bei einem Synthesegas mit CO, CO₂ und H₂ auf einem kommerziellen Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator für den Bereich des Partialdruckverhältnisses $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ von 0.02 – 1 der Anteil des aus CO₂ entstehenden Methanols von 0.7 auf 1 ansteigt. Demnach konnte gezeigt werden, dass Methanol aus beiden Kohlenstoffquellen entstehen kann, CO₂ wird aber als entscheidende Komponente angesehen.

MCNEIL ET AL. 1989 untersuchten ebenfalls die Bildung von Methanol aus CO/CO₂/H₂ auf einem kommerziellen Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator der BASF. Für die Modellierung werden nur die beiden Methanolreaktionen (aus CO und CO₂) berücksichtigt. Die WGS-Reaktion dagegen nicht, da diese von den beiden anderen linear abhängig ist. Entgegen vieler anderer Quellen, hat ZnO hier nicht nur diesen strukturellen Effekt, sondern wird als Zentrum für die Adsorption von Wasserstoff angenommen. Die CO-Hydrierung zu Methanol beruht auf der Annahme, dass CO an Cu¹⁺-Zentren adsorbiert. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird die Hydrierung der Methoxy-Zwischenstufe zu Methanol angenommen. Für die Bildung von Methanol aus CO₂ wird die Adsorption von CO₂ an Cu⁰ vermutet. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Route ist die Hydrierung einer Cu-Formiat-Spezies (CHO₂ · Cu⁰). Der

Modellierung liegen Experimente in einem Rührkesselreaktor bei 210 – 240 °C und 29 bar und 44 bar zu Grunde. Das Synthesegas liegt im Bereich von $SN = 1.82 - 7.20$ bei einem Kohlendioxidgehalt von 1 – 8 %_{mol}.

LEE ET AL. 1993 untersuchten ebenfalls den Unterschied zwischen CO- und CO₂-Hydrierung zu Methanol auf einem selbst hergestellten Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator und kamen auch zu dem Ergebnis, dass die Methanolbildung aus CO₂ deutlich schneller verläuft, besonders bei geringen Temperaturen. Der untersuchte Temperaturbereich lag bei 170 – 320 °C bei 30 bar. Bereits ein geringer Anteil von CO₂ beschleunigt die Reaktion, weshalb die Annahme getroffen wird, dass CO₂ die Haupt-Kohlenstoffquelle ist. Als Ursache werden die Unterschiede der Oberflächenbedeckung mit Sauerstoff und/oder das entstehende Wasser bei unterschiedlichen Konversionsraten vermutet. Die durch CO₂/H₂-Synthesegas stärker oxidierte Form von Kupfer ist aktiver und stabiler als die über-reduzierte Oberfläche bei CO/H₂-Synthesegas. Letztere führt auch zu Katalysatordeaktivierung. Durch den begünstigenden Effekt von Wasser für CO/H₂-Synthesegas und inhibierenden für CO₂/H₂-Synthesegas wird bei höheren Raumgeschwindigkeiten bei einem CO₂/H₂-Gemisch mehr umgesetzt, bei CO/H₂ dagegen weniger. Auffällig ist, dass der positive Effekt von < 10 %_{mol} CO₂ auf die Methanolausbeute nur bei einer geringen Raumgeschwindigkeit ($GHSV < 6000 \text{ l/kg}_{\text{Kat}}\text{h}$) beobachtet werden kann. Bei höherer Raumgeschwindigkeit steigt die Methanolausbeute kontinuierlich mit dem CO₂-Gehalt. Die Autoren postulieren ebenfalls, dass bei CO₂-freiem Synthesegas über Nebenreaktionen (z. B. Fischer-Tropsch-Reaktion) Wasser entsteht und dies die WGS-Reaktion initiieren kann. Die Methanolsekktivität war bei CO₂-freiem Edukt größer, da weniger CO zu CO₂ umgesetzt wurde, als im anderen Fall CO₂ zu CO. CO wird über ein Formyl-Zwischenprodukt (-CHO) aus dem Reaktionsschritt von adsorbiertem CO und H zu Methanol umgesetzt. Die CO₂-Konvertierung zu Methanol wird dagegen über ein Formiat-Zwischenprodukt gebildet. Diese unterschiedlichen Reaktionswege gelten als mögliche Ursache für die Beobachtungen. Wenn beide Kohlenstoffquellen anwesend sind, dann ist CO₂ der dominante Reaktand, während CO an der Reaktion erst nach der Konvertierung zu CO₂ über die WGS teilnimmt. Für die durchgeführten Versuche ist jedoch hervorzuheben, dass der Wasserstoff- und der Kohlenstoffpartialdruck konstant gehalten wurden und lediglich CO durch CO₂ ersetzt wird. Dies hat bei konstantem C-Gehalt eine deutliche Veränderung der Stöchiometriezahl zur Folge, von 3.0 für CO-freies Gas und 4.0 für CO₂-freies Gas.

Nach BUSSCHE & FROMENT 1996 und CHINCHEN ET AL. 1987 finden sowohl die WGS als auch die Methanolbildung aus CO₂ auf der Kupferphase statt. ZnO dient lediglich der strukturellen Unterstützung. Es wird angenommen, dass CO₂ und H₂ dissoziativ auf der Kupferoberfläche adsorbieren. Die oxidierende Adsorption von CO₂ auf metallischem Kupfer wird durch Spuren von Oberflächensauerstoff oder alkalischer Spezies unterstützt. Auf der oxidierten Kupferoberfläche werden durch weitere CO₂-Adsorption Carbonat-Spezies gebildet. Diese werden schnell über Bicarbonat zu Cu²⁺-Formiat, zu Formaldehyd, Methoxy-Spezies und letztendlich zu Methanol hydriert. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird die Hydrierung der Formiat-Spezies

zu Formaldehyd angenommen. Für die reverse WGS-Reaktion stellt die dissoziative Adsorption von CO_2 den limitierenden Schritt dar. Besonders im Druckbereich von 30 – 50 bar ist die rWGS-Reaktion schnell, erreicht zügig das Gleichgewicht und wechselt frühzeitig im Bett die Richtung.

Aus ERTL ET AL. 1997 geht ebenfalls hervor, dass bislang der Mechanismus nicht vollständig geklärt ist und diverse kinetische Ansätze vorherrschen. Dennoch wird festgehalten, dass zum damaligen Stand nur der Mechanismus über CO_2 nachgewiesen werden konnte. Gemäß damaliger Modelle liegt die Aktivierungsenergie der MeOH-Synthese im Bereich 70 – 100 kJ/mol und die Reaktionsordnung bei 1 bei CO_2 , 0 bei CO und 1 – 2 bei H_2 . Ebenso wird gezeigt, dass die Reaktionsrate für Methanol und folglich der Umsatz ein Maximum bei einem CO_2 -Gehalt von 2 – 5 %_{mol} aufzeigt. Erklärt wird dies mit der bevorzugten Methanol-Synthese aus CO_2 , die somit einen Anteil von mindestens ca. 2 %_{mol} bedarf. Durch hohe CO_2 -Gehalte wird die Synthese aber wieder verlangsamt, da das parallel entstehende Wasser die aktiven Zentren belegt und blockiert.

SAHIBZADA ET AL. 1998 vergleichen die MeOH-Produktion mit Synthesegas aus CO, CO_2 und H_2 auf einem Cu/ZnO/ Al_2O_3 -Katalysator in einem Rührkesselreaktor mit einem differentiell betriebenen Rohrreaktor bei 250 °C und 50 bar. Es kann gezeigt werden, dass die intrinsische Reaktionsrate der CO_2 -Hydrierung zu Methanol etwa um den Faktor 20 schneller ist als die CO-Hydrierung. Mit 1 – 4 %_{mol} CO_2 im Synthesegas ist die Methanolproduktionsrate im Rührkesselreaktor größer als im Rohrreaktor. Dies wird als Beweis für den begünstigenden Einfluss von Wasser gesehen, da dieses insbesondere am Rektorausstritt durch fortschreitende Reaktionen vorkommt und die Produktzusammensetzung definitionsgemäß bei einem ideal angenommenem Rührkessel im gesamten Reaktionsraum vorliegt. Bei einem Rohrreaktor nimmt die Wasserkonzentration über die Reaktorlänge zu und beeinflusst nicht die gesamte Schüttung. Bei CO_2 -Konzentrationen von mehr als 4 %_{mol} nimmt die Methanol-Produktion aufgrund des negativen Einflusses von Wasser auf die CO_2 -Hydrierung ab.

Die erstmalig von ASKGAARD ET AL. 1995 durchgeführten mikrokinetischen Einkristalluntersuchungen konnten mit Untersuchungen von GENDER 2000 bestätigt werden. In dem postulierten Reaktionsmechanismus der Methanol-Synthese aus CO_2 wird als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Hydrierung von gebundenem $\text{H}_2\text{COO}\cdot$ zu Methanolat ($\text{H}_3\text{CO}\cdot$) und Sauerstoff festgelegt. Bei der CO-Konvertierung stellt die Oberflächenreaktion zwischen CO und adsorbiertem Sauerstoff zu CO_2 den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar. Durch die Anwesenheit von H_2O und CO_2 wird die Cu-Oberfläche oxidiert, wobei H_2O das stärkere Oxidationsmittel ist. Durch ZnO wird die Oxidationsgeschwindigkeit der Cu-Partikel beschleunigt. Bei ZnO-haltigen Cu-Trägerkatalysatoren konnte je nach Gasphasenzusammensetzung und Temperatur instationäres Verhalten beobachtet werden, ein Hinweis auf dynamisches Verhalten der Cu-Partikel.

Auf das mikrokinetische Modell von ASKGAARD ET AL. 1995 aufbauend, entwickeln OVESEN ET AL. 1997 ein dynamisches mikrokinetisches Modell der Methanol-Synthese

auf einem Cu/ZnO-Katalysator. Das Modell basiert auf Oberflächenmessungen und berücksichtigt die dynamische Änderung der Partikelform und der aktiven Oberfläche die durch das Redoxpotential des Gases hervorgerufen werden. Es wird vermutet, dass die Änderung der Partikelmorphologie mit der Anzahl an freien Sauerstoffstellen an der ZnO/Cu-Grenzfläche zusammenhängt. Darauf aufbauend, wird von PETER 2012 ein weiteres mikrokinetisches Modell entwickelt (siehe Abschnitt 3.1.3).

GRUNWALDT ET AL. 2000 bestätigen die strukturellen Änderungen eines Cu/ZnO-Katalysators anhand einer in-situ Methode. Es kann gezeigt werden, dass sich die Morphologie der Kupferpartikel je nach Reaktionsbedingungen reversibel ändern kann. Unter milden reduzierenden Bedingungen liegen kleine Kupferpartikel vor. Durch Änderung des Redoxpotentials des Synthesegases verändert sich die Morphologie und damit die Katalysatoraktivität. Die Ergebnisse stützen auch die Theorie der Benetzung von ZnO durch Cu. Unter oxidierenden Synthesegasbedingungen liegen runde Cu-Partikel vor. Bei eher reduzierenden Bedingungen verformen sich diese Partikel scheibenartig. Bei weiter zunehmenden reduzierenden Bedingungen bilden sich Oberflächenlegierungen aus Cu und Zn die bei stark reduzierenden Bedingungen in eine Messinglegierung übergehen. Diese dynamischen Änderungen in der Cu-Morphologie können die Katalysatoreigenschaften beeinflussen. Die Bildung einer Cu/ZnO-Legierung konnte jedoch nur unter stark reduzierenden Bedingungen beobachtet werden und ist somit bei normalen Betriebsparametern der Methanol-Synthese nicht zu erwarten. Das Abflachen der Cu-Partikel kann jedoch bereits bei der Änderung der Synthesegaszusammensetzung von reinem Wasserstoff auf ein H₂/CO-Gemisch, also einer zunehmend reduzierenden Atmosphäre, beobachtet werden.

HANSEN & HØJLUND NIELSEN 2008 fassen aus einer umfangreichen Recherche zusammen, dass die Haupt-Kohlenstoffquelle der Methanol-Synthese CO₂ ist. Die wichtigsten Spezies sind Formyl-, Methoxy- und Formiatgruppen, die in Abbildung 3.4 dargestellt sind. Adsorptionsstudien und kinetische Untersuchungen zeigen, dass Methanol aus der Adsorption von Kohlendioxid und Wasserstoff über Oberflächenformiat und Methoxy-Spezies gebildet wird. Der wahrscheinlichste geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Hydrogenolyse von adsorbierten H₂COO· in Methoxy-Spezies. Die Natur der aktiven Zentren bleibt mit mehreren möglichen Ansätzen jedoch ungeklärt. Ein Ansatz erklärt Cu¹⁺/Cu⁰-Paare und Cu¹⁺ in einer ZnO-Matrix als aktive Zentren. Wobei auf einem ternären Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator Cu¹⁺-Zentren nur bei Proben vorliegen, die nicht vollständig reduziert waren. Ein vollständig reduzierter Katalysator enthält kaum noch Cu¹⁺. Ein weiterer Ansatz schildert die Synthese auf metallischem Kupfer, dass in dynamischer Interaktion mit dem Trägermaterial steht. ZnO stabilisiert dabei die größere Oberfläche für die Kupferkristalle und die Kristallmorphologie, die besonders aktiv sind. Das Cu/ZnO-System wird als dynamisch angesehen, da sich die Kristalle mit reduzierenden bzw. oxidierenden Betriebsbedingungen verformen.

Da die WGS-Reaktion eine wichtige Rolle im Rahmen der Methanol-Synthese spielt, wird von HANSEN & HØJLUND NIELSEN 2008 auch dieser Mechanismus kurz beleuchtet. Es gibt zwei Mechanismen, welche im Rahmen der Methanol-Synthese häufig betrachtet werden. Zum einen über einen Formiatmechanismus, bei welchem adsorbiertes Wasser in

eine Hydroxygruppe und Wasserstoff dissoziiert. Das Formiat wird aus adsorbiertem CO mit der Hydroxygruppe gebildet, danach entstehen CO₂ und H₂ aus dem schrittweisen Abbau des Formiates. Zum anderen wird durch Oberflächenuntersuchungen auch ein Redoxmechanismus an der Oberfläche vorgeschlagen. In diesen Betrachtungen zerfällt Wasser vollständig zu adsorbiertem O und gasförmigem H₂ mit Hydroxygruppen und adsorbierten H-Spezies als Zwischenstufe. Der adsorbierte Sauerstoff wird durch die Bildung von CO₂ aus CO entfernt.

OTT ET AL. 2012 fasst zusammen, dass der Einfluss von CO₂ auf die Reaktionskinetik seit den 1980er Jahren kontrovers diskutiert wird. Es wird sowohl ein Maximum der Reaktionsrate bei einem Anteil von 2% und 5% CO₂, als auch eine mit dem CO₂-Anteil steigende Reaktionsrate geschildert. Es ist folglich noch nicht geklärt, ob Methanol über die CO- oder die CO₂-Hydrierung entsteht. Häufig wird berichtet, dass die CO₂-Hydrierung schneller abläuft. Hierfür ist jedoch eine bestimmte Oberflächenoxidationsstufe nötig, die wiederum von Temperatur, CO₂-Gehalt und Druck abhängt. Nach konventioneller Reduktion des Katalysators (0.5 – 2% H₂ in N₂ bei 150 – 250 °C, oder mit Synthesegas oder CO) liegen noch 30% Cu⁺ Zentren auf der Oberfläche vor. Diese sind an dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, der Hydrierung der Formiat-Spezies zu gebundenem Methanolat und Sauerstoffatom, beteiligt. Der Zwei-Zentren-Mechanismus beruht auf der Formiatadsorption an Cu⁺ und einem an Cu⁰ gebundenen Wasserstoff. Die Anwesenheit von CO₂ in hohen Konzentrationen führt zu einer geringeren Aktivität durch den Anstieg an gebundenen Sauerstoffatomen und der Bildung von Cu²⁺. Im Gegensatz dazu führt ein CO₂-freies Synthesegas zu einer übermäßigen Reduktion der Oberfläche und damit ebenfalls zu einem Aktivitätsverlust. Bei geringeren Konzentrationen führt CO zu einer Abnahme des gebundenen Sauerstoffs und einem Anstieg der Aktivität. Folglich gibt es zwei entgegenstehende Effekte: die übermäßige Reduktion durch CO und die übermäßige Oxidation durch CO₂. Dieser Einfluss hängt jedoch auch von der Raumgeschwindigkeit und dem Katalysatoralter ab.

RESCHETILOWSKI 2015 zeigen, dass sich in der Kupferoberfläche aus adsorbiertem Wasserstoff H_{ads} und CO_{2,ads}⁻ eine Formiat-Spezies (HCO_{2,ads}⁻) bildet, die als Zwischenstufe der Methanol-Synthese betrachtet werden kann. Die Hydrogenolyse dieser Formiat-Spezies mit aktiviertem Wasserstoff führt zur Bildung von Methanol (HCO_{2,ads}⁻ + 3 H_{ads} ⇌ CH₃OH + O_{ads}⁻). Dadurch unterliegt Kupfer einer Oxidation und durch die oberflächengebundene O_{ads}⁻-Spezies wird CO zu CO₂ oxidiert bevor es mittels Wasserstoff reduziert wird.

3.1.3 Kinetische Modelle

Im folgenden werden ausgewählte kinetische Ansätze der Methanol-Synthese vorgestellt. Eine Gegenüberstellung der jeweiligen Betriebsparameter und Aktivierungsenergien ist Tabelle A.1 in Anhang A.1 zu entnehmen.

Eine häufig zitierte Methanolkinetik ist die nach GRAAF ET AL. 1988 und GRAAF ET AL. 1990. Als Grundlage dienen Experimente an einem kommerziellen Cu/Zn/Al₂O₃-Katalysator (Haldor Topsøe) in einem Kreislaufreaktor bei 15 – 50 bar und 210 – 245 °C. Die Synthesegaszusammensetzung wird weitreichend variiert mit $SN = 1.3 - 8.5$ und CO₂-Gehalten von 2 – 26 %_{mol}. Es werden drei Reaktionen berücksichtigt: die Methanol-Synthese aus CO und CO₂ sowie die rWGS. Die rWGS-Reaktion soll dabei langsamer sein als die beiden Methanolreaktionen, da der Wassergehalt noch nicht nahe genug am Gleichgewichtswert ist. Das Modell basiert auf einem statistischen Diskriminierungsansatz, bei welchem 48 verschiedene kinetische Modelle an experimentelle Daten angepasst werden.

Es wird ein zweiseitiger Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus angenommen, der in Gleichung (3.8) bis (3.10) dargestellt ist. An einem aktiven Zentrum findet die konkurrierende Adsorption von CO und CO₂ statt, am anderen die von H₂ und H₂O. Die Adsorption von H₂ wird als dissoziativ angenommen, die von Methanol als vernachlässigbar. Die Elementarschritte nach Tabelle 3.2 liegen in der sukzessiven Addition von adsorbierten Wasserstoffatomen an ein adsorbiertes CO-Molekül mit Formyl- und Methoxy-Spezies (HCO bzw. H₃CO) als Zwischenstufen für die CO-Hydrierung und die Bildung von Methanol aus CO₂ über eine adsorbierte Formiat-Spezies (HCO₂). Allgemeine Bedenken dieses Ansatzes liegen nach WILKINSON ET AL. 2016 in den physikalischen Grundlagen, da nicht berücksichtigt wird, dass manche Oberflächenzwischenprodukte in mehr als einer Gesamtreaktion auftreten können.

Gleichung (3.8) bis (3.10) zeigt den kinetischen Ansatz nach GRAAF ET AL. 1990. Die dazugehörigen Parameter, die unter Berücksichtigung einer leichten Porendiffusion ermittelt wurden, sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Der zugrunde liegende Mechanismus wurde bereits in Tabelle 3.2 vorgestellt.

$$r_{\text{MeOH aus CO}} = \frac{k_1 K_{\text{CO}} \left(f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2}^{3/2} - \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}}}{f_{\text{H}_2}^{1/2} K_{p1}} \right)}{\left(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} \right) \left(f_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{H}_2\text{O}} \right)} \quad (3.8)$$

$$r_{\text{rWGS}} = \frac{k_2 K_{\text{CO}_2} \left(f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} - \frac{f_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{CO}}}{K_{p2}} \right)}{\left(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} \right) \left(f_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{H}_2\text{O}} \right)} \quad (3.9)$$

$$r_{\text{MeOH aus CO}_2} = \frac{k_3 K_{\text{CO}_2} \left(f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^{3/2} - \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{p_3} f_{\text{H}_2}^{3/2}} \right)}{\left(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} \right) \left(f_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{H}_2\text{O}} \right)} \quad (3.10)$$

Tabelle 3.3: Parameter des kinetischen Ansatz nach GRAAF ET AL. 1990 in Gleichung (3.8) bis (3.10) mit berücksichtigter Porendiffusion

Parameter	Gleichung
k_1	$(4.89 \pm 0.29) \cdot 10^7 \exp\left(\frac{-113000 \pm 300}{RT}\right)$
k_2	$(9.64 \pm 7.30) \cdot 10^{11} \exp\left(\frac{-152900 \pm 1800}{RT}\right)$
k_3	$(1.09 \pm 0.07) \cdot 10^5 \exp\left(\frac{-87500 \pm 300}{RT}\right)$
K_{CO}	$(2.16 \pm 0.44) \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{46800 \pm 800}{RT}\right)$
K_{CO_2}	$(7.05 \pm 1.39) \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{61700 \pm 800}{RT}\right)$
$K_{\text{H}_2\text{O}}$	$(6.37 \pm 2.88) \cdot 10^{-9} \exp\left(\frac{84000 \pm 1400}{RT}\right)$
K_{p_1}	$10^{\left(\frac{5139}{T} - 12.621\right)}$
K_{p_2}	$10^{\left(\frac{-2073}{T} + 2.209\right)}$
K_{p_3}	$K_{p_1} \cdot K_{p_2}$

Im Rahmen einer Membranreaktormodellierung wird von STRUIS & STUCKI 2001 der Ansatz nach GRAAF ET AL. 1988 neu an Experimente mit einem kommerziellen Süd-Chemie Katalysator auf Cu/Zn-Basis angepasst. Bei einer Raumgeschwindigkeit von etwa $10000 \text{ }^1/\text{h}$ lag der ausgewählte Temperatur- und Druckbereich für die kinetische Modellierung bei $200 - 260 \text{ }^\circ\text{C}$ und $30 - 60 \text{ bar}$. Es wurden drei verschiedene Synthesegaszusammensetzungen untersucht mit $SN = 1.05, 2.06$ und 2.88 . Mit geringen Unterschieden der Parameteroptimierung im Vergleich zum Originalansatz (experimentelle Ergebnisse aus Rohrreaktor, Inertgas im System, Partialdruck anstelle von Fugazitäten, Marquardt-Levenberg-Algorithmus für Parameterschätzung) ergeben sich die in Tabelle 3.4 gegebenen Parameter.

Der kinetische Ansatz entspricht dem von GRAAF ET AL. 1988 und somit Gleichung (3.8) bis (3.10). Unterschiede zu den Ergebnissen von GRAAF ET AL. 1988 sind, dass Methanol hauptsächlich aus CO_2 gebildet wird, da der Geschwindigkeitsansatz der Route aus CO vernachlässigbar gering wird. Außerdem läuft die WGS deutlich schneller ab. Wie bereits LEE ET AL. 1993 machen auch STRUIS & STUCKI 2001 bei der Validierung des kinetischen Ansatzes die Beobachtung, dass die Methanolausbeute von der Raumgeschwindigkeit abhängt. Bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 4.3 bar und Synthesegas mit stöchiometrischer H_2/CO_2 -Zusammensetzung wird die Raumgeschwindigkeit im Bereich $750 - 17000 \text{ }^1/\text{h}$ für die Validierung variiert. Die Methanolausbeute steigt mit zunehmender Raumgeschwindigkeit zunächst an, erreicht bei ca. $2500 \text{ }^1/\text{h}$ ein Maximum und fällt danach wieder. Diesen Verlauf gibt auch das aufgestellte Modell wieder.

Tabelle 3.4: Parameter des kinetischen Ansatz nach STRUIS & STUCKI 2001; Gleichung (3.8) bis (3.10) entsprechend GRAAF ET AL. 1988

Parameter	Gleichung
k_1	$(1.23 \pm 0.17) \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-104430 \pm 3110}{RT}\right)$
k_2	$(2.21 \pm 0.13) \cdot 10^{10} \exp\left(\frac{-123500 \pm 1450}{RT}\right)$
k_3	$(3.39 \pm 0.08) \cdot 10^3 \exp\left(\frac{-65250 \pm 430}{RT}\right)$
K_{CO}	$(9.72 \pm 0.38) \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{57260 \pm 590}{RT}\right)$
K_{CO_2}	$(1.19 \pm 0.05) \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{66710 \pm 670}{RT}\right)$
$K_{\text{H}_2\text{O}}$	$(4.14 \pm 0.10) \cdot 10^{-11} \exp\left(\frac{104500 \pm 525}{RT}\right)$
K_{p_1}	$10^{\left(\frac{3921}{T} - 7.971 \lg T + 2.499 \cdot 10^{-3} T - 2.953 \cdot 10^{-7} T^2 + 10.20\right)}$
K_{p_2}	$10^{\left(6.959 - \frac{2489}{T} - 1.565 \lg T + 6.6 \cdot 10^{-5} T + \frac{2.3 \cdot 10^4}{T^2}\right)}$
K_{p_3}	$K_{p_1} \cdot K_{p_2}$

Eine Analyse des Modells zeigt, dass am Reaktoreintritt zunächst die Methanol-Synthese aus CO_2 vorherrscht und die langsamere WGS erst später im Reaktor Wasser bildet. Dadurch kann CO_2 zu CO umgesetzt werden, was bei gleichbleibender Methanolkonzentration zwar einen gesteigerten Kohlenstoffumsatz aber sinkende Methanolausbeute zu Folge hat. Bei geringer Raumgeschwindigkeit, d. h. einer hohen Verweilzeit im Reaktor, kann auch die WGS-Reaktion das Gleichgewicht erreichen. Nimmt die Raumgeschwindigkeit zu, so ist die Verweilzeit nicht ausreichend zur Erreichung des Gleichgewichts der WGS-Reaktion und die Methanolausbeute steigt, da weniger H_2O entsteht.

Basierend auf einem Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson Ansatz wird von LIM ET AL. 2009 ein neues Modell aufgestellt. Die mechanistische Betrachtung der drei berücksichtigten Reaktionen (Methanol-Synthese aus CO und CO_2 und der WGS) ist mit GRAAF ET AL. 1988 vergleichbar. Mit einem System aus 12 Elementarreaktionen nach Tabelle 3.2 mit 48 Kombinationsmöglichkeiten wird der Ansatz ermittelt. Die aufgezeigten Elementarschritte decken sich mit denen der Arbeitsgruppe um GRAAF ET AL. 1988. Unterschiede liegen in der Adsorption, bei welcher LIM ET AL. 2009 von drei statt zwei aktiven Zentren ausgeht. Wie bei GRAAF ET AL. 1988 adsorbieren H_2 und H_2O konkurrierend, LIM ET AL. 2009 gehen davon aus, dass es sich dabei um ZnO als Zentrum handelt. Die kohlenstoffhaltigen Komponenten adsorbieren dagegen an zwei unterschiedlichen Zentren, CO an Cu^{1+} und CO_2 an Cu^0 . Weitere Unterschiede liegen in den ermittelten geschwindigkeitsbestimmenden Schritten für die WGS und die CO -Hydrierung. Für die WGS wird die Formiatbildung als geschwindigkeitsbestimmend angenommen, bei der CO -Hydrierung die Hydrierung der adsorbierten Methoxy-Spezies zu Methanol. Der Betriebsbereich für die Modellentwicklung liegt bei 50 bar, 230 – 280 °C und 0 – 4 %_{mol} CO_2 .

Hervorzuheben ist auch, dass bei LIM ET AL. 2009 die Umsetzung von Methanol zu DME berücksichtigt wird, da anderenfalls für gewisse Betriebspunkte ein negativer

CO₂-Umsatz erhalten werden würde. Um dies zu vermeiden, wird eine zusätzliche Reaktion benötigt, aus welcher Wasser entsteht, das über die rWGS wiederum zu CO₂ umgesetzt werden kann. Der kinetische Ansatz ist in Gleichung (3.11) bis (3.13) mit den entsprechenden Parametern in Tabelle 3.5 dargestellt.

$$r_{\text{MeOH aus CO}} = \frac{k_1 K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2}^2 K_{\text{CH}_3\text{OH}} \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2 - \frac{p_{\text{MeOH}}}{K_{p1}} \right)}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}}) \left(1 + K_{\text{H}_2}^{0.5} p_{\text{H}_2}^{0.5} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} \right)} \quad (3.11)$$

$$r_{\text{rWGS}} = \frac{k_2 K_{\text{CO}_2} K_{\text{H}_2}^{0.5} \left(p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} - \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}}}{K_{p2}} \right) p_{\text{H}_2}^{-0.5}}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}}) \left(1 + K_{\text{H}_2}^{0.5} p_{\text{H}_2}^{0.5} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} \right) \left(1 + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} \right)} \quad (3.12)$$

$$r_{\text{MeOH aus CO}_2} = \frac{k_3 K_{\text{CO}_2} K_{\text{H}_2} K_{\text{CH}_3\text{OH}} \left(p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^3 - \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{p3}} \right) p_{\text{H}_2}^{-2}}{\left(1 + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} \right) \left(1 + K_{\text{H}_2}^{0.5} p_{\text{H}_2}^{0.5} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} \right)} \quad (3.13)$$

Tabelle 3.5: Parameter des kinetischen Ansatzes nach LIM ET AL. 2009 nach Gleichung (3.11) bis (3.13)

Parameter	Gleichung
k_1	$1.16 \cdot 10^{-9} \exp \left[\frac{-7.01 \cdot 10^3}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{523} \right) \right]$
k_2	$2.82 \cdot 10^{-5} \exp \left[\frac{-2.70 \cdot 10^2}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{523} \right) \right]$
k_3	$1.15 \cdot 10^{-6} \exp \left[\frac{-1.19 \cdot 10^2}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{523} \right) \right]$
K_{CO}	$4.96 \cdot 10^{-8} \exp \left[\frac{9.93 \cdot 10^3}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{523} \right) \right]$
$K_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$1.41 \cdot 10^{-3} \exp \left[\frac{6.05 \cdot 10^3}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{523} \right) \right]$
K_{p1}	$\exp \left(\frac{9.8438 \cdot 10^4}{RT} - 29.07 \right)$
K_{p2}	$\exp \left(\frac{-4.3939 \cdot 10^4}{RT} - 5.639 \right)$
K_{p3}	$K_{p1} \cdot K_{p2}$

Ein weiterer häufig zitiertes Ansatz ist von BUSSCHE & FROMENT 1996. Das mechanistische Modell des stationären Zustands wurde an einem kommerziellen ICI Katalysator (Cu/ZnO/Al₂O₃) entwickelt. Die zu Grunde liegenden Experimente fanden an zerkleinerten Katalysatorproben in einem Rohrreaktor bei 15 – 51 bar und 180 – 280 °C statt. Wie bereits CHINCHEN ET AL. 1987 wird CO₂ als Haupt-Kohlenstoffquelle für Methanol angenommen und es werden als Reaktionsgleichungen nur die Methanolbildung aus CO₂ und die WGS-Reaktion berücksichtigt. Die Adsorption von Wasserstoff und Kohlendioxid wird dissoziativ auf der Kupferoberfläche formuliert. Bei der Methanolbildung wird zunächst CO₂ adsorbiert und die entstehenden Carbonatstrukturen werden bis zu Methanol hydriert. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Methanol-Synthese wird die Hydrierung des oberflächengebundenen Formiats (HCO₂) angenommen.

Die WGS läuft über einen Redoxmechanismus ab, mit der dissoziativen Adsorption von CO_2 als limitierendem Schritt. Die Gleichgewichtskonstanten werden von GRAAF ET AL. 1986 übernommen. Der Ansatz nach BUSSCHE & FROMENT 1996 ist in Gleichung (3.14) und (3.15) mit den Parametern in Tabelle 3.6 gegeben. Hervorzuheben ist dabei die scheinbar negative Aktivierungsenergie von -36696 J/mol im kinetischen Term der die Methanol-Synthese (k_1 in Tabelle 3.6).

$$r_{\text{MeOH aus CO}_2} = \frac{k_1 p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2} \left[1 - K_{p1} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}_2}} \right) \right]}{\left(1 + K_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right) + K_{\text{H}_2} \sqrt{p_{\text{H}_2}} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} \right)^3} \quad (3.14)$$

$$r_{\text{rWGS}} = \frac{k_2 p_{\text{CO}_2} \left[1 - K_{p2} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}} \right) \right]}{\left(1 + K_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right) + K_{\text{H}_2} \sqrt{p_{\text{H}_2}} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} \right)} \quad (3.15)$$

Tabelle 3.6: Parameter des kinetischen Ansatzes nach BUSSCHE & FROMENT 1996 nach Gleichung (3.14) und (3.15)

Parameter	Gleichung
k_1	$1.07 \exp\left(\frac{36696}{RT}\right)$
k_2	$1.22 \cdot 10^{10} \exp\left(\frac{-94765}{RT}\right)$
$K_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}$	3453.38
K_{H_2}	$0.499 \exp\left(\frac{17197}{RT}\right)$
$K_{\text{H}_2\text{O}}$	$6.62 \cdot 10^{-11} \exp\left(\frac{124119}{RT}\right)$
K_{p1}	$10^{\left(\frac{3066}{T} - 10.592\right)}$
K_{p2}	$10^{\left(\frac{-2073}{T} + 2.029\right)}$

In der Arbeit von PETER 2012 werden drei kinetische Ansätze mit unterschiedlichem Detailgrad gegenübergestellt und mit experimentell ermittelten Daten an einem kommerziellen $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator verglichen. Die gewählten Betriebsparameter liegen im Bereich von $190 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $5 - 60 \text{ bar}$, $5 - 11 \text{ \%}_{\text{mol}} \text{ CO}_2$, bei $SN = 3.68$. Für den Vergleich wird ein Potenzansatz, ein Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW) Ansatz aus der Literatur [BUSSCHE & FROMENT 1996] sowie ein, ebenfalls aus der Literatur [ASKGAARD ET AL. 1995 und OVESEN ET AL. 1997] angepasstes, detailliertes mikrokinetisches Modell herangezogen. Letzteres berücksichtigt auch qualitativ die Strukturänderungen des Katalysators, und es kann gezeigt werden, dass besonders Wasser den Katalysator beeinflusst und die Methanolbildungsgeschwindigkeit herabsetzt. Ein weiterer Vorteil des mikrokinetischen Modells ist die Möglichkeit der Beschreibung der Deaktivierung. Alle drei Modelle sind im betrachteten experimentellen Bereich gültig.

Das mikrokinetische Modell mit zwei angepassten Parametern beschreibt die Methanol-Synthese aber nicht so gut wie der Potenzansatz oder auch das LHHW-Modell. Diese weisen jedoch auch neun anzupassende Parameter auf, die, wie im Falle des Potenzansatzes, z. T. keinerlei Restriktionen unterliegen. Da der Potenzansatz über keinen Hemmterm verfügt, es jedoch gezeigt werden kann, dass eine Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Wasser nicht vernachlässigbar ist, kann mit diesem Ansatz die Synthese nicht im gesamten Betriebsbereich adäquat beschrieben werden. Das explizite mikrokinetische Modell beschreibt dagegen auch mit nur zwei angepassten Parametern die Ergebnisse angemessen. Da im von PETER 2012 evaluierten Parameterbereich mit den globalen Ansätzen die Ergebnisse genauer vorhergesagt werden können, wird für eine Reaktormodellierung der LHHW Ansatz empfohlen.

In der Arbeit von HENKEL 2011 werden die beiden häufig zitierten Ansätze der Methanol-Synthese aus der Literatur [GRAAF ET AL. 1988, BUSSCHE & FROMENT 1996] mit Messungen eines kommerziellen Katalysators der Firma Süd-Chemie verglichen. Der Ansatz nach BUSSCHE & FROMENT 1996 zeigt im Vergleich des experimentell ermittelten Kohlenstoffumsatzes (CO_2 und CO) eine große Streuung ohne Trend auf. Weitere Untersuchungen zeigen eine große Empfindlichkeit dieses Ansatzes gegenüber Gaszusammensetzungen mit geringer Wasserkonzentration, wie sie beispielsweise am Eingang eines Festbettrohrreaktors vorliegt. Beim Vergleich mit dem Ansatz nach GRAAF ET AL. 1988 wird dagegen eine systematische Abweichung beobachtet, da der Katalysator bei identischen Betriebsbedingungen durchschnittlich einen 2.35-fach höheren Kohlenstoffumsatz im Experiment erreicht. Es kann somit mit keinem der beiden zitierten Modelle das beobachtete Reaktionsverhalten ausreichend genau beschrieben werden. Als Ursache für die systematische Abweichung des Modells nach GRAAF ET AL. 1988 wird die Verwendung eines Katalysators mit geringerer Aktivität vermutet.

Ausgehend von dem Ansatz nach GRAAF ET AL. 1988 wird ein neues Modell entwickelt. Im Laufe der Modellentwicklung geht hervor, dass der Reaktionspfad der die Methanolbildung aus CO beschreibt vernachlässigt werden kann. Mit den in Gleichung (3.16) und (3.17) dargestellten Reaktionsgeschwindigkeiten und den entsprechenden Parametern in Tabelle 3.7 wird in der Arbeit ein Formkörpermodell entwickelt.

$$r_{\text{MeOH aus CO}_2} = \frac{k_1 K_1 f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^{1.5} \left(1 - \frac{f_{\text{CH}_3\text{OH}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}^3 K_{f_1}}\right)}{\left(1 + K_1 f_{\text{CO}} + K_2 f_{\text{CO}_2}\right) \left(f_{\text{H}_2}^{1/2} + K_3 f_{\text{H}_2\text{O}}\right)} \quad (3.16)$$

$$r_{\text{rWGS}} = \frac{k_2 K_2 f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} \left(1 - \frac{f_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{CO}}}{f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2} K_{f_2}}\right)}{\left(1 + K_1 f_{\text{CO}} + K_2 f_{\text{CO}_2}\right) \left(f_{\text{H}_2}^{1/2} + K_3 f_{\text{H}_2\text{O}}\right)} \quad (3.17)$$

Tabelle 3.7: Parameter des kinetischen Ansatzes nach HENKEL 2011 nach Gleichung (3.17) und (3.16) mit $T^* = 523 \text{ K}$

Parameter	Gleichung
k_1	$\exp\left(-19.03 - \frac{5.71}{R} \left(\frac{T^*}{T} - 1\right)\right)$
k_2	$\exp\left(-11.93 - \frac{7.29}{R} \left(\frac{T^*}{T} - 1\right)\right)$
K_1	$\exp\left(-12.29 + \frac{13.00}{R} \left(\frac{T^*}{T} - 1\right)\right)$
K_2	$\exp(-8.55)$
K_3	$\exp\left(-3.62 + \frac{13.51}{R} \left(\frac{T^*}{T} - 1\right)\right)$

WILKINSON ET AL. 2016 zeigen anhand stationärer Experimente und kinetischer Modellierung, dass beide Richtungen der WGS-Reaktion relevant sind. Grundlage sind Experimente in Festbettmikroreaktoren an Partikeln im Größenbereich $180 - 355 \mu\text{m}$ bei $180 - 220 \text{ }^\circ\text{C}$ und $10 - 35 \text{ bar}$. Das Synthesegas enthält dabei immer CO_2 im Verhältnis $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2} = 1/1 - 10/1$. Bei einem Verhältnis von $1/1$ wird über die gesamte untersuchte Reaktorlänge CO_2 verbraucht und das Gleichgewicht der WGS wird nicht erreicht. Dagegen wird bei Synthesegas mit CO -Überschuss ($10/1$ und $3/1$) beobachtet, dass über die Reaktorlänge der CO_2 -Verbrauch sukzessive durch CO -Verbrauch ersetzt wird. Da dies jedoch keine Auswirkung auf die Methanolproduktivität hat, kann vermutet werden, dass CO die Kohlenstoffquelle für die Methanol-Synthese darstellt. Dagegen spricht, dass auf einem $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator die CO_2 -Hydrierung zu Methanol häufig deutlich schneller angenommen wird, als die von CO zu Methanol, und somit diese für die Methanolaktivität entscheidend ist. Auffällig ist, dass der Wechsel von CO_2 zu CO -Verbrauch in etwa in dem Bereich geschieht, in welchem auch die WGS-Reaktion das Gleichgewicht erreicht.

Es wird gezeigt, dass die MeOH -Reaktion leicht verzögert abläuft, während rWGS sofort stattfindet und über den Reaktor die Richtung wechselt. Im ersten Reaktorteil findet die rWGS Reaktion statt ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$), während im mittleren und hinteren Teil des Rohrreaktors die WGS Reaktion abläuft ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$). Folglich wird empfohlen bei einem kinetischen Modell die WGS in beide Richtungen zu berücksichtigen. Dies wurde mit Modellen aus der Literatur (unter anderem nach BUSSCHE & FROMENT 1996 und GRAAF ET AL. 1988) durchgeführt. Mit diesem phänomenologischen Ansatz (beide Richtungen der WGS berücksichtigt) konnte nur der Ansatz von BUSSCHE & FROMENT 1996 mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang gebracht werden.

Wie in OTT ET AL. 2012 lässt sich zusammenfassen, dass die Methanol-Synthese auf einem $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator ein sehr komplexes System darstellt. Je nach Prozessbedingungen können diverse Reaktionspfade und -phänomene auftreten, die es erschweren, einen validen Mechanismus zu bestimmen. Kinetische Modelle, die auf allen potentiellen Reaktionswegen basieren und einen großen experimentellen Parameterbereich umfassen, zeigen die besten Ergebnisse. Wie beschrieben, kann beispielsweise mit

Langmuir-Hinshelwood-Modellen die Reaktion mit einer zufriedenstellenden Genauigkeit vorausgesagt werden.

3.1.4 Porendiffusion

Hinsichtlich Stofftransport der Niederdruck-Methanol-Synthese untersuchen SEYFERT & LUFT 1985 einen Cu-Katalysator bei 235 – 265 °C und 80 – 140 bar in einem Treibstrahlreaktor. Die beste mathematische Beschreibung der Kinetik gelingt mit einem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz, der einen zweistufigen Reaktionsmechanismus zwischen CO und H₂ voraussetzt. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird die Hydrierung des Zwischenproduktes genannt. Der Einfluss des Drucks lässt erwarten, dass mit dem Prozessdruck die Reaktionsgeschwindigkeit ansteigt und die Diffusion abnimmt. Bei höheren Drücken ist jedoch eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Pelletdurchmesser zu erkennen. Der Umsatz kann allein durch die Verwendung von 5 mm Ringen anstelle von Zylindern um 30 – 50 % erhöht werden. Die Porendiffusion kann mathematisch durch eine einfache Beziehung, die sich aus dem modifizierten Thiele-Modul ergibt, für alle untersuchten Formkörper (Zylinder und Ringe unterschiedlichen Durchmessers) beschrieben werden. Beim 5 mm Katalysator tritt bei 80 bar eine Porendiffusionshemmung mit einem Nutzungsgrad von 0.75 auf.

Auch LOMMERTS ET AL. 2000 untersuchen den internen Stofftransport der Methanol-Synthese. Fünf unterschiedlich detaillierte Diffusionsmodelle werden an experimentelle Daten angepasst und gegenübergestellt. Im Vergleich zu deutlich aufwändigeren Modellen (z. B. *dusty-gas*) zeigt sich, dass auch ein einfaches Modell wie das Thiele-Modul-Konzept den Methanol- und Wasser-Effektivitätsfaktor ausreichend gut prognostiziert. Die betrachteten Betriebsparameter sind 15 – 50 bar und 207 – 227 °C.

HENKEL 2011 bestätigt durch Experimente in einem Kreislaufreaktor mit Formkörpern einen Einfluss der Formgebung auf die Effektivkinetik. Unter industriell relevanten Betriebsbedingungen konnte eindeutig eine Stofftransportlimitierung nachgewiesen werden.

Nach OTT ET AL. 2012 unterliegt der Katalysator bei industriellen Prozessbedingungen einer leichten Porendiffusion (interne Stofftransportlimitierung). Bei 80 bar und 245 – 265 °C liegt der Effektivitätsfaktor bei 1 – 0.65. Eine einfache Thiele-Modul Betrachtung ist ausreichend um den Einfluss des Stofftransportes auf die Reaktionsrate abzuschätzen.

3.1.5 Deaktivierung

Die Standzeit eines kommerziellen Katalysators liegt bei 2 – 5 Jahren [OTT ET AL. 2012]. Die strukturellen Eigenschaften des Katalysators wie metallische Oberfläche, Dispersion, Partikelgröße und Gitterdefekte sind essentiell für die Aktivität des Materials unter Prozessbedingungen. Aber gerade hohe Temperaturen, hohe Gasgeschwindigkeiten oder die Anwesenheit von Katalysatorgiften beeinflussen diese Eigenschaften stark und

können zu reversiblen oder irreversiblen Aktivitätsverlust während der Betriebsdauer führen. Die Deaktivierung kommerzieller Prozesse im Bereich der heterogenen Katalyse können nach FICHTL ET AL. 2015 somit grob in zwei Mechanismen untergliedert werden: der chemischen Vergiftung und thermischer Effekte.

Ein entscheidender thermischer Effekt ist Sintern. Der konventionelle Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator für die Methanol-Synthese neigt zum Sintern [FICHTL ET AL. 2015], was durch hohe Temperaturpeaks im Katalysatorbett oder auch im einzelnen Pellet (z. B. durch zu hohe Wasserstoffkonzentration während der Reduktion oder zu geringer Recyclerraten) beschleunigt wird. Unter Sintern ist im Allgemeinen die Agglomeration von Atomen oder Kristallen, hier der Cu-Partikel, zu verstehen, die zu einer Abnahme der katalytisch aktiven Oberfläche führt [PETER 2012].

PETER 2012 und MOULIJN ET AL. 2001 verweisen auf die sogenannten Hüttig- und Tammann-Temperaturen in Gleichung (3.18) und (3.19) zur Abschätzung von Sintereffekten. In Abhängigkeit von der jeweiligen Schmelztemperatur lassen sich wie in Tabelle 3.8 damit Temperaturen abschätzen, ab welchen mit Sintern zu rechnen ist.

$$T_{\text{Hüttig}} = 0.3 \cdot T_{\text{Schmelz}} \quad (3.18)$$

$$T_{\text{Tammann}} = 0.5 \cdot T_{\text{Schmelz}} \quad (3.19)$$

Tabelle 3.8: Schmelz-, Tammann- und Hüttig-Temperaturen relevanter Komponenten in K nach MOULIJN ET AL. 2001

Komponente	T_{Schmelz}	T_{Tammann}	$T_{\text{Hüttig}}$
Cu	1356	678	407
CuO	1599	800	480
ZnO	2248	1124	675
Al ₂ O ₃	2318	1159	695

Durch Temperaturanstieg steigt auch die Atombewegung an. Wenn die Hüttig-Temperatur erreicht ist, werden Atome an den Defekten mobil. Wenn die Tammann-Temperatur erreicht ist, zeigen auch weitere Atome des Katalysators Mobilität. Bei Erreichen der Schmelztemperatur ist die Mobilität so stark, dass Flüssigphasenverhalten beobachtet werden kann. Die geringere Hüttig-Temperatur dient der Abschätzung des Sinterns durch Freisetzung atomarer oder molekularer Spezies aus den Kristallen.

Das Sintern hängt aber nicht allein von der Temperatur ab, sondern auch von der Textur und Morphologie des Materials. Das hoch poröse γ – Al₂O₃ ist empfindlicher gegenüber Sintern als das weniger poröse α – Al₂O₃ [MOULIJN ET AL. 2001]. Dennoch liegt die Tammann-Temperatur von Aluminiumoxid sehr hoch, weshalb es oft als thermisch stabiler Katalysatorträger eingesetzt wird.

Als Katalysatorgifte der Methanolreaktion zählen in erster Linie Schwefel und Halogenide, z. B. aus kohlebasiertem Synthesegas. Schwefel blockiert die Oberflächenatome der aktiven Zentren und verhindert weitere Reaktionsschritte. Im ternären Katalysatorgemisch hat ZnO die Eigenschaft, als Schwefelfänger zu agieren und bildet aus ZnO und H₂S, ZnS und H₂O. Halogenide blockieren nicht die aktiven Zentren, beschleunigen aber den Sinterprozess, der wiederum zu einem Abbau der aktiven Cu-Oberfläche führt. Chlor z. B. beschleunigt das Sintern von Cu und ZnO durch die Bildung der korrespondierenden Halogenide CuCl und ZnCl₂ [HANSEN & HØJLUND NIELSEN 2008]. Gegenüber den reinen Metallen oder den Metalloxiden haben diese Halogenide deutlich geringere Schmelzpunkte 426 °C zu 1085 °C bei CuCl gegenüber Cu⁰ bzw. 318 °C zu 1975 °C bei ZnCl₂ gegenüber ZnO. Darüber hinaus können schädliche Carbonylverbindungen im System entstehen, wenn Kohlenmonoxid mit hohem Partialdruck und geringen Temperaturen bei ungeeigneten Materialien vorliegt. Abgeschiedene Eisen- und Nickelpartikel begünstigen die Fischer-Tropsch-Reaktion, was eine Abnahme der Selektivität mit sich bringt [OTT ET AL. 2012]. Aufgrund der weiterentwickelten Schritte der Synthesegas-Aufbereitung stellen Katalysatorgifte kaum noch ein Problem bei der Methanol-Synthese dar.

KUECHEN & HOFFMANN 1993 untersuchen einen kommerziellen Cu/ZnO Katalysator (5 mm Formkörper) in einem Berty-Reaktor bei 30 – 50 bar, 210 – 270 °C und variierendem CO/CO₂-Verhältnis bei konstantem Wasserstoffpartialdruck. Ab einer Temperatur von etwa 240 °C kann Porendiffusion beobachtet werden. Es zeigt sich, dass die Deaktivierung des Katalysators von der Zusammensetzung des Synthesegases abhängt. Je mehr CO₂ im Synthesegas vorhanden ist, umso stabiler ist die Probe. Bei geringen CO₂-Anteilen kann somit eine teilweise starke Deaktivierung festgestellt werden. Als Ursache der Deaktivierung wird das Verstopfen der Poren und Sintern angenommen. Letzteres kann durch BET-Messungen bestätigt werden. Darüber hinaus zeigt sich auch eine signifikante Abhängigkeit der Methanolproduktionsrate vom Katalysatoralter. Während bei frischem Katalysator eine maximale Reaktionsrate bei 2 – 4 %_{mol} CO₂ festgestellt werden kann, steigt die Reaktionsrate bei einem gebrauchten Katalysator mit steigendem CO₂-Gehalt und durchläuft ein Maximum. Es ist somit davon auszugehen, dass die Methanolbildung auf zwei Reaktionswegen stattfindet, von welchen einer einer schnelleren Deaktivierung unterliegt.

OVESEN ET AL. 1997 entwickeln ein dynamisches mikrokinetisches Modell, welches weitere Untersuchungen der Deaktivierungsmechanismen des Kupferkatalysators erlaubt. Als Ursache der Deaktivierung wird in erster Linie das thermische Sintern und die Vergiftung genannt. Aufgrund ausreichender Gasaufbereitung für die Synthesegaserzeugung spielt letzteres meist eine untergeordnete Rolle. Das mikrokinetische Modell zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen der aktiven Kupferoberfläche und der Aktivität der Methanolbildung. Der Proportionalitätsfaktor ist jedoch kleiner eins. Bei Verringerung der aktiven Cu-Oberfläche verringert sich somit die Methanolbildung nur in geringem Maße. Eine Erklärung hierfür ist die dynamische Änderung der Katalysatormorphologie mit den zunehmend reduzierenden Eigenschaften des Synthesegases wenn weniger Methanol und folglich weniger Wasser gebildet wird (Annahme: Methanol aus CO₂).

Der lokale Einfluss der Gasatmosphäre auf die Katalysatorstruktur führt zu einem Anstieg der aktiven Zentren, weshalb die Methanolbildung nicht so stark abnimmt und einen Teil des Verlustes der aktiven Cu-Oberfläche kompensieren kann.

Auch HANSEN & HØJLUND NIELSEN 2008 beobachten, dass die Methanol-Synthese einer starken Deaktivierung unterliegt. In den ersten 1000 Stunden geht die Aktivität um mehr als ein Drittel zurück. Als Ursache wird u. a. Sintern angenommen. Analysen eines gebrauchten Katalysators bestätigen eine Zunahme der Cu-Partikelgröße von 7 nm auf 20 nm. Außerdem wird die Deaktivierung des Cu/ZnO bei CO₂-freiem Synthesegas durch Reduktion von Cu⁺¹ angenommen. Weitere Erklärungen können die Ausgasung von Zn oder die Bildung von Messing sein. Je nach Katalysator kann letzteres bereits bei 260 – 297 °C beobachtet werden. CO₂-reiches Synthesegas führt ebenfalls zu einer beschleunigten Alterung, in erster Linie durch das dadurch übermäßig entstehende Wasser. Als Ursache wird Versagen der stabilisierenden Eigenschaft des Aluminiumoxid vermutet. Vergiftungen durch Schwefel oder Chlor sind kaum noch relevant.

HENKEL 2011 beobachtet eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Deaktivierung, die auf Sintervorgänge schließen lässt. Darüber hinaus wird von einer zunehmenden Deaktivierung mit steigendem CO₂-Gehalt berichtet, die jedoch nur indirekt wirkt. Das durch den erhöhten CO₂-Gehalt entstehende Wasser hat somit eine direkt deaktivierende Wirkung. Es wird davon ausgegangen, dass das Wasser die Katalysatormatrix zerstört und somit das Sintern der Cu-Oberfläche beschleunigt.

PETER 2012 zeigt, dass besonders Wasser den Katalysator und folglich die Methanolbildungsgeschwindigkeit durch die Oxidation der Cu/ZnO-Grenzfläche beeinflusst. Für die langfristige Deaktivierung der Methanol-Synthese wird auch hier als Hauptursache thermisches Sintern angenommen, was zur Verringerung der Anzahl an aktiver Zentren bei gleichbleibender Katalysatormorphologie führt. Häufig wird bei der Methanol-Synthese aber besonders in den ersten Stunden ein starker Aktivitätsverlust beobachtet, der später nachlässt. Es kann experimentell bestätigt werden, dass dieser anfänglich zusätzliche Deaktivierungsmechanismus durch irreversible Strukturänderung der Metalloberfläche hervorgerufen wird. In Abhängigkeit der reduzierenden Eigenschaften des Synthesegases verändert sich die Cu-Oberflächenstruktur durch die Adsorption von Gasphasenmolekülen. Die Untersuchung von frischem und gealtertem Katalysator einmal mit und einmal ohne CO-Vorbehandlung zeigt, dass ohne CO-Vorbehandlung die Annahme getroffen werden kann, dass sich die Anzahl der beteiligten aktiven Zentren verringert, die Morphologie der metallischen Katalysatoroberfläche dabei aber unverändert bleibt.

Liegt jedoch ein stark reduzierendes CO-reiches Synthesegas vor, so kann es zu einer CO-induzierten Veränderung der Metalloberfläche kommen. Es wird gezeigt, dass sich der Katalysator durch übermäßige Reduktion umstrukturiert und es zu morphologischen Änderungen der Metalloberfläche kommt. Dadurch können insbesondere die Unterschiede der Deaktivierung bei verschiedenen Synthesegasen beschrieben werden. Dieser lokale Einfluss der Gasatmosphäre auf die Katalysatoraktivität erhöht die Anzahl aktiver Zentren und die Abnahme an aktiver Kupferoberfläche wird teilweise kompensiert.

Dadurch geht die Methanolbildung in geringerem Maß zurück als die Abnahme der Kupferoberfläche. Dieses dynamische Verhalten wird auch unter industriellen Bedingungen vermutet.

FICHTL ET AL. 2015 untersucht die Deaktivierung drei verschiedener Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatorproben bei 220 – 280 °C, 60 bar und einer Raumgeschwindigkeit von 1260 l/h bei bis zu 1600 h Versuchsdauer. Die Zusammensetzung des Synthesegases entspricht jedoch mit sehr hohen Stöchiometriezahlen von etwa 4 nicht industriell relevanten Bedingungen, sondern wurde so gewählt, dass der Katalysator schnell und reproduzierbar altert, indem er hohen Umsätzen ausgeliefert wird. Das Synthesegas enthält immer mind. 3%_{vol} CO₂. Mit diesen zeitaufwändigen Messungen kann gezeigt werden, dass die Aktivierungsenergie über den gesamten Versuchsverlauf nahezu konstant ist. Daraus ergibt sich, dass sich die Art des aktiven Zentrums nicht ändert und die Ursache allein in der Verringerung der Anzahl zur Verfügung stehender aktiver Zentren liegt.

Die Zugabe von Wasser zeigt ganz besonders starken Einfluss sowohl auf die Tendenz zum Sintern als auch auf die Reduktion der spezifischen Aktivität. Durch Wasser wird ein deutlicher Verlust an aktiver Oberfläche und spezifischer Aktivität ausgelöst. Es wird gezeigt, dass sich die Form des aktiven Zentrums nicht verändert und dass der dominierende Deaktivierungsmechanismus durch die Abnahme an aktiven Zentren hervorgerufen wird. Eine mögliche Ursache kann die nachlassende Wechselwirkung zwischen Metall und Träger durch die Abtrennung von Cu/ZnO (Grundlage für hohe Katalysatoraktivität) sein. Die Ergebnisse unterstützen den Ansatz, dass die Deaktivierung der Methanol-Synthese nicht durch die geringe thermische Stabilität der Kupferpartikel hervorgerufen wird, sondern durch die Mobilität von ZnO. Andere Mechanismen neben Sintern der reinen Cu-Partikel können jedoch nicht ausgeschlossen werden.

3.2 Dimethylether-Synthese

Der folgende Abschnitt befasst sich mit den Prozessschritten der ein- und zweistufigen DME-Synthese. Darüber hinaus werden mechanistischen Betrachtungen, kinetische Gleichungen und Deaktivierungsursachen aus der Literatur vorgestellt.

3.2.1 Stand der Technik

DME ist der einfachste Ether und fiel mit 3 – 5%_{gew} lange Zeit als Nebenprodukt in der Hochdruck-Methanol-Synthese an. Mit dem Übergang zur Niederdruck-Methanol-Synthese wurden spezielle DME-Anlagen erbaut. In Westeuropa liegt die Produktion von DME bei rund 50000 t/Jahr. Industriell ist DME als Ausgangsstoff für das Methylierungsmittel Dimethylsulfat (30 %) und als Aerosol Treibgas (70 %) von Bedeutung. Im Vergleich zu anderen aliphatischen Ethern unterliegt DME keiner Autooxidation, d. h. es ist gegenüber atmosphärischem Sauerstoff stabil und bildet keine Peroxide [MÜLLER & HÜBSCH 2000].

Methanol-Dehydratisierung und DME-Direktsynthese

Die DME-Synthese kann ein- oder zweistufig erfolgen. Aktueller Stand der Technik ist die zweistufige Synthese, mit der Methanol-Synthese als ersten und der Dehydratisierung von MeOH zu DME als zweiter Stufe. Die einstufige Synthese fasst die MeOH- und DME-Synthese in einem Reaktor zusammen. Das Synthesegas wird somit über einen bifunktionalen Katalysator direkt zu DME umgesetzt. In beiden Fällen läuft zusätzlich zu den Gleichungen der Methanol-Synthese (Gleichung (3.1) bis (3.3)) die Dehydratisierung von Methanol zu DME nach Gleichung (3.20) ab.



Im Vergleich zur Methanol-Synthese findet die Dehydratisierung von Methanol zu DME bei deutlich geringeren Drücken von 10 – 20 bar und 220 – 250 °C statt. Durch die exotherme Reaktion können Austrittstemperaturen von bis zu 350 °C erreicht werden [FLEISCH ET AL. 2012]. Die Direktsynthese von Synthesegas zu DME findet mit bis zu 70 bar bei ähnlichen Bedingungen wie die Methanol-Synthese statt, um diese Reaktionsschritte in einem Reaktor kombiniert werden [AZIZI ET AL. 2014]. Für die industrielle DME-Synthese werden hauptsächlich Aluminiumoxid und Aluminiumsilikat als Katalysatoren eingesetzt [MÜLLER & HÜBSCH 2000]. Die Verwendung von γ -Al₂O₃ hat den Nachteil, Wasser stark zu adsorbieren und deshalb zu Aktivitätsverlust zu neigen. Zunehmend in den Fokus geraten sind Zeolithe als Katalysatoren für die Dehydratisierung. Ein Zeolith ist im Allgemeinen ein kristallines Alumosilikat mit einer regelmäßigen Gitterstruktur. Das Gerüst besteht aus [SiO₄]⁻ und [AlO₄]⁻ Tetraedern, die über Sauerstoffatome eckenverknüpft sind. Durch die Dealuminierung können postsynthetisch gezielt die katalytischen, d. h. die aciden Eigenschaften des Zeolithen verändert werden, um besonders stabile Zeolithe mit passender Acidität zu erhalten. Darüber hinaus bilden sich durch das Verfahren Brønsted-Säurezentren aus. In säurekatalytischen Reaktionen sind bei Si-reichen Zeolithen wie ZSM-5 die Oberflächenacidität und die katalytischen Aktivität meist direkt proportional zur Anzahl der Gerüstaluminiumatome und somit zur Konzentration der Brønsted-Säurezentren [RESCHETIŁOWSKI 2015]. Gegenüber anderen Katalysatoren haben Zeolithe im Allgemeinen eine größere Oberfläche aufgrund der mikroporösen, kristallinen Struktur. Dadurch kann der Nachteil entstehen, dass DME nicht schnell genug durch die Poren diffundieren kann. Als Folge dessen kann der Zeolith an katalytischer Aktivität und Selektivität verlieren durch die Bildung von Nebenprodukten und Kohlenstoffablagerung [AZIZI ET AL. 2014].

Die Kopplung von DME-Synthese an eine kommerzielle großtechnische Methanolanlage kann zu einer Betriebseffizienz führen, die DME-Kapazitäten von 3000 – 7000 t/Tag ermöglicht [OTT ET AL. 2012, FLEISCH ET AL. 2012].

Konventionelle Reaktoren der DME-Synthese sind Festbettreaktoren und 3-Phasen Slurryreaktoren. Darüber hinaus gelten Wirbelschichtreaktoren als vielversprechend [AZIZI ET AL. 2014]. Während Festbettreaktoren eine vergleichsweise einfache Bauweise und folglich geringe Kosten aufweisen, sind diese für die stark exotherme Reaktionen nur

bedingt einsetzbar. Das Wärmemanagement kann beispielsweise über einen größeren Recyclestrom unterstützt werden, dennoch kann die Verwendung dieses Reaktors durch die vergleichsweise schlechte Wärmeabfuhr aus der Reaktormitte zu verstärkter Katalysatordeaktivierung führen. Slurryreaktoren ermöglichen zwar ein deutlich besseres Wärmemanagement, es kann aber verstärkt Stofftransportlimitierung und Katalysatorverlust auftreten. Auch bei Wirbelschichtreaktoren kann Katalysatorverlust auftreten und die mechanische Stabilität des Katalysators erfordert besonderes Augenmerk. Der Stofftransport wird hier nicht durch eine zusätzliche Phase erschwert bei vergleichsweise guter Temperaturregelung. Für die DME-Synthese sind Wirbelschichtreaktoren jedoch bisher noch nicht etabliert.

DME-Aufbereitung

Nach MÜLLER & HÜBSCH 2000 erfolgt die Trennung von Rohmethanol und DME destillativ. DME wird nach der Synthese in zwei Stufen gekühlt und schrittweise destilliert. Durch Wäsche und Recyclestrom werden geringe DME-Mengen im Offgas wieder in den Reaktor zurückgeführt. In einer weiteren Kolonne wird Methanol von Wasser getrennt und ebenfalls zurückgeführt. Für die Anwendung als Treibmittel wird besonders reines DME benötigt, was durch eine zusätzliche Rektifikation erhalten wird. [MÜLLER & HÜBSCH 2000]

DME-Anwendung

Besonders die Anwendung von DME als Treibmittel als Alternative zu den umweltschädlichen Fluor-Chlor-Kohlen-Wasserstoffen (FCKW) führte zu großer Beachtung. Im Vergleich zu dem ebenfalls als Treibmittel verwendete Propan-Butan-Gemisch, ist es stärker polar und hat folglich bessere Lösungseigenschaft für die Sprayprodukte. Ca. 7 % des Methanolverbrauchs dienen der DME-Synthese [OTT ET AL. 2012]. Tabelle 3.9 stellt die physikalischen Eigenschaften von DME anderer konventioneller Kraft- und Brennstoffe gegenüber.

Tabelle 3.9: Physikalische Eigenschaften von MeOH und DME im Vergleich zu Propan, Diesel und Methan [FLEISCH ET AL. 2012], *typisch für LPG

Eigenschaft	Methanol	DME	Propan	Diesel	Methan
Siedepunkt in °C	65	-25	-42	180 – 360	-162
Wobbe-Index in $\frac{\text{kJ}}{\text{m}^3}$	-	46.2	69.5*	-	48.5
Cetanzahl	5	55 – 60	5	40 – 55	0
Brennwert in $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$	20097	28889	46473	42705	50242
Brennwert in $\frac{\text{kJ}}{\text{m}_{\text{norm}}^3}$	-	59453	91272	-	36006

FLEISCH ET AL. 2012 zeigen weitere multiple Marktoptionen für DME auf: als LPG-Additiv, für Stromerzeugung, als Dieslersatz und als Zwischenprodukt für die Olefin-

und Benzin-Produktion. Da die physikalischen Eigenschaften denen von Propan und Butan ähnlich sind, kann es auch als LPG Ersatz zum Heizen und Kochen in Haushalten eingesetzt werden. Darüber hinaus kann die bestehende LPG-Infrastruktur genutzt werden. Tabelle 3.9 zeigt, dass der Brennwert von LPG (hier bei Propan genannt) ca. 60 % höher ist, als der von DME. Der Vergleich der physikalischen Eigenschaften von DME mit Diesel zeigt, dass die Cetanzahl von DME sogar leicht über der von Diesel, der Brennwert und Siedepunkt jedoch deutlich geringer sind.

DME wird als exzellenter Dieseleratz angesehen mit einer geringen Selbstzündungstemperatur und geringeren NO_x -Bildung [MÜLLER & HÜBSCH 2000]. Bereits 1995 wurde DME als Ersatz für Diesel in Motoren getestet. Es konnte eine gute Performance unter Einhaltung der Emissionsrichtlinien gezeigt werden. Die Untersuchung wurde von Amoco (American Oil Company), Haldor Topsøe und Navistar International durchgeführt. Entscheidende Herausforderungen waren jedoch die notwendigen Anpassungen der Kraftstoffdistribution und Diesel-Motoren. 2009 wurde DME als Treibstoff für Stadtbusse in Shanghai eingesetzt und 2012 wurde in Schweden eine LKW-Flotte erfolgreich mit Bio-DME (basierenden auf Schwarzlauge aus der Papier- und Zellstoffindustrie) betrieben. Die Anwendung als LKW-Kraftstoff ist jedoch noch Stand der Forschung [ARCOUMANIS ET AL. 2008]. Volvo und Nissan haben bereits LKWs mit DME-Antrieb gebaut [MCKONE ET AL. 2015] und den Betrieb demonstriert [VOLVO 2010]. Vorteile von DME gegenüber Diesel sind zum einen die saubereren Verbrennungseigenschaften (keine NO_x - oder Schwefelemissionen und nahezu rußfreie Verbrennung), die höhere Cetanzahl (55 – 60) und geringere Motorgeräusche [VAKILI & ESLAMLOUEYAN 2012, KHOSHBIN & HAGHIGHI 2013, SEMELSBERGER ET AL. 2006].

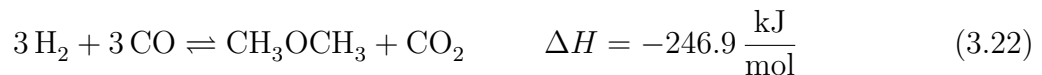
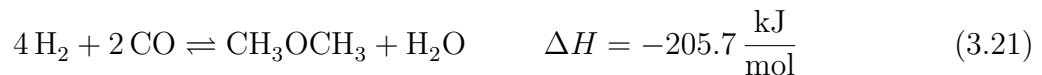
Auch die Anwendungsmöglichkeit von DME in Gasturbinen wurde von vielen Firmen untersucht. Dabei liegt der Fokus auf Märkten, die nicht mit Erdgas versorgt werden können. Von Mitte bis Ende der 1990er Jahre wurde von Amoco und GE (General Electric) DME als Turbinentreibstoff getestet. Bei geringeren Emissionen gegenüber Erdgas konnte eine Effizienzsteigerung beobachtet werden. GE gibt sogar für die meisten ihrer Turbinen eine Garantie für DME. Tabelle 3.9 zeigt, dass dampfförmiges DME einen höheren Brennwert als Erdgas hat. Neben der Anwendung in Gasturbinen, kann im Sektor der Stromerzeugung DME auch in Kleinanlagen mit Dieselantrieb verwendet werden.

Amoco war besonders in Indien und Japan aktiv um DME als LPG-Additiv voranzutreiben. Nach der Fusion mit BP (British Petroleum) wurden die Vorhaben jedoch eingestellt. Seit den 1990er Jahren gründeten sich mehrfach Interessengruppen und Gemeinschaften um die Kommerzialisierung von DME in den verschiedenen Märkten weltweit voranzutreiben. Besonders China konzentrierte sich auf die Kommerzialisierung. Zum einen hat das Land einen großen Bedarf an zusätzlichem Brennstoff zum Heizen und Kochen, zum anderen soll die heimische Ressource Kohle verwendet werden. Darüber hinaus gibt es ein Überangebot an Methanol durch die vielen kohlebasierten Methanolanlagen und die Kapitalkosten für eine DME-Anlage mit Methanol als Edukt sind vergleichsweise gering. Nicht zuletzt gibt es durch fehlende Industriestandards keine Restriktionen. Dadurch entwickelte sich China zum größten DME-Produzenten und Nutzer. 2010 wurden

9 der 18 metrischen Jahrestonnen an Methanol für den Brennstoffmarkt in Form von DME, MTBE oder weiterer Benzinadditive verwendet [FLEISCH ET AL. 2012]. China hat aber auch großes Interesse aus Kohle Ethylen und Propylen herzustellen. 2010 wurden hierzu in China drei Demoanlagen für das sogenannte MTO-Verfahren (*engl. Methanol-to-Olefins*) errichtet. 2012 wurden etwa 20 dieser Anlagen geplant. Lurgi, der Lizenzgeber des MTP-Verfahrens (*engl. Methanol-to-Propylen*) sieht jedoch Vorteile DME als Edukt für diesen Prozess zu verwenden, insbesondere durch die geringere freiwerdende Reaktionswärme bzw. geringere Exothermie.

3.2.2 DME-Direktsynthese

Im Falle der einstufigen Direktsynthese finden die Hauptreaktionen der Methanol-Synthese nach Gleichung (3.1) bis (3.3) und Gleichung (3.20) parallel in einem Reaktor statt. Je nach Berücksichtigung der WGS-Reaktion ergibt sich daraus für die Direktsynthese die Bruttoreaktion nach Gleichung (3.21) ohne WGS oder die Bruttoreaktion nach Gleichung (3.22) mit WGS [AZIZI ET AL. 2014]. Welche der beiden Reaktionsschritte abläuft hängt von dem H_2/CO -Verhältnis des als Edukt bereitgestellten Synthesegases ab [LUU ET AL. 2016].



Die Direktsynthese findet in einem Temperaturbereich von 200 – 300 °C statt, mit Drücken von bis zu 70 bar [AZIZI ET AL. 2014]. Meist kommt eine physikalischen Mischung von Katalysatoren für die MeOH-Synthese und -Dehydratisierung zum Einsatz. Durch die gekoppelte Reaktion und die dadurch aufgehobene Gleichgewichtslimitierung der Methanol-Synthese sind höhere Umsätze im Vergleich zur zweistufigen Synthese möglich [AZIZI ET AL. 2014]. Weitere Vorteile der einstufigen Synthese sind die Aufhebung der Preiskopplung von DME an Methanol und die Einsparung einer Prozessstufe, da ein Reaktor weniger benötigt wird.

Technische Herausforderungen sind die Haltbarkeit des Katalysatorsystems und das Wärmemanagement des Reaktors. Letzteres soll nicht nur das thermische Durchgehen des Reaktors vermeiden, sondern auch den temperaturempfindlichem Katalysator schützen. Möglichkeiten die DME-Produktion nach AZIZI ET AL. 2014 zu verbessern liegen unter anderem in einer in-situ Wasserabtrennung um die DME-Selektivität zu erhöhen, beispielsweise durch ein zusätzliches Wasseradsorptionsmittel. Außerdem ist die Methanol-Synthese die limitierende Reaktion und findet unter Volumenabnahme statt, weshalb sich auch bei der direkten DME-Reaktion eine Druckerhöhung positiv auf den Umsatz auswirkt. Bei CO_2 -reichem Synthesegas auf einem bifunktionalem Katalysator (Kupfer mit Aluminiumoxid) tritt mit einer Druckerhöhung verstärkt Koksablagerung

auf, da die Kondensationsreaktionen die zur Koksablagerung führen ebenfalls durch die Druckzunahme begünstigt werden.

Die DME-Trennung und Aufbereitung wird mittels Adsorption, Entspannung und Entgasung sowie Destillation durchgeführt. Die Trennung von DME und CO_2 wird jedoch durch die Anwesenheit von Methanol erschwert [THALLER ET AL. 2013]. Deshalb wird eine $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ -Kondensation und eine Wasserabsorption der Destillation vorgeschaltet. Dies zeigt, dass durch die Direktsynthese zwar ein höherer Umsatz und geringere Produktionskosten erreicht werden können, diese aber eine aufwändigere DME-Aufbereitung nötig macht.

Für die Direktsynthese gibt es bislang nur Pilotanlagen verschiedener Anbieter, darunter Haldor Topsøe, Korea Gas Corporation (KOGAS), JFE Holdings Inc. (Japan) und Air Products & Chemicals, deren Verfahren in Tabelle 3.10 gegenübergestellt sind. Die skizzierten Verfahren der Direktsynthese von DME nutzen meist ATR zur Erzeugung von Synthesegas. Dies hat jedoch Nachteile hinsichtlich der Synthesegaszusammensetzung, der Druckstufe und dem in erster Linie mit der Sauerstoffbereitstellung einhergehenden Energieverbrauch. Darüber hinaus wurden bislang kaum integrierte Verfahren untersucht [LINDE AG 2015].

Tabelle 3.10: Pilotanlagen der direkten DME-Synthese nach TAKEISHI 2010, FUJIMOTO ET AL. 2007, FUJIMOTO ET AL. 2011 und FLEISCH ET AL. 2012 (k.A. = keine Angabe)

	Haldor Topsøe	KOGAS	JFE	Air Products & Chemicals
Ausgangsstoff	Erdgas	Erdgas	Erdgas	Kohle
Synthesegas- Prozess	ATR/CR	Tri-Ref.	ATR	Vergasung
H_2/CO	2.0	1.3	1.0	0.7
Reaktor	Festbett	Festbett	Slurry	Slurry
Katalysator	MeOH & $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	MeOH & $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$	k.A.	MeOH & $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$
T_{Reaktor} in $^\circ\text{C}$	210 – 290	240 – 260	240 – 280	250 – 280
p_{Reaktor} in bar	70 – 80	50 – 60	50 – 60	50 – 100
$X_{\text{per pass}}$ in %	18	k.A.	k.A.	33
Kapazität in t/Tag	0.05	10	100	4

Demonstrierte und nahezu kommerzialisierte Verfahren der direkten DME-Synthese finden sich hauptsächlich in China. Haldor Topsøe bietet in China eine DME-Technologie mit einer Produktionskapazität von bis zu $400000 \text{ t}/\text{Jahr}$ an. Die Kombination aus adiabaten Festbettreaktoren für die DME-Reaktion und ATR für die Synthesegaserzeugung ermöglicht diesen großen Maßstab. JFE Holdings hat für die direkte DME-Synthese das Slurryverfahren bei 50 bar, $240 - 280 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem H_2/CO -Verhältnis von 1.0 bereits mit einer Kapazität von etwa $37000 \text{ t}/\text{Jahr}$ demonstriert. Das Synthesegas wird wiederum

durch ATR erzeugt. KOGAS (Korea Gas Corporation) demonstrierte die direkte DME-Synthese in Kombination mit einem Tri-Reformer (katalytischer Pre-Reformer und adiabatischer ATR: Umsetzung von Erdgas mit CO_2 , H_2O und Sauerstoff) bei einem H_2/CO -Verhältnis von 1.3 und einer Produktionskapazität von etwa $10\text{ t}/\text{Tag}$. Für eine DME-Produktionskapazität von etwa $3000\text{ t}/\text{Tag}$ werden drei parallele Tri-Reformer und vier DME-Reaktoren benötigt. Die dafür empfohlenen Betriebsbedingungen liegen bei 60 bar und einer Reaktoreintrittstemperatur von $230\text{ }^\circ\text{C}$. [FLEISCH ET AL. 2012]

Die Synthesegas-Produktion

Nach SCHÖDEL ET AL. 2014a können für die DME-Direktsynthese auch die eingangs vorgestellten Synthesegas-Verfahren SMR, POX, ATR und CR verwendet werden. Die Reaktionsgleichungen der gängigen Erdgasreformierungen für die Bereitstellung des benötigten Synthesegas wie Dampfreformierung, partielle Oxidation, ATR und DryRef sind nach USMAN ET AL. 2015 und LUU ET AL. 2016 in Gleichung (3.5) bis (3.7) zusammengefasst. Hinsichtlich der Anwendung für die folgenden Prozessschritte haben die unterschiedlichen Formen der Reformierung Vor- und Nachteile.

Die Dampfreformierung führt zu einem hohen H_2/CO -Verhältnis, dass für die MeOH- und DME-Synthese weiterer Anpassungen z. B. durch eine WGS-Stufe bedarf. Aufgrund der starken Endothermie ist dies ein besonders energieintensiver Prozess. Abbildung 3.1 stellt die je nach Reforming-Technologie resultierenden H_2/CO -Verhältnisse gegenüber. Mit einem deutlich geringeren Verhältnis von $\text{H}_2/\text{CO} \leq 2$ eignet sich die partielle Oxidation u. a. für die anschließende Synthese höherer Kohlenwasserstoffe (Fischer-Tropsch-Synthese) und Naphta [USMAN ET AL. 2015]. Es ist ein exothermer Prozess, der eine ausreichende Wärmeabfuhr benötigt. Darüber hinaus ist für die Bereitstellung des benötigten Sauerstoffs für die partielle Oxidation eine kryogene Einheit für die Luftzerlegung erforderlich. Industriell wird weltweit häufig ATR für die Erdgasreformierung genutzt, beispielsweise von JFE Holding, Inc.

Für die direkte DME-Synthese bietet sich für die Synthesegas-Erzeugung die trockene Reformierung als Alternative zu bisheriger Dampfreformierung an. Bei diesem Verfahren wird nach Gleichung (3.7) aus Erdgas (vereinfacht als Methan angenommen) und Kohlendioxid ein Synthesegas erzeugt mit einem vergleichsweise geringen H_2/CO -Verhältnis. Vorteile für die DME-Direktsynthese werden durch das geeignete Synthesegas mit einem H_2/CO -Verhältnis von etwa 1 erwartet, da somit die Synthesegas-Aufbereitung vor der DME-Synthesestufe entfallen kann [SCHÖDEL ET AL. 2014a]. DryRef von Methan ist bislang nicht kommerziell, da sie ein CO-reiches Synthesegas liefert, für welches nur wenige Downstream-Prozesse in Frage kommen [SCHWAB ET AL. 2015]. LUU ET AL. 2016 schildern, dass DryRef für die direkte DME-Synthese besser geeignet ist, als das Bi-Reforming ($3\text{ CH}_4 + \text{CO}_2 + 2\text{ H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{ H}_2 + 4\text{ CO}$). DryRef hat jedoch zwei Nachteile, zum einen die parallel ablaufende WGS-Reaktion und zum anderen die Tendenz zu Kohlenstoffablagerung durch Methanzersetzung und der Boudouardreaktion. Letzteres ist vom O/C- und H/C-Verhältnis im Eduktgas abhängig [USMAN ET AL. 2015]. Je geringer diese Verhältnisse sind, desto mehr überwiegt die Kohlenstoffablagerung.

Der Vergleich dieser Verhältnisse zeigt, dass DryRef mit $O/C = 1$ und $H/C = 2$ gegenüber der partiellen Oxidation mit $O/C = 1$ und $H/C = 4$ Dampfreformierung mit $O/C = 1$ und $H/C = 6$ am anfälligsten für Kohlenstoffablagerung ist. Um Nebenreaktionen beim DryRef möglichst zu unterdrücken, wird diese häufig bei mehr als 700 °C betrieben. Für einen ausreichenden Umsatz im Einmaldurchlauf (*per pass*) werden Temperaturen von $> 800\text{ °C}$ benötigt [SCHWAB ET AL. 2015]. Katalysatoruntersuchungen, basierend auf Edelmetallen wie Palladium oder Platin, sollen aufgrund ihrer Resistenz gegenüber der Deaktivierung durch Kohlenstoff als Ersatz für die bisher unedlen Metalle wie Nickel, Kobalt oder Magnesium dienen und sind Stand der Forschung [SCHULZ ET AL. 2013]. Der Nachteil der parallel stattfindenden rWGS Reaktion liegt darin, dass CO_2 mit H_2 zu Wasser und Kohlenmonoxid umgesetzt wird. Bereits bei einem Druck von 6 bar dominiert diese Reaktion gegenüber der Hauptreaktion, da der Wasserstoff reaktiver ist als das Methan [OYAMA ET AL. 2012].

Um dieses Problem zu umgehen, können Membranreaktoren eingesetzt werden, bei welchen der Wasserstoff aus dem Reaktionsraum abgeführt wird noch bevor es zur Reaktion mit CO_2 kommen kann. Membranreaktoren bieten auch für die Dampfreformierung in kleineren Maßstäben eine gute Alternative, da auf die in diesem Maßstab unwirtschaftliche Einheiten wie beispielsweise Druckwechseladsorption verzichtet werden kann [DITTMAR ET AL. 2013]. Die Möglichkeit DryRef bei höheren Drücken durchzuführen führt zwar zu Verlusten in der Ausbeute, durch den Wegfall der Kompressionsstufe werden diese jedoch durch energetische Vorteile kompensiert [SCHÖDEL ET AL. 2014b].

Prozess-Integration

LUU ET AL. 2016 untersuchten den Prozess der direkten DME-Synthese inkl. Trocken- und Bi-Reformierung (Erdgas mit CO_2 und Wasser zu Synthesegas umsetzen). Für die DME-Direktsynthese wird häufig ein CO-reiches Synthesegas empfohlen, da dadurch ein durch die parallel stattfindende WGS-Reaktion resultierender Synergieeffekt verstärkt wird. Dieser besteht darin, dass das gebildete Wasser zu Wasserstoff und CO_2 reagiert und folglich die Methanolreaktion durch Abzug eines Produktes einer geringeren thermodynamischen Limitierung unterliegt [FLEISCH ET AL. 2012, LUU ET AL. 2016]. Die beiden von LUU ET AL. 2016 untersuchten Reformierungs-Prozesse für die DME-Synthese führen zu unterschiedlichen H_2/CO -Verhältnissen. Für DryRef wird ein Verhältnis von 1, für das Bi-Reformieren ein Verhältnis von 2 erreicht. Mit steigendem H_2/CO -Verhältnis im Synthesegas nimmt die WGS-Reaktion ab, der Synergieeffekt lässt nach und es entsteht mehr Wasser als Nebenprodukt. Durch die damit einhergehende, steigende Wärmekapazität des Produktes ist für die Kolonnen in der Aufbereitung eine größere Heiz- und Kühlleistung erforderlich.

Die Prozesssimulation des DME-Gesamtprozesses von LUU ET AL. 2016 (DME-Synthese $243 - 275\text{ °C}$, 50 bar, kinetisches Modell nach SHIM ET AL. 2009) bestätigt, dass mit steigendem H_2/CO -Verhältnis auch der Energiebedarf des Gesamtprozesses steigt, da mehr Wasser abgeschieden bzw. verdampft werden muss. Dies kann jedoch durch

eine Wärmeintegration zwischen DME-Reaktor und den Verdampfern in der DME-Aufbereitung kompensiert werden, da verstärkt im DME-Reaktor entstehender Dampf genutzt werden kann. Die Zunahme der Kühlleistung durch den fehlenden Synergieeffekt bzw. ansteigendem Wassergehalt wird somit durch einen der Integration zuzuschreibenden, abnehmenden DME-Reaktor-Kühlaufwand kompensiert. Mit einem geringeren H_2/CO -Verhältnis steigt zwar die DME-Ausbeute, es wird aber auch mehr CO_2 gebildet. Eine steigende DME-Ausbeute wird oft als ausreichend angesehen für die Auswahl eines geeigneten H_2/CO -Verhältnisses und der Art des Reformierens. Das entstehende CO_2 sollte jedoch auch zum Reformier zurückgeführt werden, was Nachteile durch die CO_2 -Abtrennung mit sich bringt. Ist eine Rückführung nicht möglich, folgt daraus ein höherer CO_2 -Ausstoß der somit zu einer Verschlechterung der Kohlenstoffbilanz des Gesamtprozesses führt.

Die Simulation des reinen DME-Reaktors (ohne Integration) von LUU ET AL. 2016 zeigt, dass die Bildung von DME in Form von Molenbruch am Reaktorausstritt bei $H_2/CO_2 = 1$ ein Optimum durchläuft und der beschriebene Synergieeffekt mit steigendem CO_2 -Gehalt gehemmt wird. Alleine das H_2/CO_2 -Verhältnis zu betrachten, ist jedoch nicht ausreichend für die Evaluierung der DME-Produktion. Die Integration des im DME-Reaktor erzeugten Dampfes in den Verdampfern der Aufbereitung führt dazu, dass der Gesamtenergiebedarf kaum noch vom H_2/CO -Verhältnis abhängt. Der häufig beschriebene Synergieeffekt kann deshalb für die reine DME-Synthese durchaus vorteilhaft sein, jedoch nicht zwingend für den Gesamtprozess der DME-Produktion unter Berücksichtigung der Synthesegas-Produktion und Aufreinigung.

Nur wenige Studien befassen sich mit dem Gesamtprozess der DME-Synthese, d. h. inklusive Aufbereitung, sondern betrachten allein das optimale $H_2/CO/CO_2$ -Verhältnis am Reaktoreintritt. Entscheidend für eine Bewertung ist jedoch der Gesamtprozess inklusive Aufbereitung und Trennsequenz, wie auch das Patent von SCHÖDEL ET AL. 2015 zeigt. Das nach Gleichung (3.22) entstehende CO_2 könnte beispielsweise der Synthesegas-Erzeugung mittels DryRef zugeführt werden [AZIZI ET AL. 2014]. Bei der Arbeit von LUU ET AL. 2016 zeigt sich, dass Bi-Reforming gegenüber DryRef geringe Vorteile aufweist. Durch die Verwendung von abgetrenntem CO_2 kann sowohl beim Bi- als auch beim DryRef der CO_2 -Ausstoß geringer sein als beim konventionellem ATR-Prozess.

Die Trennung von CO_2 und H_2/CO durch einen weiteren Prozessschritt, ermöglicht es, das CO_2 zur Synthesegas- und das H_2/CO zur DME-Synthese zurückzuführen. Das ermöglicht zwar eine möglichst hohe Effizienz, die separate Abtrennung von CO_2 aus dem H_2/CO -Gemisch erfordert jedoch einen hohen apparativen und betriebstechnischen Aufwand. Dies kann die Vorteile der direkten DME-Synthese gegenüber der zweistufigen Synthese zunichtemachen [THALLER ET AL. 2013, SCHÖDEL ET AL. 2015].

Die absorptive Trennung von CO_2 mit Methanol als Waschmittel beispielsweise, hat zum einen den Nachteil, durch die nötigen tiefen Temperaturen erhebliche Kosten zu verursachen und zum anderen, dass die Löslichkeit von CO_2 in DME größer ist als in Methanol. Da aber der Dampfdruck von DME höher ist als der von MeOH, wird auch

das DME-Produkt über den Recyclestrom in die Synthesestufe zurückgeführt. Eine Möglichkeit, dies zu umgehen, ist die Trennung durch eine Membran die gegenüber CO_2 und DME semipermeabel ist. Es entsteht ein H_2/CO -haltiges Retentat und CO_2/DME -haltiges Permeat. Letzteres kann dann beispielsweise durch Absorption (z. B. Amin- oder MeOH-Waschmittel) oder eine weitere Membran getrennt werden [THALLER ET AL. 2013]. Der hohe Dampfdruck von DME erschwert dagegen die destillative Trennung von CO_2 und DME. Es muss ein Kompromiss zwischen erhöhtem Druck und niedriger Kopfkondensattemperatur gefunden werden.

3.2.3 Mechanistische Betrachtungen

Nach DADGAR ET AL. 2016 ist die direkte DME Synthese durch die Methanolbildung kontrolliert. Bei Messungen ist somit die auf den MeOH-Katalysator bezogene Belastung bzw. Raumgeschwindigkeit entscheidend. Einen durch die Kombination der beiden Stufen zur direkten DME-Synthese hervorgerufenen, negativen Einfluss auf die Kinetik der Methanol-Synthese wird von DADGAR ET AL. 2016 dargestellt. Dies äußert sich in einer geringeren Methanolausbeute und einer geringeren Bildungsrate bei Versuchen der direkten DME-Synthese im Vergleich zur alleinigen Methanol-Synthese. Insbesondere bei Experimenten mit geringem Umsatz und folglich größerem Abstand zum thermodynamischen Gleichgewicht der Methanol-Synthese kann dies gezeigt werden. Während bei Bedingungen nahe am Gleichgewicht der Methanol-Synthese die Bildungsrate durch Anwesenheit der sauren Komponente erhöht werden kann, ist bei geringeren Umsätzen auffällig, dass die Methanolbildung bei der direkten DME-Synthese abnimmt. Durch die Variation der Art des sauren Katalysators (γ -Aluminium, ZSM-5 und NaHZSM-5) und die Zugabe von DME und Wasser zur Methanol-Synthese kann gezeigt werden, dass Wasser die Ursache für diese Beobachtung ist. Während ein geringer Anteil an CO_2 oder Wasser die Methanolbildung bis zu einem gewissen Grad begünstigt, wird bei mehr als 5 %_{mol} ein negativer Einfluss beobachtet [DADGAR ET AL. 2016]. Wasser ist demnach besonders in einem Konzentrationsbereich, der über dem Wassergehalt nach Erreichen des Gleichgewichts der WGS-Reaktion ist, nachteilig. Die Aktivierungsenergie der MeOH-Synthese erhöht sich durch die Zugabe von Wasser merklich von 84 kJ/mol auf 140 kJ/mol. Wasser hat jedoch auch die positive Eigenschaft, die Koksbildung und die damit einhergehende Kohlenstoffablagerung zu unterdrücken.

In der Arbeit von STIEFEL 2010 wird ebenfalls gezeigt, dass bei verschiedenen Katalysatorsystemen der direkten DME-Synthese mit geringem Anteil von Wasser (< 10 %_{mol}) ein leichter Anstieg des CO-Umsatzes bei gleichbleibender DME-Selektivität zu beobachten ist. Ursache ist, dass durch die Wasserzugabe die WGS-Reaktion direkt beeinflusst werden und bei einem CO-reichen Synthesegas somit mehr Wasserstoff gebildet werden kann. Eine weitere Erhöhung der Wasserkonzentration lässt die Shift-Reaktion weiter in den Vordergrund rücken und die aktiven Zentren der Katalysatoren werden durch das Wasser blockiert. Ein erhöhter Zusatz von Wasser sollte somit vermieden werden, da dies zu einer Deaktivierung des Katalysatorsystems führen kann. Der sonst in der Literatur beschriebene positive Effekt durch die Zugabe von bis zu 5 % Kohlendioxid kann hier

jedoch nicht bestätigt werden. Die Versuche von STIEFEL 2010 zeigen bei Zugabe von CO_2 bei $\text{H}_2/\text{CO} = 1.0$ und 2.0 ein Absinken des CO -Umsatzes. Die DME-Selektivität bleibt in beiden Fällen konstant, so dass der Umsatzrückgang durch das Gleichgewicht zwischen CO und CO_2 erklärt wird.

3.2.4 Kinetische Modelle der Dehydratisierung

Im folgenden werden ausgewählte kinetische Ansätze der Methanol-Dehydratisierung zu DME vorgestellt. Eine Gegenüberstellung der jeweiligen Betriebsparameter und Aktivierungsenergien ist Tabelle A.2 in Anhang A.1 zu entnehmen.

VANOYE ET AL. 2013 zeigen an experimentellen Untersuchungen kommerzieller Zeolithe (H-Y und HZSM-5) mit variierendem $\text{SiO}_2/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnis, dass bei 250°C und maximal 5 bar die Produktivität des Katalysators nicht von der Anzahl saurer Zentren, sondern dem Hydrophobie-Index nach STELZER ET AL. 1998 abhängt. Dies ist ein physikalisch-chemischer Index für die Bewertung der Hydrophobie eines Feststoffadsorbens. An einem HZSM-5 konnte ebenfalls gezeigt werden, dass bei 4 bar und Temperaturen unter 200°C die Zugabe von $20\%_{\text{mol}}$ Wasser zu einem Umsatzrückgang von bis zu 20% führt. Der negative Einfluss des Wassers wird mit der temperaturabhängigen Adsorption erklärt, die in Konkurrenz zur MeOH -Adsorption steht.

Für die Dehydratisierung von Methanol zu DME wird häufig der kinetische Ansatz nach BERCIC & LEVEC 1992 in Gleichung (3.23) zitiert. Es handelt sich dabei um den Ansatz einer intrinsischen Kinetik basierend auf einem Langmuir-Hinshelwood-Modell, das von einer dissoziativen Adsorption von Methanol ausgeht. Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 3.11 zusammengefasst. Diese Kinetik wurde anhand von Messungen ($290 - 360^\circ\text{C}$, 1.46 bar) des pulverförmigen $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators (Bayer SAS 350) in einem differentialen Festbettreaktor aufgestellt und mit Messungen der 3 mm Katalysatorformkörper abgeglichen und verifiziert. Für die Messungen im Differentialreaktor kann die Rückreaktion aufgrund der geringen Umsätze vernachlässigt werden. Beim Abgleich der intrinsischen Kinetik an Versuchen im Festbettreaktor kann gezeigt werden, dass die Rückreaktion im globalen kinetischen Ansatz jedoch berücksichtigt werden muss. Des Weiteren kann gezeigt werden, dass es bei einem Porenmodell ausreichend ist die Knudsen-Diffusion zu berücksichtigen. Der Effektivfaktor, mit welchem die intrinsische Kinetik (pulverförmiger Katalysator) versehen wird um die globale Kinetik (Katalysatorformkörper) zu erhalten liegt im Bereich von $0.19 - 0.47$.

$$-r_{\text{DME}} = \frac{k_1 K_{\text{MeOH}}^2 \left(c_{\text{MeOH}}^2 - \frac{c_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{DME}}}{K_1} \right)}{\left(1 + 2 (K_{\text{MeOH}} c_{\text{MeOH}})^{\frac{1}{2}} + K_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}} \right)^4} \quad (3.23)$$

Tabelle 3.11: Parameter des kinetischen Ansatzes der Dehydratisierung von MeOH zu DME nach BERCIC & LEVEC 1992 in Gleichung (3.23), bestimmt mittels nichtlinearer Regression

Parameter	320 °C	340 °C	360 °C
k_1	11.7	31.9	73.5
K_{MeOH}	884.6	551.3	358.3
$K_{\text{H}_2\text{O}}$	418.4	355.4	243.2
K_1		7 – 11	

Verwendet wird der Ansatz von BERCIC & LEVEC 1992 unter anderem von FARSI ET AL. 2011. Dort wird die Kinetik auf einen industriellen Reaktor mit kommerziellem $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ bei 260 °C und 18.2 bar angewendet. Es wird gezeigt, dass die Deaktivierung in dem betrachteten Modellzeitraum von 30 min vernachlässigbar ist, da die Deaktivierung in einer Größenordnung von zwei Jahren liegt. Die Reaktoraustrittstemperatur und -konzentrationen können mit einer Genauigkeit von 2 % getroffen werden, auch wenn die Reaktionsbedingungen weit außerhalb der von BERCIC & LEVEC 1992 liegen. Die Aktivierungsenergie liegt bei 144 kJ/mol [BERCIC & LEVEC 1992].

Ebenfalls ein $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ untersuchten MOLLAVALI ET AL. 2008. Bei einem $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ liegen sowohl Lewis- als auch Brønsted-Säuren vor. Letztere werden als aktive Zentren für die Dehydratisierung von Alkoholen angesehen. Durch Ad- und Desorption von Wasser sind diese beiden sauren Zentren ineinander umkehrbar. Liegt ausreichend adsorbiertes Wasser auf der Oberfläche vor, so werden aus den Lewis-Säuren Brønsted-Säurezentren. Auf Basis der mechanistischen Betrachtungen von LU ET AL. 2004 (siehe Tabelle 3.17) wird eine kinetische Gleichung entwickelt, die sich jedoch in der Annahme des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes unterscheidet. Der neu aufgestellte Ansatz ist in Gleichung (3.24) dargestellt. Tabelle 3.12 zeigt die entsprechenden Parameter bei einer Temperatur von 320 °C. Der Ansatz zeigt bei Experimenten in einem Festbettmikroreaktor, die bei 270 – 370 °C und 1 – 16 bar in einer Atmosphäre aus Wasser, Methanol und Stickstoff durchgeführt wurden, ein vergleichbar gutes Ergebnis wie der Ansatz nach BERCIC & LEVEC 1992 in Gleichung (3.23).

$$-r_{\text{DME}} = \frac{k p_{\text{MeOH}} - \left(\frac{k}{K_{\text{eq}}} \frac{p_{\text{DME}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{MeOH}}} \right)}{K_{\text{MeOH}} p_{\text{MeOH}} + \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{H}_2\text{O}}} + 1} \quad (3.24)$$

Tabelle 3.12: Parameter des kinetischen Ansatzes der Dehydratisierung von MeOH zu DME nach MOLLAVALI ET AL. 2008 in Gleichung (3.24) bei 320 °C

Parameter	Wert
k	61.188
K_{MeOH}	5.36
$K_{\text{H}_2\text{O}}$	0.141

Den Mechanismus der Methanol-Dehydratisierung auf einem Zeolith beschreibt BLASZKOWSKI & SANTEN 1997 durch eine nicht-dissoziative Adsorption von Methanol. Die Untersuchung drei verschiedener Reaktionspfade zeigt, dass die simultane Adsorption und Aktivierung zweier MeOH-Moleküle und der Bildung von DME und Wasser in einem Schritt favorisiert abläuft. Ein direkter und assoziativer Mechanismus wird somit postuliert. HA ET AL. 2011 erweitern die Betrachtungen von BLASZKOWSKI & SANTEN 1997 durch Messungen mittels FTIR Spektroskopie und führen einen neuen Reaktionspfad ein. Zwei nicht-dissoziativ adsorbierte MeOH-Moleküle an den sauren Zentren eines ZSM-5 bilden simultan ein aktiviertes Zwischenprodukt, welches sich durch Umstrukturierung entweder in ein Carbeniumion (CH_3^+) und Carboxoniumion (CH_3OH_2^+) oder in zwei Methylcarboxoniumionen teilt. Dies ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Existenz des Methylcarboxoniumions kann durch die FTIR-Spektroskopie bewiesen werden.

Ein kinetischer Ansatz der Methanol-Dehydratisierung mittels Zeolithen (H-MFI) im geringen Temperaturbereich von 145 – 190 °C wird von MIGLIORI ET AL. 2014 publiziert. Es kommt ein selbst hergestellter H-MFI zum Einsatz mit einer Korngrößenfraktion von 300 – 500 μm . Durch eine Variation der Korngröße wurde vorab der Einfluss der Porendiffusion ausgeschlossen. Neben einem Vergleich mit bekannter Literaturkinetik (an Zeolith und $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$) wird auch eine neue Kinetik postuliert. Unter den Literaturkinetiken zeigt sich GATES & JOHANSON 1971 am geeignetsten. Der neu aufgestellte Ansatz nach Gleichung (3.25) und Tabelle 3.13 trifft die Experimente noch besser. Bei diesem Ansatz ist hervorzuheben, dass hier die Rückreaktion nicht betrachtet wird und somit auch nicht das thermodynamische Gleichgewicht in Form der Gleichgewichtskonstante. Des Weiteren geht die Arbeitsgruppe davon aus, dass die DME-Konzentration die Reaktion nicht hemmt sondern nur Wasser in den kinetischen Gleichungen berücksichtigt werden muss. Wie bereits bei BERCIC & LEVEC 1992 verfügt auch der von MIGLIORI ET AL. 2014 entwickelte Ansatz über einen Hemmterm mit vierter Potenz. Nach YANG & HOUGEN 1950 und BAERNS ET AL. 1999 entspricht die Potenz des Hemmterms der an der Reaktion beteiligten Zentren. Bei MIGLIORI ET AL. 2014 liegt dagegen die Annahme zugrunde, dass jedes MeOH-Molekül mit zwei Zentren

interagiert und da immer zwei MeOH-Moleküle je DME-Molekül involviert sind, ergibt sich ein Exponent vierten Grades.

$$-r_{\text{DME}} = \frac{k p_{\text{MeOH}}^2}{\left[1 + K_1 p_{\text{MeOH}}^2 + K_2 p_{\text{H}_2\text{O}}\right]^4} \quad (3.25)$$

Tabelle 3.13: Parameter des kinetischen Ansatzes der Dehydratisierung von MeOH zu DME auf H-MFI Zeolith nach MIGLIORI ET AL. 2014 in Gleichung (3.25)

Parameter	Gleichung
k	$(9.55 \cdot 10^7 \pm 3.7 \cdot 10^6) \exp\left(\frac{62300 \pm 100}{RT}\right)$
K_1	$(22.52 \pm 0.7) \exp\left(\frac{13500 \pm 1500}{RT}\right)$
K_2	$(43 \pm 6.2) \exp\left(\frac{-22100 \pm 1600}{RT}\right)$

3.2.5 Kinetische Modelle der direkten DME-Synthese

Die kinetischen Modelle der direkten DME-Synthese bestehen häufig aus einer Verknüpfung der kinetischen Ansätze für die MeOH-, WGS- und Dehydratisierungsreaktion, wie im Folgenden gezeigt. Eine Gegenüberstellung der jeweiligen Betriebsparameter und Aktivierungsenergien ist Tabelle A.3 in Anhang A.1 zu entnehmen.

In NG ET AL. 1999 wird für die direkte DME-Synthese der Ansatz nach BUSSCHE & FROMENT 1996 für die MeOH-Reaktion mit dem Ansatz nach BERCIC & LEVEC 1992 kombiniert und mit Versuchen in einem Kreislaufreaktor abgeglichen. Es kommt ein kommerzieller MeOH-Katalysator und ein $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ im Mischungsverhältnis 2:1 bei einem weiten $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{CO})$ -Bereich von 0 – 100% zum Einsatz. Temperatur und Druck werden nicht variiert und liegen bei 250 °C und 50 bar. Es wird gezeigt, dass DME die Methanol-Synthese nicht beeinflusst und der Katalysator einer Deaktivierung unterliegt, die von der Synthesegaszusammensetzung und der Raumgeschwindigkeit abhängt. Der kinetische Ansatz ist in Gleichung (3.26) bis (3.28) und die entsprechenden Parameter in Tabelle 3.14 dargestellt.

$$r_{\text{MeOH aus CO}_2} = \frac{k_1 (p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}) \left[1 - \frac{p_{\text{MeOH}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}_2} K_{eq1}}\right]}{\left(1 + K_1 \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} + \sqrt{K_2 p_{\text{H}_2} + K_3 p_{\text{H}_2\text{O}}}\right)^3} \quad (3.26)$$

$$r_{\text{rWGS}} = \frac{k_2 p_{\text{CO}_2} \left[1 - \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2} K_{eq2}}\right]}{\left(1 + K_1 \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} + \sqrt{K_2 p_{\text{H}_2} + K_3 p_{\text{H}_2\text{O}}}\right)} \quad (3.27)$$

$$r_{\text{DME}} = \frac{(k_3 K_{\text{MeOH}}^2) \left[c_{\text{MeOH}}^2 - \frac{c_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{DME}}}{K_{eq3}} \right]}{\left(1 + 2\sqrt{K_{\text{MeOH}} c_{\text{MeOH}}} + K_{\text{H}_2\text{O}} c_{\text{H}_2\text{O}} \right)} \quad (3.28)$$

Tabelle 3.14: Parameter des kinetischen Ansatzes nach NG ET AL. 1999 in Gleichung (3.26) bis (3.28)

Parameter	Gleichung
k_1	$1.65 \exp \frac{36696}{RT}$
k_2	$1.09 \cdot 10^{10} \exp \frac{-94765}{RT}$
k_3	$3.7 \cdot 10^{10} \exp \frac{-105000}{RT}$
K_1	$3.61 \cdot 10^3$
K_2	$0.37 \exp \frac{17197}{RT}$
K_3	$7.14 \cdot 10^{-11} \exp \frac{124119}{RT}$
K_{MeOH}	$7.9 \cdot 10^{-4} \exp \frac{70500}{RT}$
$K_{\text{H}_2\text{O}}$	$0.84 \cdot 10^{-1} \exp \frac{41100}{RT}$
K_{eq1}	[TWIGG 1989]
K_{eq2}	[TWIGG 1989]
K_{eq3}	[STULL ET AL. 1969]

Ebenfalls eine Kombination zweier bekannter Literaturkinetiken zur Modellierung der direkten DME Synthese wird von PYATNITSKII ET AL. 2009 angewendet. Für die Methanol-Synthese wird der Ansatz nach BUSSCHE & FROMENT 1996 mit dem Ansatz der Methanol-Dehydratisierung nach MOLLAVALI ET AL. 2008 kombiniert. Die Reaktionsbedingungen sind mit einer Temperatur von 250 °C, einem Druck von 50 bar und einer bifunktionalen Katalysatormischung (Cu-ZnO-Al₂O₃ mit nicht genauer beschriebenen sauren Komponente) im Gewichtsverhältnis 1:1 angegeben. Als variiertes Parameter geht aus den Ergebnissen nur die eingewogene Katalysatormasse in einem Strömungsrohr-Reaktor mit bis zu 4 g hervor. Näher werden die zugrunde liegenden Versuche nicht erläutert. Gleichung (3.29) bis (3.31) und Tabelle 3.15 zeigen diesen Ansatz.

$$r_{\text{MeOH aus CO}_2} = \frac{k_1 (p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}) \left[1 - \frac{p_{\text{MeOH}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}_2} K_{eq1}} \right]}{\left(1 + K_1 \sqrt{p_{\text{H}_2}} + K_2 p_{\text{H}_2\text{O}} + K_3 \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)^3} \quad (3.29)$$

$$r_{\text{rWGS}} = \frac{k_2 p_{\text{CO}_2} \left[1 - \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2} K_{eq2}} \right]}{\left(1 + K_1 \sqrt{p_{\text{H}_2}} + K_2 p_{\text{H}_2\text{O}} + K_3 \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)} \quad (3.30)$$

$$r_{\text{DME}} = \frac{k_3 p_{\text{MeOH}} \left(1 - \frac{p_{\text{DME}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{eq3} p_{\text{MeOH}}^2}\right)}{1 + K_{\text{MeOH}} p_{\text{MeOH}} + \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (3.31)$$

Tabelle 3.15: Parameter des kinetischen Ansatzes nach PYATNITSKII ET AL. 2009 in Gleichung (3.29) bis (3.31)

Parameter	Gleichung
k_1	$1.07 \cdot 10^{-3} \exp \frac{4414}{T}$
k_2	$1.22 \cdot 10^7 \exp \frac{-11398}{T}$
k_3	$2.82 \cdot 10^6 \exp \frac{-6938}{T}$
K_1	$0.499 \exp \frac{2068}{T}$
K_2	$6.62 \cdot 10^{-11} \exp \frac{14928}{T}$
K_3	3453.38
K_{eq1}	$\exp \frac{3656.8}{T} - 8.7631 \ln T + 4.9014 \cdot 10^{-3} T - 4.4451 \cdot 10^{-7} T^2 + 34.6637$
K_{eq2}	$\exp \frac{4990.7}{T} - 0.5193 \ln T + 2.3878 \cdot 10^{-3} T - 5.3677 \cdot 10^{-7} T^2 - 2.9441$
K_{eq3}	nicht gegeben
$K_{\text{H}_2\text{O}}$	$5.1 \cdot 10^{-2} \exp \frac{626}{T}$
K_{MeOH}	$2.20 \cdot 10^{-5} \exp \frac{7738}{T}$

Von NIE ET AL. 2005 wird an einem bifunktionalen Katalysatorgemisch in einem Rohrreaktor bei 29 – 72 bar und 220 – 260 °C die direkte DME-Synthese untersucht und modelliert. Es werden kommerzielle, pulverförmige Katalysatoren verwendet, wobei unerwähnt bleibt auf welcher Basis die Katalysatoren sind. Als unabhängige Reaktionsgleichungen werden Methanol aus CO, Methanol aus CO₂ und die DME-Synthese gewählt. Für diese Reaktionen wurden die in Gleichung (3.32) bis (3.34) dargestellten kinetischen Ansätze nach Langmuir-Hinshelwood-Ansatz mit den in Tabelle 3.16 gegebenen Konstanten neu aufgestellt. Bei diesem Ansatz handelt es sich somit nicht um eine Verknüpfung bekannter Literaturkinetiken.

$$r_{\text{MeOH aus CO}} = \frac{k_1 f_{\text{H}_2}^2 f_{\text{CO}} \left[1 - \frac{f_{\text{MeOH}}}{f_{\text{H}_2}^2 f_{\text{CO}} K_{eq1}}\right]}{\left(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2} f_{\text{H}_2}\right)^3} \quad (3.32)$$

$$r_{\text{MeOH aus CO}_2} = \frac{k_2 f_{\text{H}_2}^3 f_{\text{CO}_2} \left[1 - \frac{f_{\text{MeOH}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{H}_2}^3 f_{\text{CO}_2} K_{eq2}}\right]}{\left(1 + K_{\text{CO}} f_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} f_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2} f_{\text{H}_2}\right)^4} \quad (3.33)$$

$$r_{\text{DME}} = \frac{k_3 f_{\text{MeOH}} \left(1 - \frac{f_{\text{DME}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{eq3} f_{\text{MeOH}}^2}\right)}{\left(1 + \sqrt{K_{\text{MeOH}} f_{\text{MeOH}}}\right)^2} \quad (3.34)$$

Tabelle 3.16: Parameter des kinetischen Ansatz nach NIE ET AL. 2005 in Gleichung (3.32) bis (3.34)

Parameter	Gleichung
k_1	$7.380 \cdot 10^3 \exp \frac{-54307}{RT}$
k_2	$5.059 \cdot 10^3 \exp \frac{-67515}{RT}$
k_3	$1.062 \cdot 10^3 \exp \frac{-43473}{RT}$
K_{CO}	$3.934 \cdot 10^{-6} \exp \frac{37373}{RT}$
K_{CO_2}	$1.858 \cdot 10^{-6} \exp \frac{53795}{RT}$
K_{H_2}	$0.6716 \exp \frac{-6476}{RT}$
K_{MeOH}	$3.480 \cdot 10^{-6} \exp \frac{54689}{RT}$
K_{eq1}	[ZHANG ET AL. 2001]
K_{eq2}	[ZHANG ET AL. 2001]
K_{eq3}	[ZHANG ET AL. 2001]

Eine Kombination des Methanol-Synthese Ansatzes nach GRAAF ET AL. 1988 mit dem Ansatz der DME-Reaktion nach BERCIC & LEVEC 1992 wird von HADIPOUR A & SOHRABI M 2007 vorgestellt. Ein CuO/ZnO/Al₂O₃-Katalysator als physikalische Mischung mit einem γ -Alumnumoxid wird unter 8 bar und 230 – 300 °C in einem Festbettmikroreaktor getestet. Die Parameter in den kinetischen Ansätzen werden nur punktuell für 4 Temperaturen angegeben und deshalb im Rahmen der Arbeit nicht weiter betrachtet.

Von LU ET AL. 2004 stammt eine häufig zitierte Kinetik der direkten DME-Synthese, bei welcher ein Zeolith in einem Wirbelschichtreaktor zum Einsatz kommt. Der an einem bifunktionalen Katalysatormischung (Cu/ZnO/Al₂O₃ mit HZSM-5) entwickelte Mechanismus inkl. Kinetik legt zugrunde, dass sowohl die MeOH- als auch die WGS-Reaktion an Cu-Clustern stattfindet und dass die Wasser- und Methanoladsorption vernachlässigt werden kann. Es ergibt sich der in Gleichung (3.35) bis (3.37) dargestellte kinetische Ansatz mit den in Tabelle 3.17 zusammengefassten Konstanten. Hinsichtlich der Synthesegaszusammensetzung ergibt sich ein Gegensatz bezüglich Begünstigung der DME- und der MeOH-Reaktion. Während die MeOH-Reaktion bei wasserstoffreichem

Synthesegas ($H_2/CO \approx 2/1$) bevorzugt wird, wird die Dehydratisierung bei CO-reichem Synthesegas aufgrund des geringeren Wassergehaltes im System bevorzugt.

$$r_{\text{MeOH aus CO}_2} = \frac{k_1 p_{H_2} p_{CO_2} \left[1 - \frac{p_{\text{MeOH}} p_{H_2O}}{p_{H_2}^3 p_{CO_2} K_{p1}} \right]}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{CO_2} p_{CO_2} + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} \right)^3} \quad (3.35)$$

$$r_{\text{DME}} = k_2 \left(\frac{p_{\text{MeOH}}^2}{p_{H_2O}} - \frac{p_{\text{DME}}}{K_{p2}} \right) \quad (3.36)$$

$$r_{\text{MeOH aus CO}} = \frac{k_3 \left[p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} K_{p3}} \right]}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{CO_2} p_{CO_2} + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} \right)} \quad (3.37)$$

Tabelle 3.17: Parameter des kinetischen Ansatzes nach LU ET AL. 2004 in Gleichung (3.35) bis (3.37)

Parameter	Gleichung
k_1	$35.45 \exp\left(\frac{-17069}{RT}\right)$
k_2	$8.2894 \cdot 10^4 \exp\left(\frac{-52940}{RT}\right)$
k_3	$7.3976 \exp\left(\frac{-20436}{RT}\right)$
K_{CO}	$7.99 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{58100}{RT}\right)$
K_{CO_2}	$1.02 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{67400}{RT}\right)$
K_{H_2}	$0.249 \exp\left(\frac{34394}{RT}\right)$
K_{p1}	$\frac{4213}{T} - 5.752 \ln T - 1.707 \cdot 10^{-3} T + 2.682 \cdot 10^{-6} T^2 - 7.323 \cdot 10^{-10} T^3 + 17.6$
K_{p2}	$\frac{4019}{T} + 3.707 \ln T - 2.783 \cdot 10^{-3} T + 3.8 \cdot 10^{-7} T^2 - \frac{6.561 \cdot 10^4}{T^3} - 26.64$
K_{p3}	$\frac{2167}{T} - 0.5194 \lg T + 1.037 \cdot 10^{-3} T - 2.331 \cdot 10^{-7} T^2 - 1.2777$

Ebenfalls mit bifunktionalem Katalysator bestehend aus Cu/ZnO/Al₂O₃ und HZSM-5 wurde von P. RATAMANALAYA ET AL. 2011 ein kinetischer Ansatz in einem Festbettreaktor entwickelt. Die Betriebsbedingungen umfassen dabei 245 – 275 °C und 20 – 50 bar. Der kinetische Ansatz setzt sich zusammen aus Gleichung (3.38) bis (3.40) und den dazugehörigen Parametern in Tabelle 3.18. Für die Methanol-Synthese wird eine dissoziative Adsorption von Wasserstoff und CO auf dem metallischen Katalysator angenommen. Das produzierte Methanol dissoziiert und adsorbiert auf dem sauren Katalysator (HZSM-5) mit der Bildung von Wasser und DME als Folge. DME desorbiert,

verbleibt also nicht auf den aktiven Zentren des Katalysators, und wird folglich nicht im Hemmterm berücksichtigt.

$$r_{\text{MeOH aus CO}} = \frac{k_1 \left[p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}} - \frac{p_{\text{MeOH}}}{K_{eq1}} \right]}{\left(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{MeOH}} p_{\text{MeOH}} + \sqrt{K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}} \right)^3} \quad (3.38)$$

$$r_{\text{DME}} = k_2 \frac{\left(p_{\text{MeOH}}^2 - \frac{p_{\text{DME}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{eq2}} \right)}{\left(1 + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} + \sqrt{K_{\text{MeOH}} p_{\text{MeOH}}} \right)^2} \quad (3.39)$$

$$r_{\text{WGS}} = k_3 \frac{\left(p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}} - \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{K_{eq3}} \right)}{\left(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} + \sqrt{K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}} \right)^2} \quad (3.40)$$

Tabelle 3.18: Parameter des kinetischen Ansatzes nach P. RATAMANALAYA ET AL. 2011 in Gleichung (3.38) bis (3.40)

Parameter	Gleichung
k_1	$40.498 \exp\left(\frac{-18203}{RT}\right)$
k_2	$1.69 \cdot 10^8 \exp\left(\frac{-69787}{RT}\right)$
k_3	$1202.8 \exp\left(\frac{-20437}{RT}\right)$
K_{CO}	$4.49 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{60528}{RT}\right)$
K_{CO_2}	$1.092 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{66924}{RT}\right)$
K_{H_2}	$0.2487 \exp\left(\frac{30961}{RT}\right)$
K_{MeOH}	$0.9535 \exp\left(\frac{16243}{RT}\right)$
$K_{\text{H}_2\text{O}}$	$6.992 \exp\left(\frac{26452}{RT}\right)$
K_{eq1}	$\exp\left(-28.8 + \frac{11812.3}{T} + 5.20 \cdot 10^{-3} \ln T - 1.0701 \cdot 10^{-5}\right)$
K_{eq2}	$\exp\left(-2.27 + \frac{2609.5}{T} + 8.23 \cdot 10^{-3} \ln T - 8.2433 \cdot 10^{-6}\right)$
K_{eq3}	$\exp\left(-4.68 + \frac{4764.8}{T} + 13.351 \cdot 10^{-3} \ln T - 1.4258 \cdot 10^{-5}\right)$

Nach AZIZI ET AL. 2014 lässt sich zusammenfassen, dass die DME Synthese nach einem Langmuir-Hinshelwood- oder Elay-Rideal-Mechanismus stattfindet mit Wasser und DME als Reaktionsinhibitoren.

3.2.6 Deaktivierung

Bereits XU ET AL. 1997 zeigen, dass Wasser einen stark negativen Effekt auf Aluminiumoxid und in geringerem Maße auch auf HZSM-5 Zeolithe aufweist. Letzterer

besteht in erster Linie aus Brønstedt-Säurezentren, mit geringer Anzahl an Lewis-Zentren, während Aluminiumoxid nur aus Lewis-Zentren besteht. Dass Wasser besonders negativen Effekt auf Aluminiumoxid hat, wird mit der Auswirkung auf die Lewis-Säuren erklärt. Deshalb ist bei einem sauren Katalysator mit ausschließlich Brønstedt-Säurezentren (z. B. Zeolith) kaum Einfluss sichtbar, d. h. diese katalysieren weiterhin die Dehydratisierung. Die zugrunde liegenden Experimente wurden in einem Festbettreaktor mit 0.51 g Katalysator in einem Temperaturbereich von etwa 110 – 200 °C durchgeführt. Trotz des geringen Temperaturbereichs für diese Versuchsreihe orientieren sich die Untersuchungen dieser Arbeitsgruppe generell am Topsøe-Prozess bei etwa 280 °C mit einem Cu/ZnO/ γ -Al₂O₃/HZSM-5 Katalysatormischung. Für den HZSM-5 zeigt sich jedoch der Nachteil, dass durch die Brønstedt-Säurezentren Nebenreaktionen wie die Olefinbildung autokatalytisch ablaufen.

BARBOSA ET AL. 2008 zeigen mit Versuchen an einem kommerziellen Methanolkatalysator kombiniert mit einem ZSM-5 Katalysator, dass die Bildung von Kohlenwasserstoffen gemäß der *Methanol-to-Gasoline* Route die Hauptursache der Deaktivierung darstellt, da dies zu Verkokung führt.

SIERRA ET AL. 2010b entwickelten ein kinetisches Modell für die Deaktivierung eines Katalysatormischung aus CuO/ZnO/Al₂O₃ und γ -Al₂O₃ anhand Versuchen bei 225 – 350 °C, 10 – 40 bar und einem wasserstoffreichen Synthesegas mit einem H₂/CO-Verhältnis von 2 – 4. Das Modell betrachtet die Koksablagerung auf den metallischen Zentren, die von der Zersetzung der Oxygenate (Methanol, DME) herrührt. Wasser zeigt den Vorteil die Koksablagerung zu verhindern. Dies geht jedoch mit dem Nachteil einher, dass die Reaktionsrate von Methanol geringer wird. In einer weiteren Studie kann von SIERRA ET AL. 2010a gezeigt werden, dass der Katalysator durch eine Behandlung mit 5 % O₂ in Helium bei maximal 325 °C regeneriert werden kann, indem der Koks verbrannt wird. Bei der direkten DME-Synthese kann dies aufgrund des temperatursensiblen MeOH-Katalysators jedoch nicht angewendet werden.

Nach AZIZI ET AL. 2014 sind häufige Ursachen der Deaktivierung das Sintern der aktiven Cu-Partikel, Kohlenstoffablagerung durch die Anwesenheit stark saurer Zentren und Vergiftung durch Spuren im Synthesegas. Für die Zeolithdeaktivierung werden zwei Mechanismen beschrieben: die Bedeckung der sauren Zentren durch Koksadsorption und das Blockieren der Poren durch Ablagerung kohlenstoffhaltiger Komponenten, wodurch die Reaktanden nicht mehr zu den aktiven Zentren vordringen können. Die Deaktivierung hängt auch von der Synthesegaszusammensetzung ab. Die Synthese aus H₂ und CO₂ führt im Vergleich zur Synthese aus H₂ und CO über die rWGS verstärkt zur Bildung von Wasser, was einer Kohlenstoffablagerung entgegen wirkt.

In Slurryreaktoren deaktivieren die Katalysatorkomponenten schneller, insbesondere durch den Aktivitätsverlust der methanolbildenden Katalysatorkomponente. Im Vergleich mit dem Festbettreaktor ist durch den zusätzlichen Widerstand durch die dritte Phase die Desorption der Wassermoleküle von der Katalysatoroberfläche erschwert. Durch den höheren Wasserpartialdruck verändert sich die Katalysatorstruktur und sowohl Kupfer als auch ZnO gehen Verbindungen mit dem Wasser ein (Cu₂(OH)₂CO₃

und $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$). Dies führt zu einer Abnahme der aktiven Zentren und zum anderen zur Schwächung des Synergieeffektes zwischen Kupfer und Zinkoxid. Ein weiterer Aspekt der Deaktivierung ist der Verlust von Zn und Al durch hydrothermale Auswaschung (*engl. leaching*). In bifunktionalen Katalysatorsystemen deaktiviert nach AZIZI ET AL. 2014 in erster Linie die Kupferkomponente und nicht der saure Katalysator. Unter 325 °C konnte für den $\text{CuOZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kein signifikantes Sintern beobachtet werden.

Die mechanische Beeinflussung der beiden Katalysatoren, die einen engen Kontakt der beiden Komponenten voraussetzt, wird u. a. von ORDOMSKY ET AL. 2014 gezeigt. Die Deaktivierung wird durch Sintern und Oxidieren der Kupferkomponente sowie Ionenaustausch des Cu^{2+} mit den Hydroxylgruppen des Zeolithen erklärt. Letzteres verringert die Anzahl saurer Zentren auf dem Zeolith. Die selektive Neutralisierung der sauren Zentren auf der Zeolithoberfläche durch Silylierung kann diesen Effekt verringern.

Im Abschlussbericht der BASF im Rahmen des vom BMBF geförderten Forschungsvorhabens DMEexCO₂ [BASF SE 2015] wird eine neue Deaktivierungshypothese vorgestellt. Bei Wasserstoffüberschuss und Temperaturen ab 270 °C konnte eine geringere Deaktivierungsrate des bifunktionalen Katalysators beobachtet werden. Wie vorab gezeigt werden konnte, bildet die Kupferkomponenten des Katalysatorgemisches auch höhere Alkohole in geringen Konzentrationen. Ethanol wird dann an den sauren Zentren zu Ethen dehydratisiert und es können sich schließlich Oligomere bilden, die zu einer Abnahme der Aktivität führen. Durch die Zugabe von H_2 wird dieser Reaktionspfad gequenscht und die Olefine werden zu den entsprechenden Alkanen hydriert. Die Alkane können durch gaschromatografische Messungen belegt werden. Die Deaktivierung durch thermisches Sintern der Kupferkomponente wird dagegen ausgeschlossen, da der MeOH-Katalysator in Messungen ohne saure Komponenten stabil war und durch eine Temperaturuntersuchung eine Aktivität dieser Katalysatorkomponente bis 320 °C belegt werden kann. Dennoch wird als maximale Temperaturgrenze 290 °C genannt, da ab dieser Temperatur der Anteil an Nebenkomponenten exponentiell steigt.

Die Untersuchung der sauren Komponente zeigt, dass ein Katalysator mit Brønsted-Säurezentren (Zeolith) in geringer Dichte besonders stabil ist im Vergleich zu einem Katalysator mit Lewis-sauren Zentren ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Die Dotierung und Passivierung der ausgewählten sauren Katalysatorkomponente unterdrückt die Verkokung und führt zu einer Deaktivierungsrate des CO-Umsatzes von 0.01 %/h bei einer Raumgeschwindigkeit von 4800 l/h , Temperaturen bis 270 °C und Drücken bis zu 70 bar. Damit konnte die Deaktivierung nicht vollständig unterdrückt aber zumindest deutlich verbessert werden.

Der bereits in Abschnitt 3.1.2 geschilderte Aktivitätsverlust des $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators durch übermäßige Oxidation von Cu durch CO_2 kann von HUANG ET AL. 2015 in Versuchen der direkten DME-Synthese durch die Zugabe von Palladium reduziert werden. Erklärt wird dieser Effekt mit dem Übertritt von Wasserstoff vom metallischen Palladium an metallisches Kupfer, wodurch die Oxidation von Cu durch CO_2 nachlässt

und die Stabilität des aktiven Cu verbessert wird. Die Versuche finden an einem Katalysatormisch aus Cu/ZnO/Al₂O₃ mit verschiedenen sauren Katalysatoren wie HZSM-5 und γ -Al₂O₃ statt. Es wird ebenfalls gezeigt, dass die DME-Ausbeute mit HZSM-5 größer ist als mit γ -Al₂O₃, da das Wasser einen negativen Effekt auf Lewis-Säuren hat.

Bei DADGAR ET AL. 2016 wird eine Korrelation des Aktivitätsverlusts der direkten DME-Synthese mit der Deaktivierung der Cu-Komponente gezeigt. Eine nennenswerte Deaktivierung des sauren Katalysators alleine ist nicht zu beobachten. Als Hauptursache wird das Sintern der Kupferkristalle genannt. Des Weiteren wird beschrieben, dass durch starke Wasseradsorption die Deaktivierung der Lewis-Zentren des sauren Katalysators sowie die Deaktivierung der metallischen Komponente durch morphologische Veränderungen und hydrothermales Herauslösen von Zn und Al verstärkt wird. Für die Interaktion zwischen metallischer und saurer Komponente des hybriden Katalysators ist jedoch ein enger Kontakt der beiden Komponenten Bedingung, die bei einer physikalischen Mischung nicht vorliegt. Der Aktivitätsverlust in einem Zeitraum von 100 h lag im Bereich 20 – 30 %.

4 Methoden, Material und Analytik

Das folgende Kapitel stellt die im Rahmen dieser Arbeit zugrunde liegenden Materialien und Vorgehensweisen vor. Wie die Arbeitspakete gliedert es sich in die kinetischen Messungen im Labor, den Experimenten im Festbettreaktor im Technikum sowie die Modellierung.

4.1 Differentialkreislaufreaktor (Typ Berty)

Für die Simulation technischer Reaktoren ist das Kinetikmodell zur Formulierung des Reaktors der wichtigste Teil. Für eine Auslegung ist es ausreichend, wenn dieses Modell die Abhängigkeit der wichtigsten Zustandsgrößen wie Temperatur, Druck und Zusammensetzung beschreibt und möglichst weitreichend extrapolationsfähig ist [HESSELBARTH 2006]. Die Messdaten, die einer kinetischen Modellierung zu Grunde liegen, sollten möglichst unverfälscht und frei von Gradienten sein. Aufgrund der gradientfreien Arbeitsweise bietet ein Differentialkreislaufreaktor (DKR) die besten Voraussetzungen hierfür. Durch den differentiellen Umsatz sind die katalytische Aktivität und die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten in einem DKR direkt messtechnisch zugänglich. Die Nachteile liegen in der technischen Umsetzung und möglichen Messwertverfälschungen, wie von HESSELBARTH & ADLER 2004a, HESSELBARTH & ADLER 2004b und HESSELBARTH 2006 geschildert wird.

Für die Modellierung soll die Annahme getroffen werden, dass der Reaktor gradientenfrei ist und sich nahezu wie ein idealer Rührkessel (CSTR - *engl. continous stirred tank reactor*) verhält. Um dies zu bestätigen, ist eine Charakterisierung des verwendeten Reaktors im Vorfeld nötig. Hierzu wird das Verweilzeitverhalten des Reaktors z. B. in Form der Verweilzeitverteilungsfunktion $E(\theta)$ mit Modellen der idealen Reaktorführung verglichen. Definitionsgemäß entspricht die zeitabhängige Verweilzeitverteilungsfunktion $E(t)$ der Wahrscheinlichkeit, mit der ein Volumenelement, das zum Zeitpunkt $t = 0$ in den Reaktor eingetreten ist, diesen zur Zeit t wieder verlässt. Durch die Entdimensionierung der Form $\theta = t/\tau$ mit der hydrodynamischen Verweilzeit $\tau = V_R/\dot{V}$ gilt $E(\theta) = \tau \cdot E(t)$. Darin sind V_R das Reaktorvolumen und \dot{V} der entsprechende Volumenstrom.

Mittels Stoßmarkierung durch Tracer am Reaktoreintritt kann am Austritt direkt die Verweilzeitverteilungsfunktion ermittelt werden. Gleichung (4.1) zeigt die Verweilzeitverteilungsfunktion eines idealen CSTR [MÜLLER-ERLWEIN 2007]:

$$E(\theta) = e^{-\theta} \tag{4.1}$$

Ein Modell zur Beschreibung realer Strömungen ist das Zellen- oder Kaskadenmodell ohne Rückfluss. Die Strömung des Mediums wird durch mehrere, gleich große, ideal durchmischte Rührkessel betrachtet, welche in Reihe geschaltet sind. Unter der Annahme, dass alle Zellen gleich groß sind, keine Rückvermischung stattfindet und in jeder Zelle eine ideale Vermischung und stationäre Strömung vorliegt, gilt für N hintereinander geschaltete Rührkessel die Gleichung (4.2) [MÜLLER-ERLWEIN 2007]. Durch eine entsprechende Anpassung des Modellparameters N beim Vergleich der experimentell ermittelten Kurve mit dem Verlauf des Kaskadenmodells lässt sich die Rührkesselzahl N ermitteln. In Abbildung 4.1 ist die Verweilzeitverteilungsfunktion $E(\theta)$ für verschiedene Rührkesselzahlen dargestellt. Für $N = 1$ ist von einem idealen Rührkessel (CSTR) mit vollständiger Rückvermischung auszugehen, für $N \rightarrow \infty$ liegt ein Rohrreaktor mit Pfropfenströmung ohne Rückvermischung vor (PFR - *engl. plug flow reactor*).

$$E(\theta) = (N \cdot \tau_N) \cdot E(t) = \frac{N (N \cdot \theta)^{N-1}}{(N-1)!} \cdot e^{-N \cdot \theta} \quad (4.2)$$

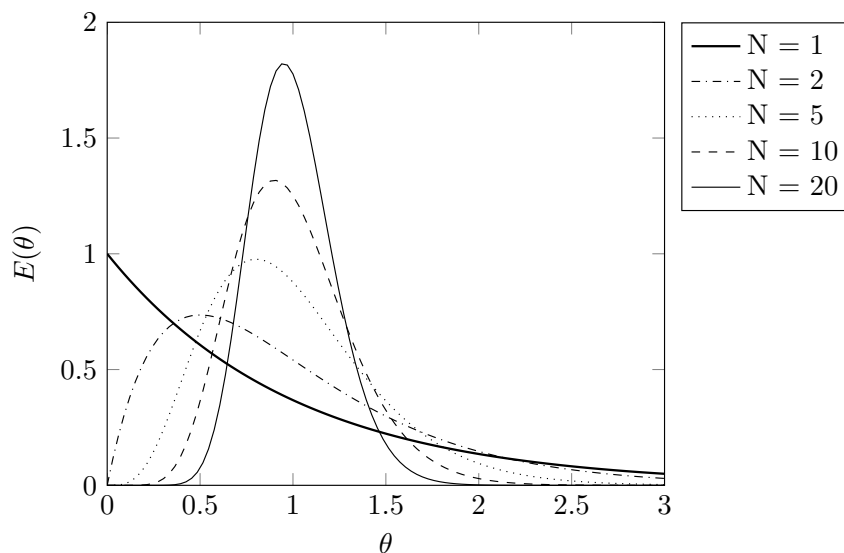


Abbildung 4.1: Verweilzeitverteilungsfunktion $E(\theta)$ nach dem Kaskadenmodell in Abhängigkeit von der Rührkesselzahl N

Für die kinetischen Messungen im Labor kommt ein Differentialkreislaufreaktor vom Typ Berty (Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik, Erlangen) zum Einsatz. Bei diesem Modell ist der Katalysatorkorb fixiert und die Durchmischung wird durch eine im Reaktionsraum liegende Turbine erreicht. Es liegt somit eine innere Durchmischung vor. In Abbildung 4.2 ist eine schematische Skizze des Reaktorprinzips einer Abbildung des verwendeten Reaktors gegenübergestellt. Der Katalysatorkorb mit 6 ml Fassungsvermögen befindet sich zentriert im Reaktorinnenraum. Nach Einbau des gefüllten Katalysatorkorbes und der Turbine inkl. Antrieb ergibt sich im Reaktor ein freies Gasvolumen von etwa 87 ml.

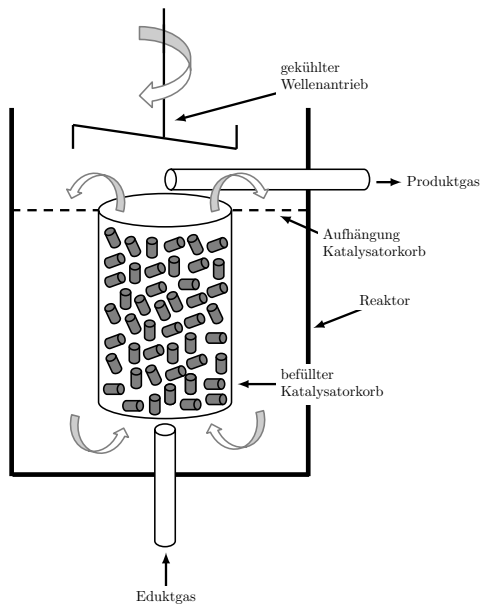
Ein vereinfachtes Fließbild der Laboranlage ist in Abbildung 4.3 skizziert. Die Gasversorgung ist mit drei Massendurchflussreglern (MFC - *engl. mass flow controller*, El Flow der Firma Bronkhorst) realisiert. Um den Magneten im zum Reaktionsraum offenen Turbinenantrieb vor Wasserstoffversprödung zu schützen, muss stets Stickstoff über einen MFC (El Flow der Firma Bronkhorst) direkt oberhalb der Turbine dem System zugeführt werden. Wasserstoff und Kohlenmonoxid werden getrennt dosiert, wodurch eine freie Wahl des H_2/CO Verhältnisses möglich ist. Für die Versuche mit Kohlendioxid werden H_2/CO_2 -Gasgemische über den H_2 -MFC gefördert. Da die Umstellung von reinem H_2 auf das zu fördernde H_2/CO_2 -Gemisch einen Einfluss auf die Fördermenge hat (Änderung der Wärmeleitfähigkeit), wird die der Fördermenge zugrundeliegende Kalibriergerade an das jeweilige Gemisch angepasst. Das Eduktgasgemisch (Feed) wird durch Rohrbegleitheizungen auf eine Eintrittstemperatur von $190^\circ C$ vorgeheizt und tritt direkt unterhalb des Katalysatorkorbes von unten in den Reaktor ein.

Durch die elektromagnetisch betriebene Turbine entsteht ein Unterdruck und das Gas durchströmt die Katalysatormischung und wird im freien Reaktorvolumen mehrfach umgewälzt, bevor das Gasgemisch den Reaktor seitlich verlässt. Dadurch kommt das Gas mehrfach mit dem Katalysator in Berührung und im gesamten Reaktor, d. h. sowohl im freien Gasvolumen als auch in der Katalysatorschüttung, liegt die gleiche Zusammensetzung vor. Wie für einen CSTR charakteristisch verändert sich folglich die Konzentration der Komponenten sprunghaft mit Eintritt in den Reaktor durch die stattfindenden Reaktionen. Die experimentelle Bestimmung der Kreislaufzahl ist bei dem vorliegenden Reaktor mit internem Recyclestrom nicht möglich.

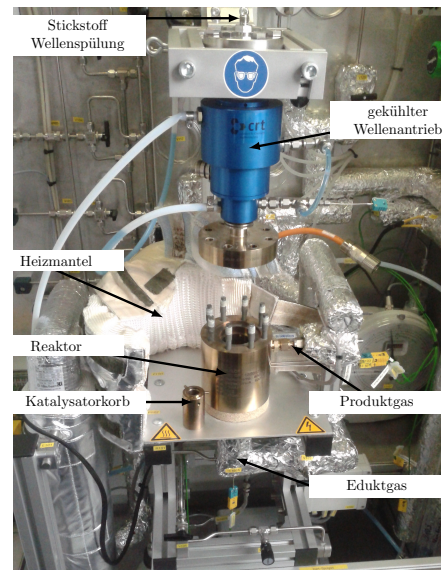
Der Reaktor wird durch einen geregelten Heizmantel temperiert. Die Temperatur im Reaktionsraum wird durch zwei Thermoelemente, jeweils direkt ober- und unterhalb der Katalysatorschüttung, erfasst. Das Produktgas tritt seitlich aus dem Reaktor aus und wird bis zum folgenden Druckhalteventil begleitbeheizt um Kondensation zu vermeiden. Nach Entspannung über das Druckhalteventil wird der Produktstrom durch einen auf $16^\circ C$ -temperierten Kühler geleitet und dadurch in Flüssig- und Gasphase getrennt. Die in einem Abscheider gesammelte Flüssigphase besteht hauptsächlich aus Wasser und Methanol, die gasförmige Produktphase aus DME und unverbrauchtem Synthesegas. Beide Phasen werden getrennt voneinander analysiert (siehe Abschnitt 4.3). Die quantitative Erfassung des gasförmigen Produktstroms erfolgt über eine Gasuhr (G4/6 der Firma Illmer), die der Flüssigphase über eine Waage.

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Bezeichnung der Raumgeschwindigkeit (*engl. gas hourly space velocity GHSV*) für die kinetischen Experimente im DKR ist in Gleichung (4.3) definiert. Diese beschreibt das Verhältnis aus eintretendem Volumenstrom \dot{V}_{ein} zum Katalysatorvolumen V_{Kat} und lässt somit vereinfacht den internen Recyclestrom außer Acht:

$$GHSV_{Berty} = \frac{\dot{V}_{ein}}{V_{Kat}}. \quad (4.3)$$



(a) Skizze



(b) Foto

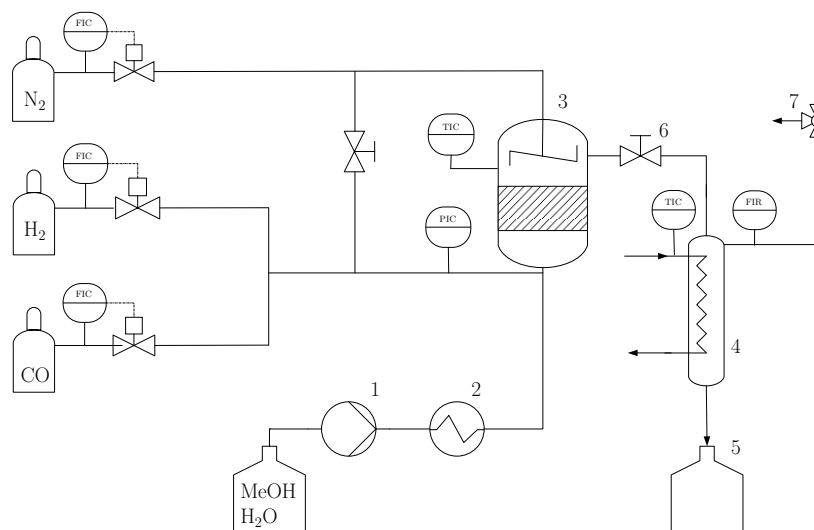
Abbildung 4.2: Verwendeter Differentialkreislaufreaktor vom Typ Berty

Abbildung 4.3: Vereinfachtes Fließbild des verwendeten DKR vom Typ Berty;
 1: HPLC-Pumpe, 2: Verdampfer, 3: Reaktor,
 4: Flüssigkeitsabscheider, 5: Flüssigkeitsbehälter,
 6: Druckhalteventil, 7: Probenahmeventil,
 FIC: Durchflussregelung, PIC: Druckregelung;
 TIC: Temperaturregelung, FIR: Durchflussmessung

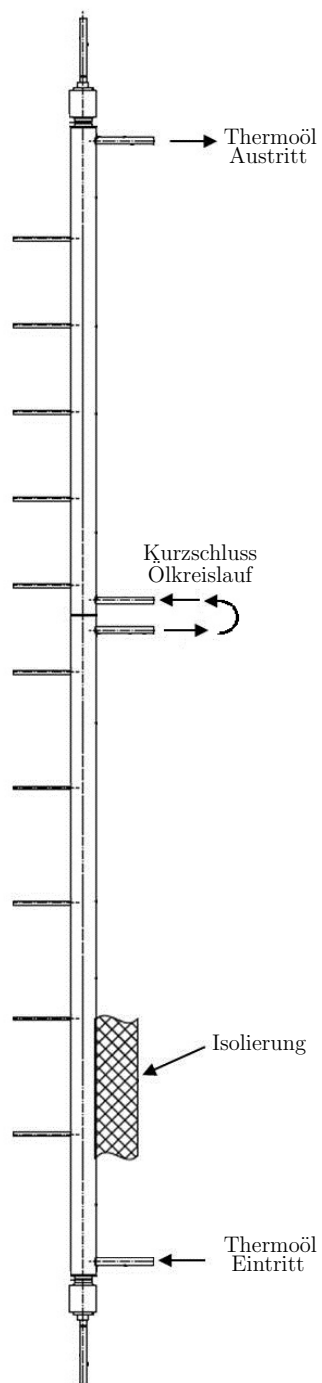
4.2 Festbettreaktor

Für die experimentellen Untersuchungen im Technikumsmaßstab wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine Versuchsanlage geplant, ausgelegt, aufgebaut und in Betrieb genommen. Im Gegensatz zum Laborreaktor handelt es sich hierbei um einen Rohrreaktor, da dies für die kommerzielle Realisierung der direkten DME-Synthese die technisch relevante Form darstellt. Der verwendete Reaktor ist doppelwandig ausgeführt mit innenliegendem Katalysator und einer Temperierung im Ringspalt mittels Thermoöl (Lauda Ultra 350). Die Temperaturregelung erfolgt mit einem Thermostat (Lauda Integral XT 8 HW). Der Reaktor hat einen Innendurchmesser von 24.8 mm mit einer Wandstärke von 2.6 mm, einen Ringspalt von 3.6 mm, eine Länge von 1990 mm und verfügt über 10 axial verteilte Temperaturmessstellen, mit welchen die Temperatur exakt in der Reaktormitte gemessen werden kann.

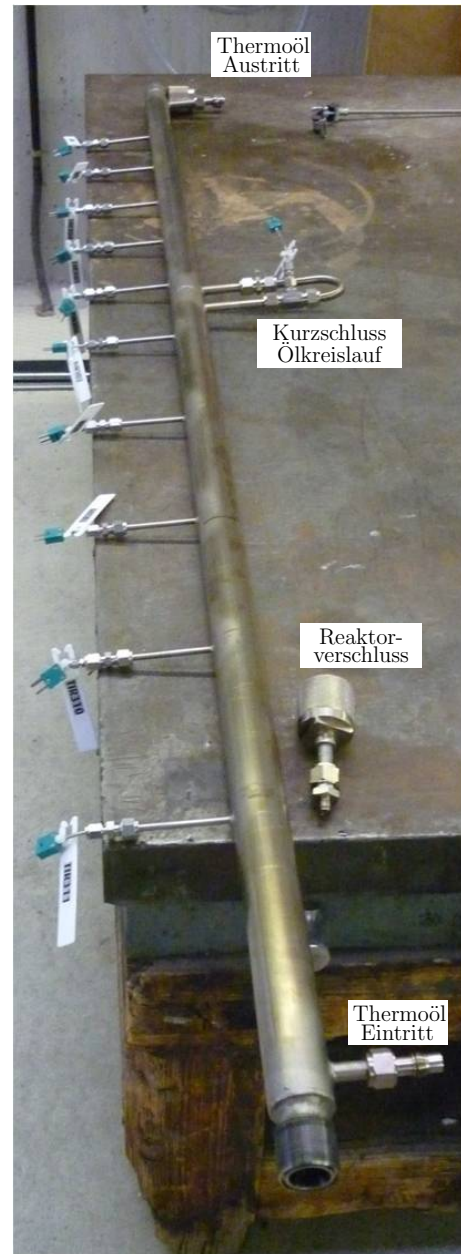
Abbildung 4.4 zeigt den verwendeten Reaktor. Eine Besonderheit besteht darin, dass der Reaktor in zwei Heiz-/Kühlzonen unterteilt ist. Für die bislang durchgeführten Versuche wurde jedoch der Ölkreislauf aus der unteren Zone direkt in die darüber liegende geführt. Der im Reaktor befindliche Katalysator liegt auf einem Lochblech auf und wird von oben nach unten durchströmt. Vor der aktiven Katalysatorschüttung ist bei allen Versuchen eine Schüttung aus Inertmaterial angebracht. Vorgegeben ist dabei nur die aktive Katalysatormenge, mit Inertmaterial wird der Reaktor lediglich aufgefüllt. Mit Ausnahme der Länge entspricht die Dimension dieses Reaktorrohres einem möglichen Einzelrohr aus einem großtechnischen Reaktor, z. B. in Rohrbündelbauweise. Ein wichtiges Verhältnis ist demnach der Reaktor zu Pelletdurchmesser, welches bei mindestens 10 liegen sollte, um Rand- bzw. Wandeffekte zu minimieren [WILKINSON ET AL. 2016].

Ein vereinfachtes Fließbild der Anlage ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Die Gasversorgung erfolgt aus Gasflaschen bzw. -bündeln über Massendurchflussregler (Bronkhorst El Flow), die bei 8 – 12 bar Vordruck arbeiten. Das Gasgemisch wird zunächst in einen Pufferbehälter geführt bevor es von einem Kompressor (Maximator DLE5/DLE15) auf den gewünschten Anlagendruck komprimiert wird. Ein elektrischer Vorheizer (Elmes DHK05B3) bringt das Gasgemisch auf die gewünschte Prozesstemperatur bevor es in den Reaktor geleitet wird. Am Eintritt des Vorheizers besteht die Möglichkeit Wasser und/oder Methanol über eine Pumpe (Prominent Hydro HP2) mit einer Kapillarleitung zuzugeben und direkt zu verdampfen.

Nach der Reaktion im eingangs beschriebenen Festbettreaktor wird das Produktgas im ersten Schritt in einem Luftkühler auf Raumtemperatur und in einem zweiten Schritt durch einen weiteren Kühler je nach Versuch bis auf -20°C gekühlt und in einen Abscheider mit gleicher Temperatur geleitet. Kühler und Abscheider werden über einen Kältethermostat der Firma Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co KG (ECO GOLD RE 420 G) mit einem Wasser-Glykol-Gemisch als Temperierflüssigkeit betrieben. Ziel dieser einfachen Produktaufbereitung ist es, den Anteil an unverbrauchttem Eduktgas aus dem Produktstrom abzutrennen und gegebenenfalls über einen Recyclestrom zum Kompressor zurückzuführen.



(a) Skizze



(b) Foto

Abbildung 4.4: Entwickelter Festbettreaktor im Technikumsmaßstab

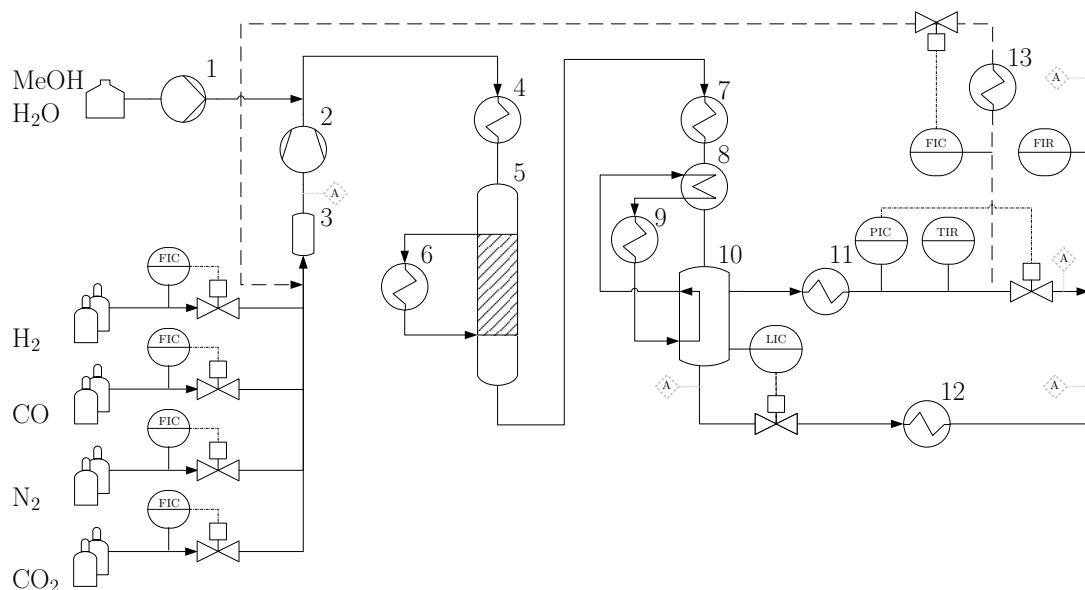


Abbildung 4.5: Vereinfachtes Fließbild des Festbettreaktors; 1: H₂O- und/oder MeOH-Pumpe, 2: Kompressor, 3: Pufferbehälter, 4: Vorwärmer, 5: Reaktor, 6: Thermoölkreislauf, 7: Luftkühler, 8: Wärmetauscher, 9: Kryostat, 10: Abscheider, 11: Anwärmer, 12: Verdampfer, 13: Anwärmer; FIC: Durchflussregelung, PIC: Druckregelung; TIR: Temperaturmessung, FIR: Durchflussmessung, LIC: Füllstandregelung, A: Probenahme

Bei Versuchen zur reinen Methanol-Synthese, ohne Dehydratisierung zu DME, ist aufgrund des deutlich höheren Siedepunktes eine Kühlung auf Raumtemperatur ausreichend um das flüssige Methanolprodukt abzutrennen. Das gasförmige Produkt besteht zu einem großen Teil aus unverbrauchtem Synthesegas, welches über eine Coriolismassenmessung (Bronkhorst Mini Cori-Flow) und ein Regelventil (Badger Meter RC 200) über die Recycleleitung dem Frischgasgemisch vor dem Kompressor zugeführt werden kann. Das nicht zurückgeführte Gas wird über ein Druckhalteventil (Badger Meter RC200) dem Abgas zugeführt. Die im gekühlten Abscheider vorhandene flüssige Phase des Produktes wird über eine Füllstandregelung (Krohne Optiflex 1300C, Samsung 3510-7) einem weiteren Verdampfer zugeführt, um die Entsorgung zusammen mit dem gasförmigen Produktgas im Abgas zu vereinfachen. Zur quantitativen Bilanzierung der Versuche dient eine weitere Coriolismessung (Bronkhorst Mini Cori-Flow) des zur Nachverbrennung geführten Produkt- bzw. Abgasstroms. Für die Ermittlung der Zusammensetzung verfügt die Anlage über diverse Probenahmestellen in verschiedenen Druck- und Temperaturbereichen, die ebenfalls in Abbildung 4.5 skizziert sind.

Für die Beurteilung des Strömungsverhaltens von Fluiden dient die dimensionslose Reynolds-Zahl Re , die das Verhältnis aus Trägheits- zur inneren Reibungskraft (Zähigkeitskraft) eines Fluids darstellt. Mittels Grenzwerten wird zwischen laminarer und einer vollständig turbulenten Strömung unterschieden, sowie einem dazwischen liegendem Übergangsbereich. Die kritische Reynolds-Zahl kennzeichnet den Beginn sich ausbildender Turbulenzen und somit den Beginn des Übergangsbereichs. Durch Einbauten und insbesondere durch Schüttungen wird eine sonst laminare Strömung der Fluidteilchen durch Querschnittsveränderungen, Verzweigungen und zusätzlichem Widerstand erschwert und die kritische Reynolds-Zahl kann deutlich herabgesetzt werden. Als Bezugsgröße kann hier die Partikel-Reynolds-Zahl herangezogen werden, die nach Gleichung (4.4) definiert ist. Diese setzt den mittleren Durchmesser des Schüttguts bzw. eines Katalysatorpartikels d_P als charakteristische Länge, die mittlere Geschwindigkeit u des Fluids im leeren Anströmquerschnitt, die Dichte ρ des Fluids und die dynamischen Viskosität η ins Verhältnis. Im Allgemeinen wird eine turbulente Strömung angestrebt, da durch Stoff- und Wärmetransport durch geringere Grenzflächen begünstigt wird.

$$Re_P = \frac{u \cdot \rho \cdot d_P}{\eta} \quad (4.4)$$

Nach BAERNS ET AL. 1999 ist für $Re_P < 20$ von laminarer Strömung und ab $Re_P > 200$ von vollständig turbulenter Strömung auszugehen. Bei gleicher Definition der Re_P zitieren RIBEIRO ET AL. 2010 dagegen $Re_P < 10$ für laminare und $Re_P > 300$ als Grenzwert für eine vollständig ausgebildete turbulente Strömung durch eine Schüttung aus gleich großen Kugeln.

4.3 Versuchsdurchführung und Auswertung

Im Rahmen des vom BMBF geförderten Projektes DMEexCO₂ wurde der Katalysator von BASF entwickelt und zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um einen bifunktionalen Katalysator, bestehend aus einer Kupfer- und einer Zeolithkomponente. Alle für die Versuche nötigen Gase werden aus Gasflaschen bzw. -bündeln bezogen, sowohl für die Labor- als auch die Technikumsanlage. Die Reduktion des Katalysators ist in beiden Anlagen jeder Versuchsreihe vorangestellt und identisch gemäß BASF Vorgabe. Hierzu wird der Katalysator unter einem Gasgemisch aus 5 %_{vol} H₂ in N₂ mit einem vorgegebenen Temperaturprogramm von Raumtemperatur bis auf 250 °C aufgeheizt und für mind. 20 h reduziert. Anschließend wird schrittweise das Synthesegas bis zu den gewünschten Bedingungen zugegeben.

Je nach Versuchspunkt wird entweder der reine Methanolkatalysator oder das bifunktionale Gemisch aus Methanolkatalysator und saurer Zeolithkomponente im vorgegebenen Mischungsverhältnis in die Reaktoren gegeben. Tabelle 4.1 fasst den Versuchsbereich beider Anlagen zusammen.

Tabelle 4.1: Umfang der experimentellen Versuche in Labor- und Technikumsanlage

	Parameter	Berty-Reaktor	Festbettreaktor
MeOH-Versuche	T in °C	225 – 290	230 – 260
	p in bar	36 – 64	35 – 65
	SN	1.4 – 3.5	2.0 – 2.2
	CO_2 in % _{vol}	0 – 15	0 – 8
	$GHSV$ in $\frac{1}{h}$	2896 – 6265	1200 – 5315
DME-Versuche	T in °C	204 – 276	230 – 260
	p in bar	36 – 60	36 – 60
	SN	1.5 – 2.2	1.9 – 2.0
	CO_2 in % _{vol}	0 – 8	5 – 6
	$GHSV$ in $\frac{1}{h}$	3187 – 6929	1309 – 3681

Versuche im DKR

Die Charakterisierung des in Abschnitt 4.1 beschriebenen Berty-Reaktors erfolgt mit Helium als Trägergas und Propan als Tracer. Entscheidend für den Grad der Vermischung im Reaktor ist die Turbinendrehzahl. Ziel ist deshalb den Verlauf der Verweilzeitverteilungsfunktion am Reaktoraustritt mit variierender Drehzahl zu ermitteln. Um sicher zu stellen, dass die Tracermenge bei jedem Versuch gleich ist, erfolgt die Propanaufgabe über eine 250 μ m Probenschleife. Mit einem mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor ausgestatteten GC (Intersmat IGC10M) wird der Unterschied in der Wärmeleitfähigkeit dieser beiden Gase (Helium: 0.1567 W/mK, Propan: 0.01776 W/mK) erfasst. Für die Analyse wird am Reaktoraustritt ein 30 ml/min Strom über ein Nadelventil dem GC zugeführt und mit einem reinen 30 ml/min Helium Strom verglichen. Für diese Versuchsreihe ist der Reaktor bzw. der Katalysatorkorb mit pelletförmigem Methanolkatalysator befüllt. Bei Drücken von 0 bar und 5 bar wird die Verweilzeitverteilung am Reaktoraustritt bei Turbinendrehzahlen im Bereich 0 – 8000 rpm aus dem GC-Signal ermittelt.

Für die Versuche zur Stofftransportlimitierung wird der Katalysatorformkörper von Hand in einem Mörser zerkleinert und in verschiedene Siebfraktionen aufgeteilt. Die Korngrößen der verwendeten Siebfraktionen *Split* sind um Faktor 2 bis 6 kleiner als der ursprüngliche Formkörper *Pellet*. Für die Vergleichbarkeit der Versuche mit *Split* und *Pellet*, wird jeweils die gleiche Katalysatormasse eingewogen.

Bei Versuchen im DKR mit Variation des CO_2 -Gehaltes bei konstanter Stöchiometriezahl SN ist zu beachten, dass der im Reaktionssystem zur Verfügung stehende Kohlenstoffpartialdruck konstant bleibt. Somit muss für jedes zusätzliche mol CO_2 ein mol H_2 hinzukommen, sowie CO um ein mol verringert werden. Folglich bleiben sowohl Nenner als auch Zähler der in Gleichung (3.4) definierten Stöchiometriezahl SN konstant.

Die Gleichgewichtslage für die Methanol-Synthese in Abhängigkeit vom CO_2 -Gehalt bei konstantem Kohlenstoffpartialdruck p_C und konstanter Stöchiometriezahl am Eintritt (bei $SN = 2.0$, $T = 250^\circ\text{C}$ und $p = 50^\circ\text{C}$) ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Es handelt sich um eine für die Versuchspunkte typische Zusammensetzung, inkl. Inertgasanteil. Dieser sinkt von 39% auf 26% mit steigendem CO_2 -Gehalt um die als konstant vorausgesetzten Parameter (u. a. SN , p_c) zu kompensieren. Der Gleichgewichtsumsatz $X_{C,eq}$ sinkt im dargestellten Bereich von 35% auf 23%. Auf den experimentellen Einfluss von CO_2 auf die Methanol-Synthese wird in Abschnitt 5.1.4 und 5.3.2 eingegangen.

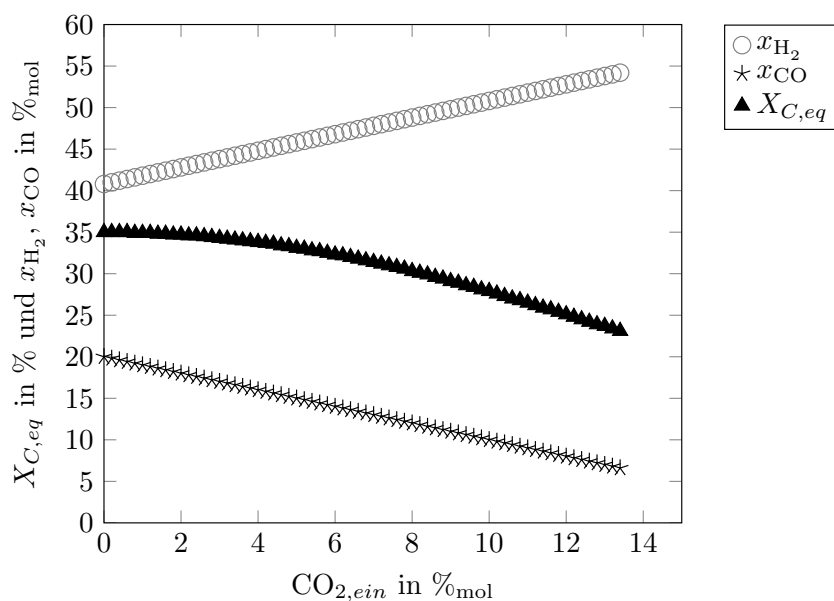


Abbildung 4.6: Einfluss des CO_2 -Gehaltes auf den Gleichgewichtsumsatz $X_{C,eq}$ der Methanol-Synthese bei $SN = 2.0$, $T = 250^\circ\text{C}$ und $p = 50$ bar

Versuche im Festbettreaktor

Im Festbettreaktor wird für die Methanolversuche ein Gemisch aus Methanolkatalysator und Inertmaterial eingesetzt, entsprechend dem Mischungsverhältnis wie es auch bei den DME-Experimenten eingestellt ist. Dies soll Hot-Spots entgegenwirken und das Temperaturprofil mit den DME-Versuchen vergleichbar machen. Wie bereits im Berty-Reaktor kommt für die DME-Experimente eine physikalische Mischung des Methanolkatalysators mit der sauren Komponente im gleichen Verhältnis zum Einsatz. Dieser Schüttung wird eine Schüttung des reinen MeOH-Katalysators sowie eine Schüttung aus Inertmaterial vorangestellt. In allen Versuchsreihen ist nur die aktive Katalysatormasse vorgegeben, das Inertmaterial dient lediglich zum Auffüllen des Reaktors, was zu einem geringen Unterschied der Füllhöhe des Inertmaterials führt. Eine schematische Darstellung der Reaktorfüllung zeigt Abbildung 4.7.

Je nach Lage der Probenahmestelle kann beim Festbettreaktor der zu analysierende Strom unter erhöhtem Druck und Temperatur vorliegen und durch die Entnahme aus

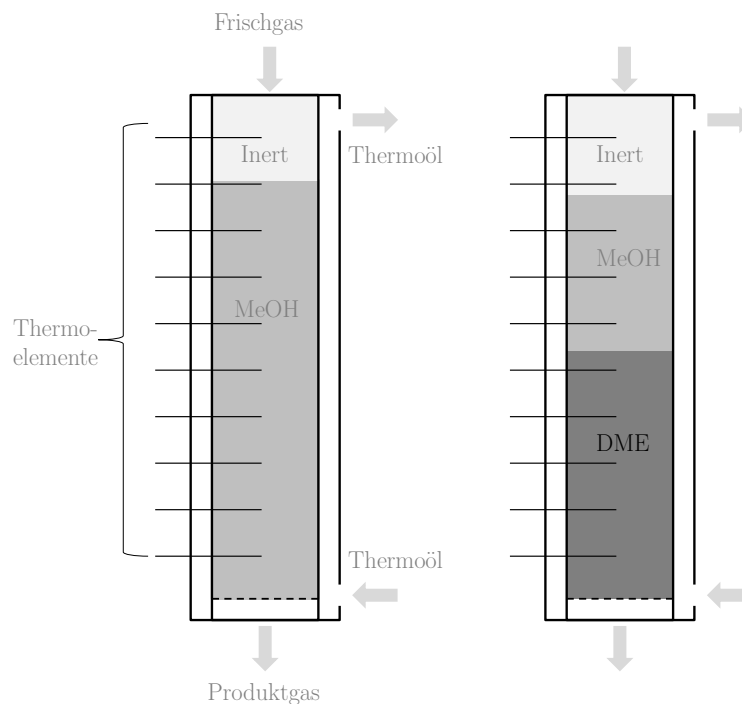


Abbildung 4.7: Katalysatorschüttungen der Festbettversuche im Technikum

dem Prozessstrom zweiphasig werden. Für eine verlässliche, reproduzierbare Analyse muss der zu analysierende Strom deshalb durch ein Probenahmesystem geführt werden wie es in Abbildung 4.8 gezeigt ist. Durch drei in Reihe geschaltete Abscheider wird die Probe in Gas- und Flüssigphase getrennt und im Anschluss jeweils einzeln analysiert. Der erste Abscheider trennt alle Komponenten ab, die bei Umgebungsbedingungen flüssig vorliegen. Danach trennt ein in einem Eisbad befindlicher Abscheider alle Bestandteile ab, die bei ca. 0°C flüssig vorliegen. Ein dritter Abscheider bei Raumtemperatur dient der Sicherheit, dass alle Stoffe auskondensiert sind, bevor die Gasphase analysiert wird. Am Ende befindet sich ein Glasprobenahmezylinder, mit welchem die Gasprobe genommen werden kann. Für die Bilanzierung durchströmt die Gasprobe zusätzlich eine Gasuhr. Die Flüssigphase aller drei Abscheider wird zusammengefasst und ebenfalls analysiert. Die Probenahme dauert zwischen 30 min und 60 min, je nach anfallender Flüssigphase. Da sich die Anlage während dieser Zeit in stationärem Zustand befindet, kann davon ausgegangen werden, dass sich die Zusammensetzung des zu analysierenden Gases nicht ändert.

Analytik

Die Analytik wird zu einem Großteil mittels Gaschromatographie (GC) durchgeführt. Für beide Anlagen werden Glasprobenahmezylinder mit einem leichten Überdruck von 200 mbar gefüllt und diese dann im GC analysiert. Hierzu steht ein modifiziertes Gerät der Firma Joint Analytic Systems (JAS) zu Verfügung, das auf dem Gerät 7820A der Firma Agilent beruht. Die Probe wird mittels Probenschleife und Multiportventilen in eine

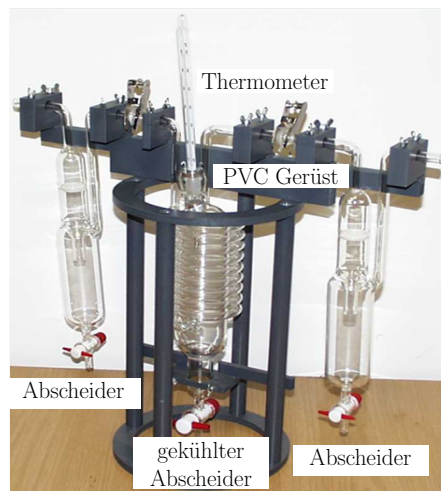


Abbildung 4.8: Abscheidersystem für Probenahme im Technikum

Säulenschaltung bestehend aus drei gepackten Säulen (zwei Restek Hayesep Q mit 1 m Länge und $80 - 100 \mu\text{m}$ Divinylbenzolpolymer Siebfraktion sowie eine 5A-Molsieb mit 2 m Länge und $80 - 100 \mu\text{m}$ Siebfraktion) gegeben. Mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektor werden die Komponenten H_2 , CO , CO_2 , N_2 und O_2 analysiert.

Kohlenwasserstoffe werden zur Quantifizierung in einem weiteren GC (Agilent GC 7820A) mit einer Spritze über einen Injektor auf eine Kapillarsäule (Kapillarsäule Agilent CP-SIL PONA CB, Konfiguration CP7530, 100 m Länge, 0.25 mm Innendurchmesser, stationäre Phase mit $0.5 \mu\text{m}$ Beschichtung) gegeben und mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) detektiert.

Über einen dritten GC (GC-FID, Agilent 6890 polare Kapillarsäule DB Wax, Megabore, 30 m, 0.53 mm Innendurchmesser, $1 \mu\text{m}$ Filmdicke) werden die Alkohole und DME sowohl in flüssigem als auch gasförmigem Zustand analysiert.

Flüssigproben werden im Injektor schlagartig verdampft. Der Wassergehalt in den anfallenden Flüssigproben wird mittels Karl-Fischer-Titration (Analytik Jena AQUA 40.00) ermittelt. Bei Versuchen ohne anfallender Flüssigphase im Berty-Reaktor, wird zusätzlich die Feuchte des Produktgases mit einem Taupunkthygrometer der Firma Michell Instruments GmbH (Typ MDM300) ermittelt.

Auswertung

Die Berechnung des Umsatzes X ist in den folgenden Gleichungen (4.5) und (4.6) gezeigt. Hierbei ist hervorzuheben, dass der Umsatz entweder nur auf Kohlenmonoxid bezogen ist (Index CO) oder aber im Falle von Versuchspunkten mit CO_2 im Feed, auch auf den gesamten Kohlenstoffgehalt am Reaktoreintritt bezogen sein kann (Index C). Der

Berechnung liegt der entsprechenden Stoffmengenstrom \dot{n} am Reaktoreintritt (Index *ein*) bzw. am Reaktoraustritt (Index *aus*) zugrunde:

$$X_{\text{CO}} = \frac{\dot{n}_{\text{CO},\text{ein}} - \dot{n}_{\text{CO},\text{aus}}}{\dot{n}_{\text{CO},\text{ein}}} \quad (4.5)$$

$$X_C = \frac{\dot{n}_{\text{CO},\text{ein}} + \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{ein}} - (\dot{n}_{\text{CO},\text{aus}} + \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{aus}})}{\dot{n}_{\text{CO},\text{ein}} + \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{ein}}}. \quad (4.6)$$

Für eine allgemeine chemische Reaktionsgleichung nach Gleichung (4.7) mit den Edukten A und B (z. B. CO, CO₂, H₂) und den entstehenden Produkten C und D (z. B. MeOH, DME, CO₂) lässt sich die Ausbeute Y_i und Selektivität S_i gemäß Gleichung (4.8) bis (4.11) berechnen. Der Index i entspricht dabei dem jeweils betrachteten Produkt. Der stöchiometrischen Koeffizienten ν_i muss gemäß der zugrunde liegenden Reaktionsgleichung für die jeweilige Komponente berücksichtigt werden:



$$Y_{i,\text{CO}} = \frac{\dot{n}_{i,\text{aus}} - \dot{n}_{i,\text{ein}}}{\dot{n}_{\text{CO},\text{ein}}} \frac{|\nu_{\text{CO}}|}{\nu_i} \quad (4.8)$$

$$Y_{i,C} = \frac{\dot{n}_{i,\text{aus}} - \dot{n}_{i,\text{ein}}}{\dot{n}_{\text{CO},\text{ein}} + \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{ein}}} \frac{|\nu_{\text{CO}}| |\nu_{\text{CO}_2}|}{\nu_i} \quad (4.9)$$

$$S_{i,\text{CO}} = \frac{\dot{n}_{i,\text{aus}} - \dot{n}_{i,\text{ein}}}{\dot{n}_{\text{CO},\text{ein}} - \dot{n}_{\text{CO},\text{aus}}} \frac{|\nu_{\text{CO}}|}{\nu_i} = \frac{Y_{i,\text{CO}}}{X_{\text{CO}}} \quad (4.10)$$

$$S_{i,C} = \frac{\dot{n}_{i,\text{aus}} - \dot{n}_{i,\text{ein}}}{\dot{n}_{\text{CO},\text{ein}} + \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{ein}} - (\dot{n}_{\text{CO},\text{aus}} + \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{aus}})} \frac{|\nu_{\text{CO}}| |\nu_{\text{CO}_2}|}{\nu_i}. \quad (4.11)$$

Unter Berücksichtigung der Stöchiometrie entspricht die Selektivität definitionsgemäß dem Anteil des insgesamt umgesetzten Edukts zum gewünschten Zielprodukt. Mathematisch beschreibt dies das Verhältnis aus Ausbeute zu Umsatz $Y_{i,C}/X_C$. Für nur eine mögliche Reaktion nimmt die Selektivität somit den Wert 1 an und die Ausbeute entspricht dem Umsatz. Bei mehreren Reaktionen entspricht die Summe aller Ausbeuten dem Umsatz. Über diesen Zusammenhang kann die Ausbeute Y_{Rest} für alle in Nebenreaktionen entstandenen Verbindungen nach Gleichung (4.12) berechnet werden:

$$Y_{\text{Rest}} = X - \sum_i Y_i. \quad (4.12)$$

Für den Vergleich mit dem maximal möglichen, thermodynamischen Gleichgewichtsumsatz und Zusammensetzung wird die Unisim Design Suite R390 - R440 der Firma Honeywell benutzt mit einem Gleichgewichtsreaktor und einem Linde-eigenen Stoffdatenpaket. Der Umsatz, die Gleichgewichtskonstante und der Fortschritt werden auf Grundlage des zuvor definierten Gleichungssystems berechnet. Dieses beinhaltet die Methanol-Synthese aus CO, die DME- und WGS-Reaktion.

4.4 Kinetische Modellierung und Modellanwendung

Kinetische Ansätze können nach HESSELBARTH 2006 grob in drei Bereiche untergliedert werden: die intrinsische Kinetik, die Mikro- und die Makrokinetik. Die intrinsische Kinetik beschreibt die einzelnen am aktiven Zentrum ablaufenden Vorgänge, die experimentell nur schwer zugänglich sind. Die Mikrokinetik erfasst die Adsorption, Oberflächenreaktion und Desorption am aktiven Zentrum integral und ist mittels Untersuchungen in einem DKR an zerkleinerten Katalysatorkörnern zugänglich.

Da bei der Reaktormodellierung jedoch Transportvorgänge in und um die Katalysatorpartikel berechnet werden müssen, ist diese Form der Kinetik nur bedingt geeignet. Hier wird ein globaler, makrokinetischer Ansatz, welcher neben der mikrokinetischen Betrachtungen auch die interphasen und intrapartikulären Transportvorgänge beinhaltet bevorzugt. Zur experimentellen Bestimmung kann ebenfalls ein DKR verwendet werden, in welchem der technische Formkörper des Katalysators untersucht wird. Ziel der Arbeit ist ein solcher makrokinetischer Ansatz, der sowohl die MeOH-Reaktion alleine, als auch in Kombination mit der Dehydratisierung in der direkten DME-Synthese bestmöglich abbildet. Für eine einzelne Reaktion setzt sich dieser Ansatz allgemein in Form von Gleichung (4.13) zusammen [BAERNS ET AL. 1999]. Der kinetische Term beinhaltet dabei immer einen Ansatz nach Arrhenius mit Stoßfaktor und Aktivierungsenergie. Der Potentialterm beschreibt den Abstand vom thermodynamischen Gleichgewicht als Triebkraft der Reaktion und der Hemmterm umfasst alle Komponenten, welche die Reaktion beispielsweise durch zu starke Adsorption verlangsamen, da aktive Zentren belegt sind. Der Exponent n spiegelt die Anzahl an aktiven Zentren wider, die an der entsprechenden Reaktion beteiligt sind. Anhand einer Beispielsammlung kinetischer Ansätze von Hougen und Watson die u. a. in YANG & HOUGEN 1950 und BAERNS ET AL. 1999 zusammengefasst sind, können Ansätze für bestimmte Reaktionsformen aufgestellt werden.

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{kinetischer Term} \cdot \text{Potentialterm}}{(\text{Hemmterm})^n} \quad (4.13)$$

Eine direkte Schätzung der kinetischen Parameter Aktivierungsenergie E_A und Stoßfaktor k_0 im Arrheniusansatz nach Gleichung (4.14) des kinetischen Terms kann zu numerischen Problemen führen. Gründe dafür sind u. a. dass diese Gleichung stark nichtlinear ist und die beiden Parameter im linearisierten Term stark korreliert sind

[ZANDER 1999]. Das sich daraus ergebende Konvergenzproblem kann durch die Umparametrisierung mittels Gleichung (4.15) bis (4.17) umgangen werden [WILKINSON ET AL. 2016, ZANDER 1999]. Als nötige Bezugstemperatur T^* für die Transformation bietet sich die Referenztemperatur der Messreihe an, hier $T^* = 250^\circ\text{C}$. Durch die Umparametrisierung wird die Korrelation zwischen der Aktivierungsenergie und dem präexponentiellen Stoßfaktor minimiert und die beiden Variablen befinden sich in gleicher Größenordnung. Dadurch kann die nichtlineare Verzerrung nahezu vollständig beseitigt werden und das Optimierungsproblem ist besser konditioniert:

$$k(T) = k_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} \quad (4.14)$$

$$k^*(T) = e^{k_0^* - E_A^* \left(\frac{T^*}{T} - 1\right)} \quad (4.15)$$

$$k_0^* = \ln(k_0) - E_A^* \quad (4.16)$$

$$E_A^* = \frac{E_A}{RT^*}. \quad (4.17)$$

Der Potentialterm beinhaltet die Gleichgewichtskonstante K_p , die je nach Reaktion in Gleichung (4.18) bis (4.21) definiert ist. Diese ergeben sich aus der Regression an tabellierten Stoffdaten in idealem Gaszustand [PERRY ET AL. 1997, NIST Chemistry WebBook 2015, REID 1987]:

$$\lg(K_{p, \text{MeOH aus CO}}) = -13.2331 + 5949.52/T - 254865/T^2 + 14.4245 \cdot 10^6/T^3 \quad (4.18)$$

$$\lg(K_{p, \text{WGS}}) = -1.47508 + 1407.90/T + 258983/T^2 - 30.3634 \cdot 10^6/T^3 \quad (4.19)$$

$$K_{p, \text{MeOH aus CO}_2} = \frac{K_{p, \text{MeOH aus CO}}}{K_{p, \text{WGS}}} \quad (4.20)$$

$$\lg(K_{p, \text{DME}}) = -0.652026 + 780.903/T + 113461.0/T^2 - 8.6115 \cdot 10^6/T^3. \quad (4.21)$$

Die Anpassung der kinetischen Parameter (Aktivierungsenergie, Stoßfaktor und Hemmkoeffizienten) der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt durch die Minimierung der Fehlerquadratsumme nach Gleichung (4.22). Dies entspricht einer Regression der modellierten ($x_{i,fit}$) an die experimentellen ($x_{i,exp}$) Daten für jede der Hauptkomponenten i am Reaktoraustritt. Der Faktor $1/\sigma_i$ mit der Standardabweichung σ_i der jeweiligen Messwerte x_i kann dabei als Gewichtung angesehen werden [ZANDER 1999]. Da die Standardabweichung in vielen Fällen nicht bekannt ist, muss diese abgeschätzt werden. Die hier verwendete Abschätzung ist an die Messgenauigkeit der Werte angelehnt. Es wird angenommen, dass sich die Standardabweichung eines Messwertes nach Gleichung (4.23)

aus dem Produkt seines Betrages mit der relativen Genauigkeit F_{rel} ergibt. Letztere wird als weitgehend unabhängig vom Messwert angenommen. Um zu vermeiden, dass bei sehr kleinen Messwerten der relative Fehler stark ansteigt und Größenordnungen des Messwertes selbst erreicht, wird der Schwellenwert $x_{i,min}$ berücksichtigt, unterhalb welchem der Messwert folglich nicht mehr signifikant messbar ist. Dadurch werden Messwerte nahe der Nachweisgrenze, die einen besonders hohen Messfehler haben und bei der Minimierung des relativen Fehlers sehr stark eingehen, gesondert behandelt um einer zu starken Gewichtung entgegen zu wirken [ZANDER 1999]. Zum Lösen dieses nichtlinearen Gleichungssystems wird die *lsqnonlin*-Funktion von Matlab R2013b [THE MATHWORKS 2013] verwendet:

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_{i,exp} - x_{i,fit}}{\sigma_i} \right)^2 \rightarrow \min \quad (4.22)$$

$$\sigma_i \approx |x_{i,min}| + F_{rel} |x_i| . \quad (4.23)$$

Bilanzierung Differentialkreislaufreaktor

Die für die Bestimmung von $x_{i,fit}$ nötige Bilanzierung eines Rührkesselreaktors setzt sich im Allgemeinen aus vier Termen zusammen, wie Gleichung (4.24) zeigt: Komponente i im aus- und eintretendem Fluss, die Akkumulation sowie die Produktion oder der Verbrauch der Komponente i . Für den kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor, wie der vorliegende Laborreaktor vom Typ Berty, entfällt der Akkumulationsterm und die Gleichung (4.25) folgt daraus [JESS ET AL. 2009]:

$$V_R \frac{dc_i}{dt} = \dot{V}_{ein} c_{i,ein} - \dot{V}_{aus} c_{i,aus} + \nu_i r_j V_R \quad (4.24)$$

$$0 = \dot{V}_{ein} c_{i,ein} - \dot{V}_{aus} c_{i,aus} + \nu_i r_j V_R . \quad (4.25)$$

Zur Bilanzierung nach Gleichung (4.25) wird für die sieben Hauptkomponenten im System ein Gleichungssystem aufgestellt. Mittels Matlab R2013b [THE MATHWORKS 2013] und der *fsolve*-Funktion (Nichtlinearer Gleichungslöser), ergibt sich ausgehend vom eintretenden Stoffmengenstrom ($\dot{n}_{ein} = \dot{V}_{ein} c_{i,ein}$), den gewählten kinetischen Gleichungen (r_j) und der Matrix ν (Dimension $i \times j$) mit den stöchiometrischen Faktoren der austretende Stoffmengenstrom ($\dot{n}_{aus} = \dot{V}_{aus} c_{i,aus}$) durch Lösen des Gleichungssystems. Eine schematische Skizze aller verwendeter Funktionen und deren Verknüpfungen findet sich in Abbildung A.1 in Anhang A.2.

Bilanzierung Festbettreaktor

Für die in Abschnitt 5.4 vorgestellte Anwendung des entwickelten kinetischen Ansatzes in der Reaktormodellierung wird das von ZANDER ET AL. 2014 beschriebene

2D-Festbettmodell herangezogen. Dieses bildet sowohl die axialen als auch radialen Gradienten des einzelnen Rohres ab, wie es im Technikumsreaktor zum Einsatz kommt. Das Modell ist nach der finite Volumen Methode aufgestellt. Der Festbettreaktor wird axial und radial in konzentrische Kontrollvolumina zerlegt, in welche die Massen-, Wärme- und Impulsbilanzen die den quasi-homogenen Fluss im Festbettreaktor beschreiben, integriert werden. Das Gleichungssystem besteht aus Massen-, Energie- und Impulsbilanzen sowie schließende Funktionen zur Berechnung von Stoff- und Quelltermen sowie von Stoffdaten, Kinetiken und Wärmeübergängen. Für die Modellanwendung müssen die in Tabelle 4.2 zusammengefassten Parameter hinsichtlich Betteigenschaften, Reaktorgeometrie und Wärmeübergang (z. B. Wärmeleitfähigkeit, Partikelgröße, Schüttdichte) bereit gestellt werden. Die kinetischen Gleichungen werden als explizite Funktion der Prozessbedingungen für die Reaktormodellierung bereitgestellt.

Tabelle 4.2: Parameter für das 2D quasi-homogen Festbettreaktormodell

Parameter	Bedeutung	Wert
ρ_{Bett}	Schüttdichte Katalysatorbett	$0.81 - 1.38 \frac{\text{kg}}{\text{l}}$
λ_{Kat}	Ruhe-Wärmeleitfähigkeit Katalysator	$0.5 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$
λ_{Wand}	Wärmeleitfähigkeit Reaktorwand	$15 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$
$\alpha_{\dot{O}l}$	Wärmeübertragungskoeffizient Reaktorwand-Thermoöl	$440 - 547 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}}$
d_P	Durchmesser Katalysatorpartikel	1.6 – 3 mm
m_{Kat}	Eingewogene Katalysatormasse	0.6 – 1.1 kg
ϵ_{Bett}	Leerraumanteil der Schüttung	$0.38 - 0.45 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}$
$d_{au\beta en}$	Reaktoraußendurchmesser	12.4 mm
s	Wandstärke Reaktor	2.6 mm
l	Länge der Katalysatorschüttung	1.4 m

5 Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel stellt die der Arbeit zugrunde liegenden experimentellen Ergebnisse vor. Wie die Arbeitspakete untergliedert es sich in die kinetischen Messungen im Labor, die kinetische Modellierung, die Experimenten im Festbettreaktor im Technikum sowie die Anwendung des kinetischen Modells.

5.1 Kinetische Messungen im Berty-Reaktor

Die Messungen, welche der kinetischen Modellierung zu Grunde liegen, werden in dem in Abschnitt 4.1 beschriebenen Differentialkreislaufreaktor vom Typ Berty durchgeführt. Da die Messdaten möglichst unverfälscht und frei von Gradienten sein sollen, ist es wichtig, den Messungen eine Charakterisierung des Reaktors als CSTR voranzustellen. Ziel ist es, die Annahme des verwendeten Berty-Reaktors als CSTR experimentell zu verifizieren. In den darauf folgenden Abschnitten werden die experimentellen Laborergebnisse aus dem Berty-Reaktor vorgestellt.

5.1.1 Charakterisierung des Differentialkreislaufreaktors

Wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, wird die Charakterisierung mittels Stoßmarkierung (Propan in Helium) bei verschiedenen Turbinendrehzahlen untersucht und die Verweilzeitkurve über die Konzentration des Propantracers am Reaktorausstritt berechnet. Die Charakterisierung wird bei Raumtemperatur durchgeführt. Abbildung 5.1 zeigt das Ergebnis der Verweilzeitverteilungskurve $E(\theta)$ über die dimensionslose Zeit θ . Mit zunehmender Drehzahl verändert sich deren Verlauf merklich. Während bei stillstehender Turbine (0 rpm), ein stark ausgeprägtes Maximum näherungsweise bei $\theta = 1$ liegt, flacht der Auslauf der Kurve mit zunehmender Drehzahl ab und das Maximum verschiebt sich hin zu geringeren Werten von θ , bis bereits bei 4000 rpm ein sprunghafter Anstieg bei ca. $\theta = 0.2$ zu beobachten ist. Aufgrund der Totzeit des Systems und der Analytik wird dieser Wert auch bei höheren Drehzahlen nicht unterschritten. Umgerechnet entspricht $\theta = 0.2$ einer Totzeit von ca. 6 s. Diese liegt noch unterhalb des Wertes einer weiteren Arbeitsgruppe, die bei der Inbetriebnahme des baugleichen Setups eine Totzeit von 18 s ermittelte [WERNER 2007]. Mit dem vorliegenden experimentellen Setup entspricht dies einem Totvolumen von ca. 30 ml und damit einem Bruchteil des freien Gasvolumens. Eine Erhöhung der Drehzahl von 6000 rpm auf 9000 rpm bringt keine weitere Veränderung im Verweilzeitverteilungsverlauf mit sich, die Kurvenverläufe sind deckungsgleich. Auch diese Beobachtung wurde ebenfalls von WERNER 2007 gemacht.

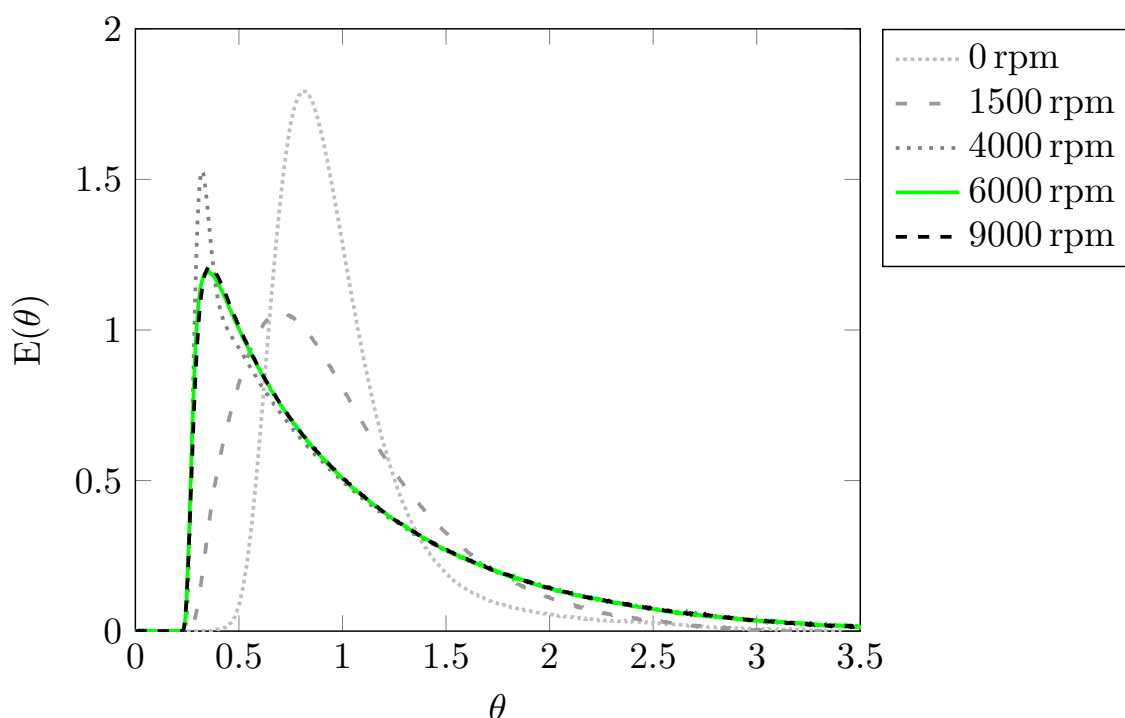


Abbildung 5.1: Verweilzeitverteilung Berty-Reaktor mittels $250 \mu\text{l}$ Propansprungmarkierung in Helium $\dot{V} = 335 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ bei $p = 1 \text{ atm}$ für diverse Drehzahlen; grün: in den Versuchen verwendete Drehzahl

Wie bereits in Abschnitt 4.3 beschrieben und in Abbildung 4.1 gezeigt, steigt der Verlauf der Verweilzeitverteilungskurve eines idealen CSTR (Rührkesselzahl $N = 1$) sprunghaft bis auf maximal $E_{max}(\theta) = 1$ und fällt dann exponentiell bis auf null. Da in Abbildung 5.1 alle experimentell ermittelten Kurven den Wert $E_{max}(\theta) = 1$ überschreiten, ist davon auszugehen, dass das ideale Verhalten eines CSTR bei diesen Betriebsbedingungen (Umgebungsdruck und Raumtemperatur) noch nicht vollständig erreicht ist.

Die bisher geschilderte Charakterisierung gilt für $p = 1 \text{ atm}$ obwohl der Druck bei der Methanol- und der direkten Dimethylether-Synthese mit $p = 30 - 70 \text{ bar}$ deutlich darüber liegen. Wie von HESSELBARTH 2006 beschrieben, hat ein höherer Druck einen positiven Einfluss auf das Kreislaufverhalten des Berty-Reaktors, da dieses durch hohe Gasdichten begünstigt wird. Die Wiederholung der in Abbildung 5.1 vorgestellten Messreihe bei 5 bar zeigt bereits eine deutliche Verbesserung. Abbildung 5.2 belegt, dass bei $p = 5 \text{ bar}$ und 7000 rpm das Verhalten eines idealen CSTR ausreichend gut getroffen wird. Bereits ab 6000 rpm zeigt die Drehzahl keinen Einfluss mehr auf die Verweilzeitverteilung. Um dies bei den katalytischen Versuchen sicher zu stellen, wurde eine einheitliche Drehzahl von 7000 rpm festgelegt.

Der Verlauf des idealen CSTR ergibt sich nach Gleichung (4.1) in Abschnitt 4.1. Für eine verbesserte Vergleichbarkeit mit dem idealen CSTR wird die vorhandene Totzeit von $\theta = 0.2$ in dieser Darstellung nicht berücksichtigt und das Diagramm startet bei $\theta = 0$

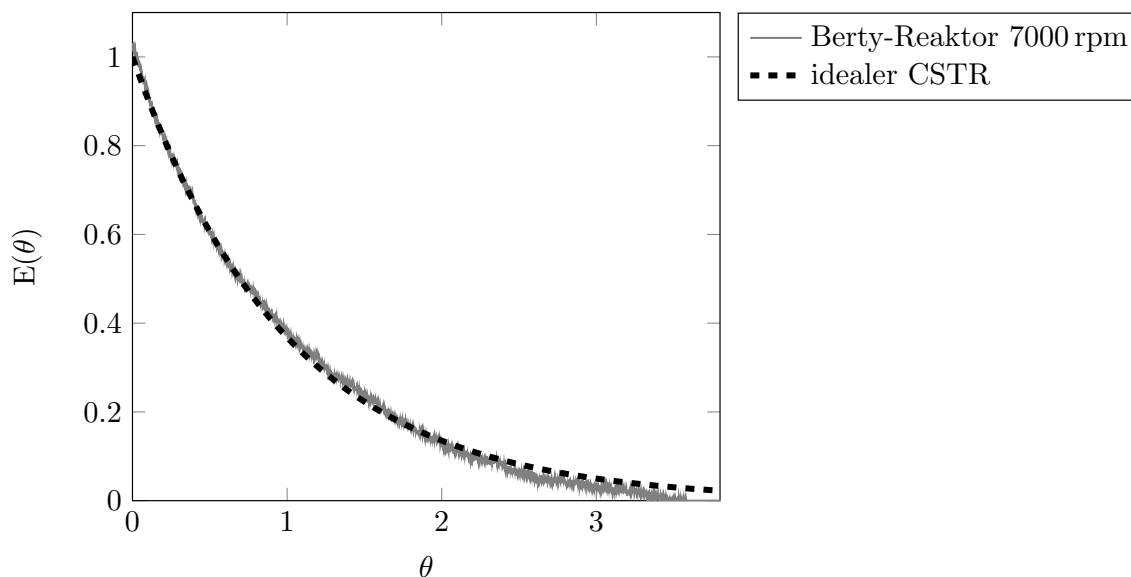


Abbildung 5.2: Verweilzeitverteilung Berty-Reaktor mittels $250 \mu\text{l}$ Propansprungmarkierung in Helium $\dot{V} = 315 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ bei $p = 5 \text{ bar}$ und 7000 rpm im Vergleich zum Verlauf eines idealen CSTR.

mit dem ersten messbaren Wert des sprunghaften Anstiegs der Tracerkonzentration.

Die nach Abschnitt 4.1 berechnete Rührkesselzahl liegt bei diesem Versuchspunkt bei $N = 1.0$. Eine Fehlerbetrachtung, die dem Anhang A.3.1 zu entnehmen ist, zeigt, dass diese geringfügige Abweichung des Verhaltens von dem eines CSTR einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Ergebnisse aus dem Berty-Reaktor hat. Dass die kinetischen Versuche bei noch höherem Druck von mindestens 35 meist sogar 50 bar durchgeführt werden, wirkt sich zusätzlich positiv auf die Verlässlichkeit der Versuche aus. Eine weitere Erhöhung des Drucks für die Charakterisierungsversuche war jedoch aufgrund des verwendeten Messprinzips in Kombination mit der verwendeten Analytik nicht möglich, da bei gleichbleibender Tracermenge die Nachweisgrenze der Analytik unterschritten werden würde. Eine folglich nötige Erhöhung der Tracermenge erschwert jedoch die Durchführbarkeit einer Sprungmarkierung. Da nach HESSELBARTH 2006 eine Druckerhöhung die Idealität des Verhaltens eines CSTR begünstigt, ist davon auszugehen, dass der im Mittel zehnfache Wert des Drucks die Verweilzeitverteilung deutlich positiv beeinflusst. Die Annahme eines CSTR bei einer Drehzahl von 7000 rpm unter Reaktionsbedingungen ist somit gerechtfertigt.

5.1.2 Transportlimitierung der Katalysatorsysteme

Zur Bestimmung einer Transportlimitierung wird die Partikelgröße variiert und die Katalysatorperformance der Partikelgrößen bei verschiedenen Temperaturen miteinander verglichen. Bei konstanter Katalysatormasse wird dies zunächst alleine für den Methanolkatalysator und später für das bifunktionale Katalysatorgemisch untersucht.

Die Messungen mit verschiedenen Korngrößen des Methanolkatalysators (*Split*-Fraktion ist um Faktor 4 bis 6 kleiner als *Pellet*-Fraktion) ohne CO_2 im Feed sind in Abbildung 5.3 links dargestellt. Mit Ausnahme der höchsten untersuchten Temperatur von 273°C liegt der CO -Umsatz der *Split*-Fraktion immer geringfügig über dem der *Pellet*-Fraktion. Der relative Unterschied zwischen den beiden Messreihen ist jedoch konstant. Die Differenz steigt kaum mit der Temperatur, wie es bei Diffusionskontrolle zu erwarten ist. Bei 273°C ist kein signifikant messbarer Unterschied mehr zu erkennen, was jedoch in erster Linie mit der Nähe zum thermodynamischen Gleichgewicht zu erklären ist.

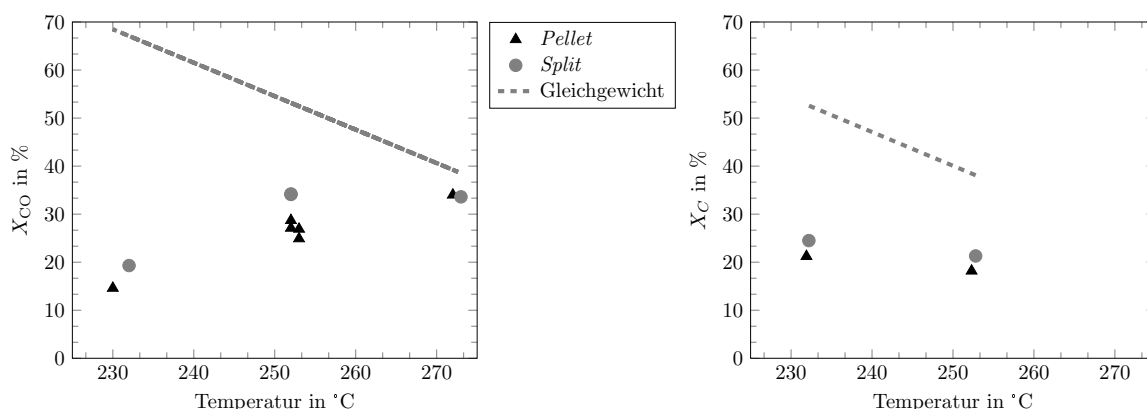


Abbildung 5.3: Porendiffusionsmessung der MeOH-Reaktion im Berty-Reaktor anhand des Kohlenstoffumsatz: *Split*-Fraktion um Faktor 4 bis 6 kleiner als *Pellet*-Fraktion, links: CO_2 -frei, $SN_{ein} = 2.00$, $SN_{aus} = 1.92 - 2.07$, $p = 51$ bar, $GHSV = 3105 \frac{1}{h}$; rechts: $\text{CO}_{2,ein} = 6.0\%_{\text{mol}}$, $SN_{ein} = 1.89$, $SN_{aus} = 1.56 - 1.60$, $p = 49$ bar, $GHSV = 6200 \frac{1}{h}$

Für CO_2 -freies Synthesegas kann die Porendiffusion folglich nicht vollständig ausgeschlossen werden, wird jedoch als vernachlässigbar eingestuft. Darüber hinaus hat dieses Synthesegas für die angestrebte großtechnische Synthese keine Relevanz. Aus dem Prozess der Synthesegasbereitstellung und durch den Recyclestrom wird in Synthesegas großtechnischer Anwendungen immer CO_2 enthalten sein. Darüber hinaus hat CO_2 in geringen Mengen einen positiven Effekt auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wie aus der Literatur bekannt und in Abschnitt 5.1.4 gezeigt. Folglich ist es möglich, dass bei steigender Reaktionsgeschwindigkeit durch Anwesenheit von CO_2 die gleich bleibende Diffusion deutlicher sichtbar wird.

Abbildung 5.3 rechts zeigt die Messungen der Versuche mit $6.0\%_{\text{mol}}$ CO_2 im Feed und stellt den Kohlenstoffumsatz (X_C : Umsatz an CO und CO_2) in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur dar. Bei dieser Versuchsreihe wurde die Katalysatorbelastung erhöht und auf eine Untersuchung bei 270°C verzichtet, um einen größeren Abstand zum thermodynamischen Gleichgewicht sicher zu stellen. Erneut ist ein leichter, vernachlässigbarer Trend einer Diffusion zu erkennen, da der Umsatz der *Split*-Fraktion stets leicht über dem der *Pellet*-Messreihe liegt. Bei beiden Messreihen (*Split* und *Pellet*) liegt die Belastungsdauer (*time on stream TOS*) an den jeweiligen

Messpunkten im gleichen Bereich, mit 112 h bei 250 °C und 134 h bei 230 °C, so dass Katalysatoralterung ausgeschlossen werden kann. Dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht deutlicher mit der Temperatur ansteigt, kann durch den zunehmenden Einfluss des abnehmenden thermodynamischen Gleichgewichtsumsatzes der MeOH-Reaktion erklärt werden, der besonders bei hohen Temperaturen an Einfluss gewinnt. Näheres hierzu wird im folgenden Abschnitt 5.1.3 erläutert.

Für die Untersuchung der Porendiffusion des bifunktionalen Katalysatorgemisches für die direkte DME-Synthese wird ebenfalls die Variation der Temperatur mit zwei verschiedenen Korngrößen verglichen. Es kommt der technische Formkörper *Pellet* sowie eine zerkleinerte und gesiebte *Split*-Fraktion beider Komponenten im Größenbereich zum Einsatz. Die *Split*-Fraktion ist um Faktor 2 bis 4 kleiner als die *Pellet*-Fraktion. Bei den beiden Messreihen wurde die eingefüllte Katalysatormasse konstant gehalten, um bei gleichem Volumenstrom die Aktivität vergleichbar zu halten. Da unterschiedliche Korngrößen zu einem Unterschied in der Schüttdichte der beiden Fraktionen führt, wird nicht die Raumgeschwindigkeit, sondern die Katalysatorbelastung hinsichtlich des Eduktmassenstroms bezogen auf die eingesetzte Katalysatormasse (*weight hourly space velocity WHSV*) konstant gehalten. Bei einem Druck von 51 bar und einer Stöchiometriezahl von 1.79 – 1.85 wurde die Temperatur im Bereich 204 – 276 °C variiert. Das Ergebnis in Form des Kohlenstoffumsatz über die Temperatur bei Versuchen mit $\text{CO}_{2,\text{ein}} = 6.2\%_{\text{mol}}$ ist in Abbildung 5.4 aufgetragen. Auf die Darstellung des Gleichgewichtsumsatzes wird aufgrund des ausreichenden Abstandes von mindestens 50 % verzichtet.

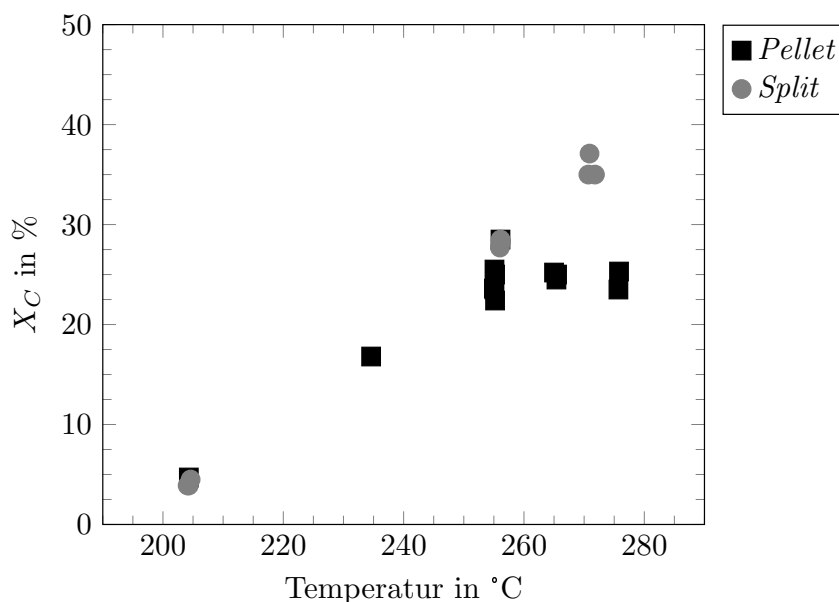


Abbildung 5.4: Temperaturabhängigkeit des mit bifunktionalen Katalysatorgemisches mit unterschiedlicher Korngröße: *Split*-Fraktion um Faktor 2 bis 4 kleiner als *Pellet*-Fraktion, $SN_{\text{ein}} = 1.79 - 1.85$, $\text{CO}_{2,\text{ein}} = 6.2\%_{\text{mol}}$, $SN_{\text{aus}} = 1.79 - 1.91$, $p = 51$ bar, $GHSV_{\text{Pellet}} = 3788 \frac{1}{\text{h}}$, $GHSV_{\text{Split}} = 4950 \frac{1}{\text{h}}$

Es ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender Temperatur der Kohlenstoffumsatz nur noch bei der *Split*-Fraktion zunimmt, nicht aber mit den *Pellets*. Das ist ein Zeichen für Diffusionskontrolle, da die Temperatur in den Diffusionskoeffizient geringer eingeht als in den kinetischen Term der Reaktionsgeschwindigkeit nach Arrhenius mit exponentiellem Temperaturanstieg (siehe Abschnitt 4.4). Folglich wird der exponentielle Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit durch die langsamer ansteigende Diffusion überlagert, was eine geringere Eduktkonzentration an den aktiven Zentren mit sich bringt. Darüber hinaus limitiert das geringe thermodynamische Gleichgewicht des ersten Reaktionsschrittes (MeOH-Reaktion) den möglichen Umsatz wieder stärker, wenn die Folgereaktion nicht mehr schnell genug ist um das gebildete Methanol zu DME zu dehydratisieren.

Während es bei einer einfachen Reaktion ausreichend ist, den Umsatz mit steigender Temperatur zu vergleichen, ist es bei dem DME-Reaktionsnetzwerk mit Folgereaktion und bifunktionalem Katalysatormischung nötig, zusätzlich zu dem Kohlenstoffumsatz, auch die Produktverteilung z. B. in Form der Ausbeuten zu vergleichen. Dadurch kann gezeigt werden, welche der beiden Katalysatorkomponenten der Diffusionslimitierung unterliegt. Diese detaillierte Ansicht anhand der jeweiligen Produktausbeuten ist dem Balkendiagramm in Abbildung 5.5 zu entnehmen. Die Kohlenstoffumsätze der Versuchsreihen sind über den entsprechenden Balken genannt.

Es ist zu erkennen, dass der Unterschied im Kohlenstoffumsatz (Balkenhöhe) zwischen *Split* und *Pellet* zum Teil sehr gering ist und die alleinige Betrachtung dessen nicht eindeutig eine Porendiffusion belegt. Der Vergleich der Ausbeuten von Methanol und DME bei unterschiedlichen Korngrößen zeigt jedoch einen deutlichen Unterschied bei allen vier dargestellten Prozessbedingungen.

Ohne Kohlendioxid am Eintritt kann der CO-Umsatz mit $X_{\text{CO},\text{Split}} = 38.5\%$ und $X_{\text{CO},\text{Pellet}} = 38.1\%$ im Rahmen der Messgenauigkeit als gleich angesehen werden. Die jeweils dazugehörigen DME- und MeOH-Ausbeuten liegen bei $Y_{\text{DME},\text{Split}} = 26.2\%$ zu $Y_{\text{DME},\text{Pellet}} = 22.2\%$ und $Y_{\text{MeOH},\text{Split}} = 1.4\%$ zu $Y_{\text{MeOH},\text{Pellet}} = 6.7\%$. Dies lässt deutlich auf eine Diffusionslimitierung der sauren Komponente schließen, da bei der *Split*-Fraktion mehr Methanol zu DME umgesetzt wird, was sich durch eine höhere DME- und eine geringere MeOH-Ausbeute äußert. Entsprechend ist auch die CO_2 -Ausbeute bei der *Split*-Fraktion mit höherer DME-Ausbeute mit $Y_{\text{CO}_2,\text{Split}} = 10.8\%$ höher als die der *Pellets* mit $Y_{\text{CO}_2,\text{Pellet}} = 9.0\%$, da über die WGS aus dem bei der DME-Reaktion entstehenden Wasser CO_2 gebildet wird. Die Summe der Ausbeuten aller anderen Kohlenstoffkomponenten aus Nebenreaktionen (Y_{Rest} definiert nach Gleichung (4.12)) liegt bei maximal 0.2% und ist vernachlässigbar.

Die Versuchspunkte mit CO_2 am Reaktoreintritt in Abbildung 5.5 verhalten sich ähnlich. Die DME-Ausbeute der *Split*-Fraktion ist immer größer als die der *Pellet*-Fraktion, wohingegen die MeOH-Ausbeute immer geringer ist. Dass mit der Zugabe von CO_2 der Umsatz sinkt, hat den in Abschnitt 4.4 vorgestellten mathematischen Hintergrund der Gleichungen für den CO- sowie den gesamt Kohlenstoffumsatz (X_C). Bei X_{CO} geht auch der zu CO_2 konvertierte Kohlenstoff mit ein, während bei X_C bereits am Eintritt CO_2 vorliegt und nur die Differenz aus $\text{CO}_{2,\text{aus}}$ und $\text{CO}_{2,\text{ein}}$ für den Umsatz relevant

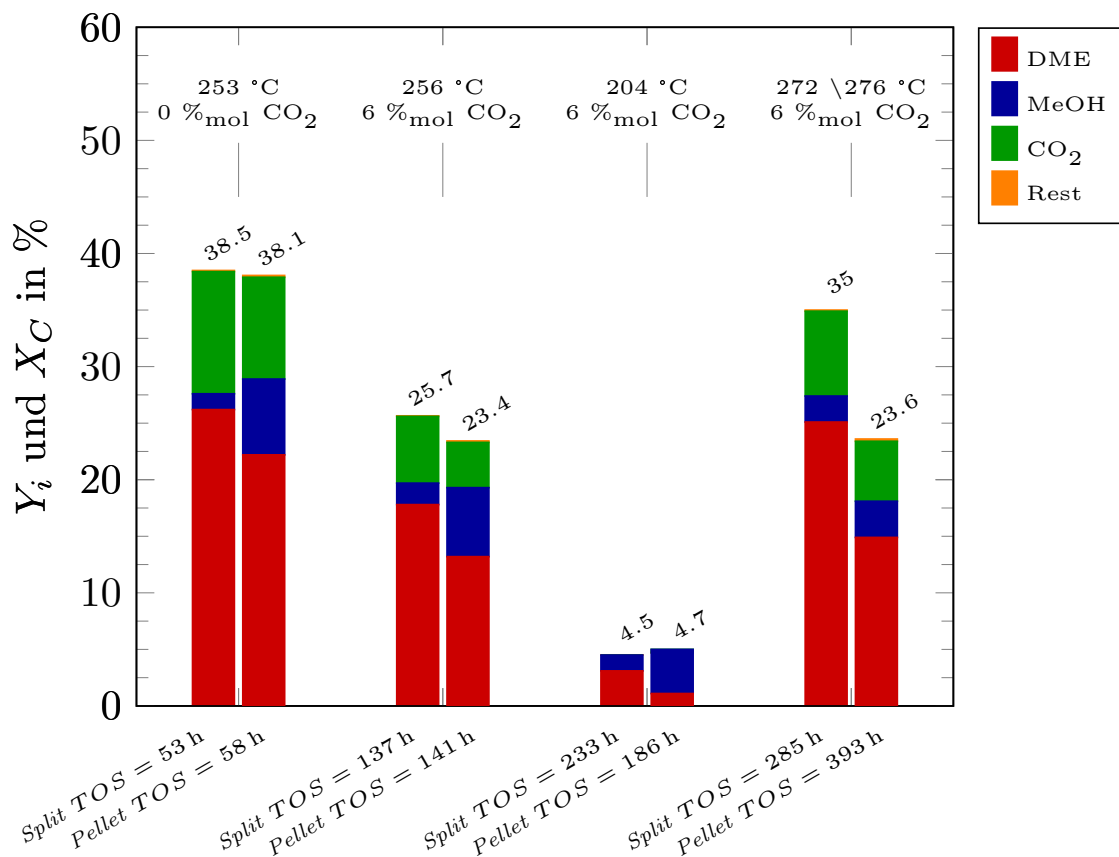


Abbildung 5.5: Porendiffusion mit bifunktionalem Katalysatorgemisch anhand Ausbeuten bei nahezu konstanter Belastungsdauer: *Split*-Fraktion um Faktor 2 bis 4 kleiner als *Pellet*-Fraktion, $SN_{ein} = 1.79 - 1.82$, $SN_{aus} = 1.79 - 1.94$, $p = 51$ bar, $GHSV_{Split} = 5021 \frac{1}{h}$, $GHSV_{Pellet} = 3826 \frac{1}{h}$, Zahlenwert über Balken: Kohlenstoffumsatz in %

ist. X_{CO} ist folglich immer größer als X_C und auch der Gleichgewichtsumsatz sinkt mit Zugabe von CO_2 . Hinsichtlich der Untersuchungen des CO_2 -Gehalts am Eintritt sei auf Abschnitt 5.1.4 verwiesen.

Porendiffusion liegt vor, wenn nicht mehr die chemische Reaktion selbst sondern die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist, da die Moleküle nicht schnell genug an das aktive Zentrum des Katalysators gelangen können. Diese führt zu Limitierungen hinsichtlich Stoff- und Wärmetransport. LEDOUX ET AL. 1989 zeigen, dass Porendiffusionslimitierung bei der Methanol-Synthese der Entstehung großer Wärmeströme entgegenwirken kann und damit einer möglichen Katalysatordeaktivierung oder dem thermischen Durchgehen des Reaktors.

Für die kinetische Modellierung stellt die Kombination der Reaktionsgeschwindigkeit mit einer Porendiffusionslimitierung eine Herausforderung dar, da der exponentielle Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur durch den deutlich geringeren Anstieg des Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur überlagert wird. Häufig sind Apparaturen

für die kinetische Messungen nur für zerkleinerte Proben geeignet, durch welche eine intrinsische Kinetik erhalten wird. Neben der intrinsischen Kinetik kann mit weitaus komplexeren Modellen auch der parallel stattfindende Wärme- und Stofftransport modelliert und somit eine Übertragung der Mikro- auf die Makrokinetik ermöglicht werden wie beispielsweise bei HENKEL 2011. Es wird darin ebenfalls gezeigt, dass für die Berechnung großtechnischer Reaktoren in der Regel eine makrokinetische Beschreibung der Reaktion ausreichend ist. In dem Vergleich unterschiedlicher Diffusionsmodelle von LOMMERTS ET AL. 2000 wird ebenfalls gezeigt, dass ein komplexes Modell wie das Dusty-Gas-Modell keine wesentlichen Verbesserungen gegenüber einem vereinfachten Ansatz mittels Thiele-Modul mit sich bringt.

In der vorliegenden Arbeit soll ein globalkinetisches Modell aufgestellt werden. Um dies trotz der auftretenden Porendiffusion zu ermöglichen, werden für die Entwicklung eines vereinfachten globalen kinetischen Modells ausschließlich Laborexperimente am großtechnischen Katalysatorformkörper zu Grunde gelegt, wodurch die Stofftransportlimitierung indirekt berücksichtigt ist.

5.1.3 Temperaturabhängigkeit

Die Temperatur stellt einen der wesentlichen Parameter dar, da diese exponentiell in die Reaktions- und folglich die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit eingeht. Die Abhängigkeit des gemessenen Kohlenstoffumsatzes (X_C : Umsatz an CO und CO₂) von der Temperatur bei der Methanol-Synthese bei 50 bar und $SN = 1.83 - 1.85$ mit 6.1 %_{mol} CO₂ ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Dass der Umsatz nicht wie zu erwarten mit steigender Temperatur zunimmt kann durch die starke Gleichgewichtslimitierung der Methanolreaktion begründet werden. Der gemessene Umsatz nähert sich bei Versuchen mit CO₂ im Feed und einer Katalysatorbelastung von 3200^{1/h} bereits ab Temperaturen von 250 °C asymptotisch der sinkenden Gerade für den maximal möglichen Gleichgewichtsumsatz.

Möglichkeiten, einen größeren Abstand zum Gleichgewicht zu erreichen, sind zum einen die Temperatur zu senken und zum anderen die Katalysatorbelastung durch einen größeren Volumenstrom oder geringere Katalysatormasse zu erhöhen. Ersteres ist nicht praktikabel, da dadurch außerhalb des relevanten Temperaturbereiches gemessen werden würde. Der auf den Messungen beruhende kinetische Ansatz kann aufgrund des eingeschränkten Gültigkeitsbereiches nicht auf die für die Reaktion relevanten Bereiche extrapoliert werden. Des Weiteren zeigt der Katalysator bei 200 °C kaum Aktivität (siehe Abbildung 5.4), weshalb eine weitere Erniedrigung der Temperatur bei diesem Katalysatorsystem nicht zielführend ist. Eine Verdopplung der Katalysatorbelastung auf 6200^{1/h} wurde bei den Diffusionsmessungen in Abschnitt 5.1.2 und Abbildung 5.3 berücksichtigt, bei welchen nach wie vor eine deutliche Annäherung an das Gleichgewicht zu beobachten ist. Daraus ergibt sich für die alleinige reaktionstechnische Betrachtung der Methanol-Synthese unter den Betriebsbedingungen der direkten DME-Synthese ein Betriebsfenster hinsichtlich der Temperatur von 220 – 260 °C bei einer möglichst hohen

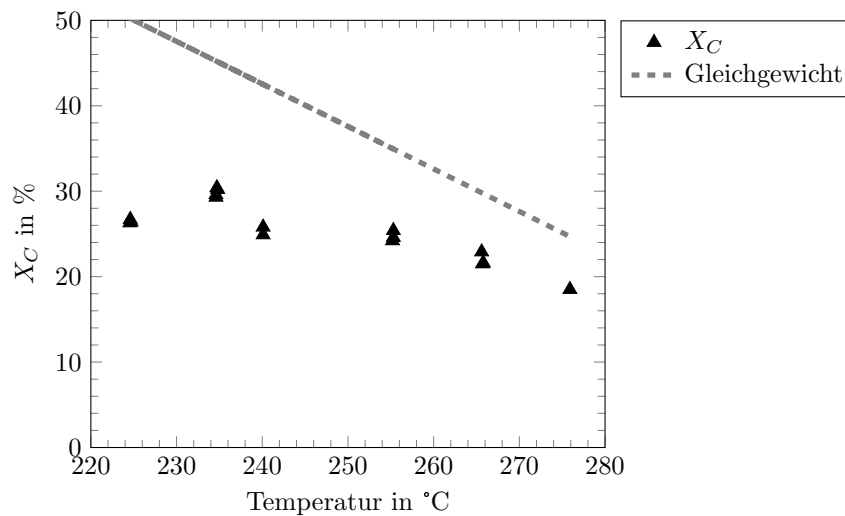


Abbildung 5.6: Temperaturabhängigkeit MeOH-Reaktion im Berty-Reaktor:
 $\text{CO}_{2,\text{ein}} = 6.1\%_{\text{mol}}$, $SN_{\text{ein}} = 1.83 - 1.85$, $SN_{\text{aus}} = 1.71 - 1.83$,
 $p = 50 \text{ bar}$, $GHSV = 3200 \frac{1}{\text{h}}$

Raumgeschwindigkeit. Für eine Auftragung gemäß Arrhenius mit den entsprechenden Kenngrößen k_0 und E_A sei auf Abbildung 5.23 in Abschnitt 5.2.2 verwiesen.

Wie einleitend geschildert, liegt der große Vorteil der direkten DME-Synthese in der Auflösung der Gleichgewichtslimitierung der Methanol-Synthese, da kontinuierlich das Produkt Methanol aus der ersten Reaktionsstufe durch die DME-Folgereaktion abgeführt wird. Dass somit bei der Variation der Temperatur der direkten DME-Synthese das Gleichgewicht erst bei deutlich höheren Temperaturen an Einfluss gewinnt, ist in Abbildung 5.7 gezeigt. Bei einer Belastung von $3800 \frac{1}{\text{h}}$ mit $6.2\%_{\text{mol}} \text{CO}_2$ im Feed wird bei $T = 275 \text{ °C}$ ein Kohlenstoffumsatz von 24% gemessen. Der berechnete Gleichgewichtsumsatz von 49% wird somit nahezu zur Hälfte erreicht. Die Gleichgewichtslimitierung setzt im Vergleich zur Methanol-Synthese somit erst bei deutlich höheren Temperaturen ein.

Auffällig in Abbildung 5.7 ist, dass bei Temperaturen ab ca. 260 °C kaum eine weitere Steigerung des Kohlenstoffumsatzes der direkten DME-Synthese zu beobachten ist. Da der Abstand zum Gleichgewicht ausreichend groß ist, kann eine Limitierung diesbezüglich ausgeschlossen werden. Der Vergleich mit Abbildung 5.4 zeigt, dass die Ursache die in Abschnitt 5.1.2 geschilderte Porendiffusion sein kann. Eine weitere Ursache kann auch ein auftretender Mechanismuswechsel sein, der zwischen $250 - 260 \text{ °C}$ stattfindet, ähnlich der Beobachtungen von WILKINSON ET AL. 2016 mit dem Richtungswechsel der WGS-Reaktion.

Der Vergleich des Kohlenstoffumsatzes der Methanol-Synthese in Abbildung 5.6 mit dem der direkten DME-Synthese in Abbildung 5.7 zeigt, dass im Bereich von $225 - 255 \text{ °C}$ die MeOH-Reaktion höhere Umsätze erreicht. Erklärung hierfür sind die unterschiedlich eingewogenen Mengen des Methanolkatalysators. Die insgesamt eingewogenen Katalysatormassen bei den Experimenten der Methanol- und der direkten DME-Synthese wurde

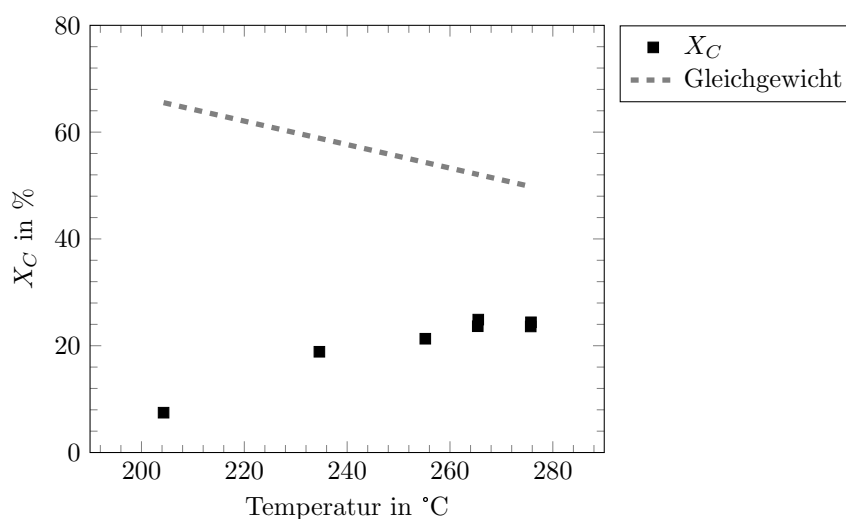


Abbildung 5.7: Temperaturabhängigkeit direkte DME-Reaktion im Berty-Reaktor: $\text{CO}_{2,\text{ein}} = 6.2\%_{\text{mol}}$, $SN_{\text{ein}} = 1.79 - 1.85$, $SN_{\text{aus}} = 1.79 - 1.91$, $p = 50 \text{ bar}$, $GHSV = 3800 \frac{1}{\text{h}}$

bestmöglich konstant gehalten. Bei der direkten DME-Synthese mit dem bifunktionalen Katalysatormischung schließt dies die Masse der sauren Komponente mit ein. Folglich befindet sich bei diesen Versuchen weniger Cu-Katalysator im System als bei der reinen Methanol-Synthese, weshalb die Umsätze der beiden Reaktion quantitativ nicht vergleichbar sind. Dass darüber hinaus die Bildung von DME die MeOH-Bildungsrate negativ beeinflussen kann, zeigt DADGAR ET AL. 2016 experimentell. Als Ursache wird der zunehmende Anteil an Wasser genannt, die durch die Methanol-Dehydratisierung entsteht und die Reaktion hemmt.

Um den Einfluss der Temperatur auf die beiden stattfindenden Hauptreaktionen getrennt bewerten zu können, ist in Abbildung 5.8 links die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit und rechts die Selektivität (inkl. Gleichgewichtswert) von Methanol und DME dargestellt. Während die Bildung von DME kontinuierlich mit der Temperatur ansteigt, durchläuft die MeOH-Bildung ein Maximum im Bereich von 220 – 250 °C. Grund für den bei 235 °C abknickenden Verlauf der MeOH-Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit ist, dass die Methanolreaktion bereits bei geringeren Temperaturen ausreichend schnell ist, während im unteren Bereich von 200 – 240 °C die DME-Reaktion deutlich langsamer verläuft. Bei 235 °C liegen die beiden Selektivitäten (siehe Abbildung 5.8 rechts) mit $S_{\text{DME}} = 42\%$ und $S_{\text{MeOH}} = 45\%$ in gleicher Größenordnung. Aufgrund der DME-Reaktionsgleichung ($2 \text{ MeOH} \leftrightarrow \text{DME} + \text{H}_2\text{O}$) muss hierfür die Bildungsgeschwindigkeit von Methanol mindestens doppelt so groß sein, wie die von DME. Mit $R_{\text{MeOH}} = 11.0 \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ h}}$ zu $R_{\text{DME}} = 4.6 \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ h}}$ wird dies in Abbildung 5.8 links bestätigt. Bei 255 °C sind die Bildungsgeschwindigkeiten mit jeweils $9 \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ h}}$ gleich, was eine doppelt so große Selektivität für DME im Vergleich zu Methanol zur Folge hat.

In der Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit ist die stärkere Temperaturabhängigkeit der DME-Reaktion in Form eines Knicks in der MeOH-Stoffmengenänderung zu

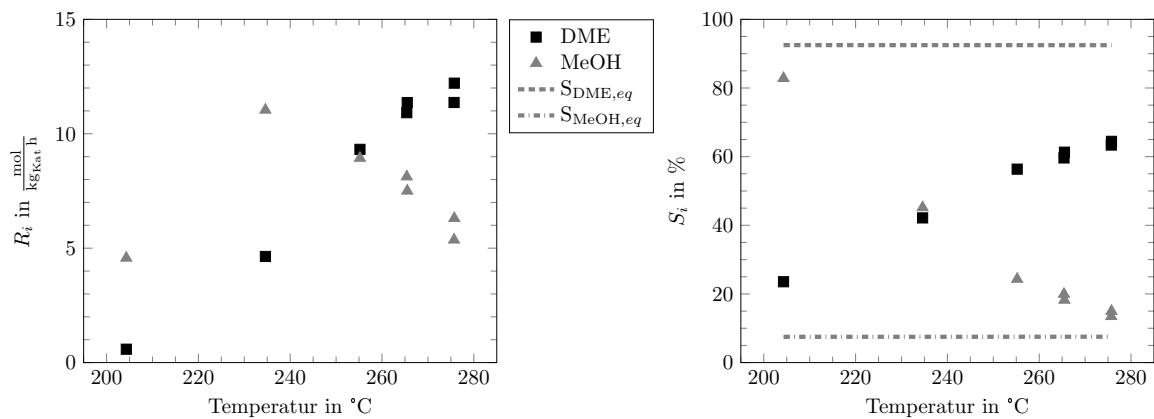


Abbildung 5.8: Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit und Selektivität der direkten DME-Reaktion im Berty-Reaktor: $CO_{2, \text{ein}} = 6.2\%_{\text{mol}}$, $SN_{\text{ein}} = 1.79 - 1.85$, $SN_{\text{aus}} = 1.79 - 1.91$, $p = 50 \text{ bar}$, $GHSV = 3800 \frac{1}{\text{h}}$

erkennen. Dieser liegt in dem Temperaturbereich, bei welchem die Methanolbildung doppelt so groß ist wie die DME-Bildung bzw. die beiden Selektivitäten gleich groß sind, hier 235 °C . Bei geringeren Temperaturen überwiegt die Methanolbildung, während bei höheren Temperaturen zunehmend Methanol zu DME weiterreagiert. Die Selektivitäten laufen mit zunehmender Temperatur asymptotisch an die jeweiligen Gleichgewichtswerte. Dabei nähert sich experimentell die MeOH-Selektivität von oben und die DME-Selektivität von unten an den Gleichgewichtswert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das untersuchte bifunktionale Katalysatorsystem bei den gewählten Betriebsbedingungen eine Temperatur von mind. 250 °C benötigt, um vorwiegend DME zu erzeugen. Eine kinetische Betrachtung der Methanol-Synthese alleine bei vergleichbaren Betriebsbedingungen ist aufgrund der Nähe der Experimente zum thermodynamischen Gleichgewicht nur bei hohen Raumgeschwindigkeiten möglich. Für die Darstellung der Temperaturabhängigkeit in der Arrheniusform mit Angabe der Aktivierungsenergie und des Stoßfaktors sei auf Abschnitt 5.2.2 verwiesen.

5.1.4 Einfluss der Feedgaszusammensetzung

Wie bereits in Abschnitt 3.1 erläutert, wird die Zusammensetzung des Synthesegases durch die Stöchiometriezahl SN beschrieben. Diese beschreibt die Zusammensetzung bestehend aus H_2 , CO_2 und CO . Welchen Einfluss die Stöchiometriezahl und der CO_2 -Gehalt am Eintritt des Reaktors auf die jeweilige Reaktion haben, wird nachfolgend zunächst für die Methanolreaktion und anschließend für die direkte DME-Reaktion beschrieben.

Methanolreaktion - Einfluss der Stöchiometriezahl

Der Einfluss der Feedgaszusammensetzung und folglich der Stöchiometriezahl auf die Methanol-Synthese ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Bei der Variation der Stöchiometriezahl wurde auf einen konstanten CO_2 -Gehalt von $6\%_{\text{mol}}$ am Reaktoreintritt geachtet. Neben dem Umsatz ist auch die berechnete Stöchiometriezahl am Austritt dargestellt, da diese in einem CSTR maßgeblich für die Reaktion und die Katalysatoraktivität ist.

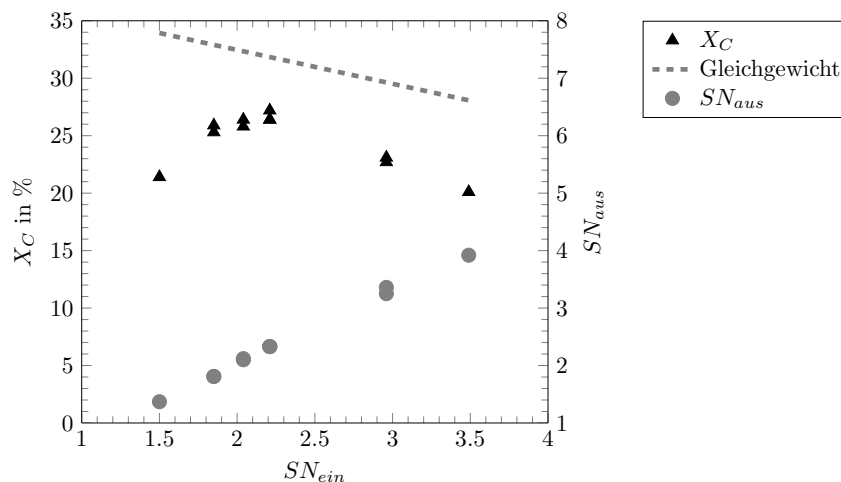


Abbildung 5.9: Kohlenstoffumsatz der Methanolreaktion in Abhängigkeit der Stöchiometriezahl am Reaktoreingang inkl. Stöchiometriezahl am Ausgang: $\text{CO}_{2, \text{ein}} = 6\%_{\text{mol}}$, $p = 50 \text{ bar}$, $T = 255 \text{ }^\circ\text{C}$, $GHSV = 3300 \frac{1}{\text{h}}$, $\text{CO}_{2, \text{aus}} = 5.9 - 7.5\%_{\text{mol}}$

Bis zu einem Wert von $SN_{ein} = 1.85$ ergibt sich am Austritt eine geringere Stöchiometriezahl als am Eintritt, ab $SN_{ein} = 2.04$ dreht sich dieses Verhältnis und die austretende Stöchiometriezahl übersteigt die am Eintritt eingestellte. Dazwischen durchläuft der Umsatz bei $SN_{ein} = 2$, $\text{CO}_{2, \text{ein}} = 6\%_{\text{mol}}$, $p = 50 \text{ bar}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ und $GHSV = 3300 \frac{1}{\text{h}}$ ein Maximum. Der Abstand zum thermodynamischen Gleichgewicht ist in diesem Bereich minimal und nimmt sowohl bei geringeren, als auch bei höheren Stöchiometriezahl wieder zu.

Wie an der Reaktionsgleichung für die Methanol-Synthese zu erkennen, entspricht $SN = 2$ dem optimalen stöchiometrischen Verhältnis der Edukte. Im Rahmen der Messgenauigkeit bestätigt diese Messreihe die zu erwartende Lage mit einem maximalen Umsatz bei $SN \approx 2$. Da die Raumgeschwindigkeit konstant gehalten wurde, heißt das, dass die Reaktion im Bereich dieser Stöchiometriezahl am schnellsten ist.

Wie Abschnitt 3.1.2 und 3.1.3 zeigen, wurde der Einfluss der Synthesegaszusammensetzung in früheren Arbeiten bereits ausführlich untersucht. Dabei geht jedoch keine Arbeitsgruppe explizit auf die Abhängigkeit der Stöchiometriezahl auf die Methanolreaktion ein. Für eine technische Umsetzung der Synthese mit dem Ziel maximaler Ausbeute stellt dies ein Optimum dar, während bei kinetischen Messungen ein größerer

Abstand zum Gleichgewicht erstrebenswert ist, beispielsweise durch Erhöhung der Raumgeschwindigkeit.

Für die Methanolreaktion liegt bei $SN < 2$ ein Wasserstoffdefizit und bei $SN > 2$ ein Wasserstoffüberschuss vor. Ein Defizit ist in zweierlei Hinsicht ungünstig. Zum einen erscheint durch das unterstöchiometrische Verhältnis die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer zu sein, da trotz größerem Abstand zum Gleichgewicht der Umsatz deutlich geringer ist, bei dennoch ausreichend Wasserstoff am Austritt (siehe X_{H_2} in Tabelle 5.1). Zum anderen wird durch den im Umkehrschluss vorhandenen Kohlenstoffüberschuss auch die Deaktivierung des Katalysators begünstigt.

Tabelle 5.1: Austrittszusammensetzung Berty-Reaktor bei der MeOH-Synthese unter Variation der Stöchiometriezahl mit $CO_{2,ein} = 6.1 \text{ \%}_{mol}$, $p = 50 \text{ bar}$, $T = 255 \text{ °C}$, $GHSV = 3300 \frac{1}{h}$

SN_{ein}	1.50	1.85	2.04	2.21	2.96	3.49
SN_{aus}	1.37	1.81	2.11	2.33	3.31	3.92
$CO_{2,aus}$ in \%_{mol}	7.5	7.0	6.8	6.7	6.2	5.9
$p_{C,ein}$ in bar	14.3	12.2	11.1	10.3	7.5	6.1
$\frac{\dot{n}_{CO_{2,aus}}}{\dot{n}_{CO_{2,ein}}}$	1.09	1.07	1.01	0.99	0.95	0.93
X_C in \%	21.4	25.6	26.1	26.7	22.9	20.1
X_{H_2} in \%	23.8	23.9	20.8	20.0	12.8	9.9

Wie bereits in Abschnitt 3.2.2 erläutert, steigt die Tendenz zur Kohlenstoffablagerung mit sinkendem O/C bzw. H/C-Verhältnis [USMAN ET AL. 2015]. Wie SIERRA ET AL. 2011, SIERRA ET AL. 2010a schildern, blockiert Koks die Poren des sauren Katalysators. Dieser bildet durch den Abbau von Methoxygruppen, welche wiederum aus den Oxygenaten Methanol und DME auf Al_2O_3 gebildet werden. Die Koksablagerung wird folglich als proportional zur DME-Ausbeute beschrieben, so dass trotz steigendem H_2/CO -Verhältnis von $2/1$ auf $3/1$ eine Zunahme der Koksablagerung beobachtet werden kann, da die DME Ausbeute in diesem Bereich bis zu einem Maximum bei $H_2/CO = 3/1$ ansteigt. Wasserstoffüberschuss bis zu $H_2/CO = 4/1$ zeigt die zu erwartende Abnahme in der Koksablagerung. Nach SIERRA ET AL. 2011 kann diese Form der Koksabildung durch die Zugabe von Wasser eingeschränkt oder gar verhindert werden, da Wasser die Bildung der Methoxyionen und von Paraffinen inhibiert.

Neben dem in Abbildung 5.9 dargestellten Umsatz und der Stöchiometriezahl am Reaktorausstritt sind weiterführende Ergebnisse dieser Messreihe in Tabelle 5.1 aufgeführt. Daraus geht unter anderem hervor, dass bei konstantem CO_2 -Gehalt von 6.1 \%_{mol} am Eintritt dieser am Austritt von 7.5 \%_{mol} auf 5.9 \%_{mol} mit steigender Stöchiometriezahl abnimmt. Das zeigt, dass bei $SN < 2$ zusätzliches CO_2 gebildet wird und folglich die Stöchiometriezahl abnimmt. Das Verhältnis von aus- zu eintretendem CO_2 -Stoffmengenstrom in Tabelle 5.1 bestätigt dies. Bei $SN \leq 2$ ist das Verhältnis größer eins, bei $SN_{ein} > 2$ kleiner eins. Ab $SN \approx 2$ ist somit am Aus- und Eintritt

ein vergleichbarer CO_2 -Stoffmengenstrom zu beobachten und die Stöchiometriezahl am Austritt beginnt über der eintretenden zu liegen. Ab $SN = 2.21$ ist der Wasserstoffüberschuss ausreichend groß, dass CO_2 brutto verbraucht wird, d.h dass $\dot{n}_{\text{CO}_2,aus}/\dot{n}_{\text{CO}_2,ein} < 1$ ist. Bei geringen Stöchiometriezahlen wird dagegen zusätzlich CO_2 gebildet, so dass das Verhältnis zwischen ein- und austretendem CO_2 -Stoffmengenstrom den Wert 1 übersteigt. Dies entspricht den Berechnungen des thermodynamischen Gleichgewichts in Tabelle 5.2 und lässt sich mit der WGS-Reaktion erklären, die stets das Verhältnis zwischen CO_2 , CO , H_2 und H_2O maßgeblich beeinflusst.

Tabelle 5.2: Thermodynamisches Gleichgewicht der MeOH-Synthese unter Variation der Stöchiometriezahl mit $\text{CO}_{2,ein} = 6.1\%_{\text{mol}}$, $p = 50$ bar, $T = 255\text{ }^\circ\text{C}$, $GHSV = 3300 \frac{1}{\text{h}}$

SN_{ein}	1.50	1.85	2.04	2.21	2.96	3.49
$\text{CO}_{2,aus,eq}$ in %	7.2	6.9	6.7	6.6	6.0	5.7
$X_{C,eq}$ in %	31	33	33	33	30	27

Neben dem Kohlenstoffumsatz wird in Tabelle 5.1 auch der Wasserstoffumsatz dargestellt, welcher mit steigender Stöchiometriezahl abnimmt. Hintergrund ist, dass mit dem steigenden Wasserstoffüberschuss ein abnehmender Kohlenstoffgehalt einher geht, der in Tabelle 5.1 als Kohlenstoffpartialdruck $p_{C,ein}$ aufgeführt ist. Dieser nimmt mit steigender Stöchiometriezahl ab und folglich steht weniger Kohlenstoff für die Methanolbildung zur Verfügung. Der Vergleich von Kohlenstoffpartialdruck, Kohlenstoff- und Wasserstoffumsatz in Tabelle 5.1 zeigt, dass trotz stetig sinkendem Partialdruck und X_{H_2} der Kohlenstoffumsatz ein Maximum durchläuft. Das lässt wiederum auf einen optimalen Bereich von $SN = 2.0 - 2.2$ schließen, in welchem die Reaktionsgeschwindigkeit am schnellsten ist.

Methanolreaktion - Einfluss CO_2

Neben der Stöchiometriezahl ist ein in der Literatur häufig diskutierter und als signifikant eingestufte Parameter der Methanol-Synthese der CO_2 -Gehalt. In Abbildung 5.10 ist dieser Einfluss für ausgewählte Betriebsparameter grafisch dargestellt. Die dazugehörigen Austrittszusammensetzungen sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

In Abbildung 5.10 ist zu erkennen, dass sowohl das berechnete thermodynamische Gleichgewicht als auch der gemessene Kohlenstoffumsatz mit steigendem CO_2 -Gehalt sinken. Beide sinken jedoch unterschiedlich stark, der Abstand verringert sich und die Experimente nähern sich dem Gleichgewicht bei steigenden CO_2 -Gehalt an. Dies kann mit dem Vergleich zwischen Kohlenstoffpartialdruck und Kohlenstoffumsatz nach Tabelle 5.3 bei konstanter Gasgeschwindigkeit bestätigt werden. Versuche ohne CO_2 am Eintritt mit $p_{C,ein} = 16.5$ bar führen zu einem Umsatz von $X_C = 26.9\%$. Durch die Zugabe von $6\%_{\text{mol}}$ CO_2 bei gleichbleibender Stöchiometriezahl sinkt der Kohlenstoffpartialdruck um 21% auf $p_{C,ein} = 13.0$ bar während der Umsatz um lediglich

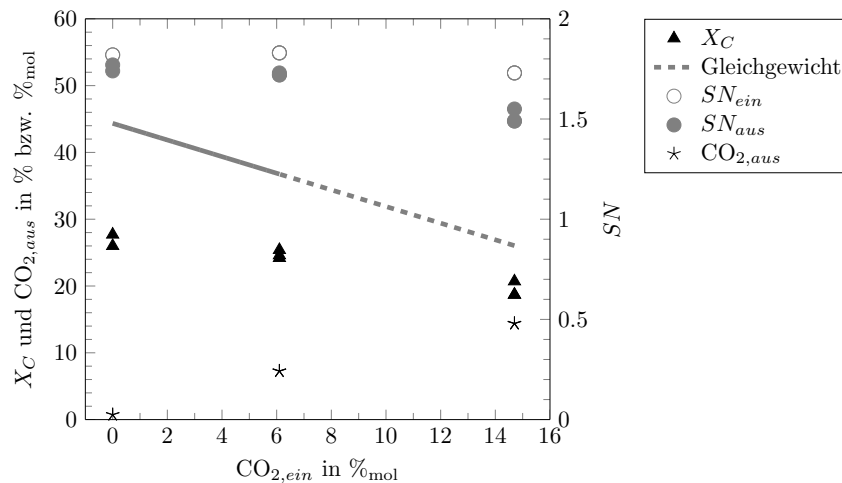


Abbildung 5.10: Umsatz und Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der Methanolreaktion über CO_2 -Gehalt am Reaktoreingang inkl. Stöchiometriezahlen: $p = 51 \text{ bar}$, $T = 252 \text{ }^\circ\text{C}$, $SN_{ein} = 1.73 - 2.00$, $SN_{aus} = 1.49 - 1.87$, $GHSV = 3200 \frac{1}{\text{h}}$

Tabelle 5.3: Austrittszusammensetzung Berty-Reaktor bei der MeOH-Synthese unter Variation des CO_2 -Gehalts bei $p = 51 \text{ bar}$, $T = 252 \text{ }^\circ\text{C}$ und $GHSV = 3200 \frac{1}{\text{h}}$

$\text{CO}_{2,ein}$ in $\%_{\text{mol}}$	0	6.1	14.7
$\text{CO}_{2,aus}$ in $\%_{\text{mol}}$	0.7	7.3	14.4
SN_{ein}	1.82	1.83	1.73
SN_{aus}	1.76	1.72	1.51
$p_{C,ein}$ in bar	16.5	13.0	12.5
$\frac{\dot{n}_{\text{CO}_2,aus}}{\dot{n}_{\text{CO}_2,ein}}$	-	1.04	0.84
X_C	26.9	24.7	19.4

8 $\%_{\text{rel}}$ auf $X_C = 24.7\%$ fällt. Bei den hier gewählten Betriebsbedingungen, insbesondere einer $SN < 2$ ist der oft in der Literatur geschilderte positive Einfluss geringer CO_2 -Anteile ([KLIER ET AL. 1982, LEE ET AL. 1993, ERTL ET AL. 1997], siehe Abschnitt 3.1.2) folglich nicht auf den ersten Blick zu erkennen. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass der in Tabelle 5.3 um 21 $\%_{\text{rel}}$ sinkende Kohlenstoffpartialdruck $p_{C,ein}$ die erwartete Umsatzsteigerung kompensiert. Dass der Umsatz mit sinkendem Druck abnimmt wird im folgenden Abschnitt 5.1.5 beschrieben.

Mit steigendem CO_2 -Gehalt gehen auch die Werte der Stöchiometriezahl zwischen Ein- und Austritt weiter auseinander (SN_{aus} sinkt zunehmend gegenüber SN_{ein}). Dies erschwert die Einstellung einer konstanten Stöchiometriezahl für den gesamten im CSTR untersuchten CO_2 -Bereich, da der Wert am Reaktorausgang der entscheidende ist.

Bei der Wahl einer Stöchiometriezahl von $SN \approx 2$ ist der positive Effekt eines geringen

CO₂-Anteils im Eduktstrom besser zu erkennen, wie in Tabelle 5.4 gezeigt. Bei diesen Betriebsbedingungen liegt trotz eines wiederum geringeren Kohlenstoffpartialdrucks die MeOH-Reaktionsgeschwindigkeit und folglich der Kohlenstoffumsatz bei Versuchen mit CO₂ über dem der Versuche ohne CO₂. Somit kann der bekannte positive Effekt geringer Anteile an CO₂ bestätigt werden, er wird jedoch nur bei Stöchiometriezahlen im Bereich des stöchiometrischen Verhältnisses $SN = 2$ deutlich.

Tabelle 5.4: CO₂-Einfluss bei Methanol-Synthese im Berty-Reaktor bei $p = 51$ bar, $T = 253$ °C und $GHSV = 3200 \frac{1}{h}$

CO _{2, ein}	CO _{2, aus}	SN_{ein}	SN_{aus}	p_C	X_C	r_{MeOH}
0 % _{mol}	1 % _{mol}	2.0	1.8	16 bar	28.9 %	$8.2 \frac{\text{mol}}{\text{h kg}_{\text{Kat}}}$
5.5 % _{mol}	6.6 % _{mol}	1.9	1.6	13 bar	29.3 %	$9.4 \frac{\text{mol}}{\text{h kg}_{\text{Kat}}}$

Dass zu hohe CO₂-Gehalte eher ungünstige Bedingungen darstellen, zeigt bereits die starke Gleichgewichtslimitierung in Abbildung 5.10. Zusätzlich wirkt sich ein hoher CO₂-Gehalt besonders negativ auf die Haltbarkeit des Katalysators aus und sollte insbesondere aus diesen Gründen vermieden werden. Details hierzu werden in Abschnitt 5.1.6 geschildert.

Direkte DME-Reaktion - Einfluss der Stöchiometriezahl

Die Ergebnisse aus der Variation der Stöchiometriezahl bei der direkten DME-Synthese sind in Abbildung 5.11 grafisch dargestellt. Der CO₂-Gehalt am Eintritt liegt im Bereich von 6.5 – 7.5 %_{mol}. Der Kohlenstoffumsatz ist in diesem Bereich im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu konstant und steigt geringfügig von 19 % auf 21 %. Der berechnete Kohlenstoffumsatz im thermodynamischen Gleichgewicht liegt im Bereich von 53 – 58 %, wodurch ein ausreichender Abstand der Experimente sicher gestellt ist (in Abbildung 5.11 nicht dargestellt).

Im gesamten untersuchten Bereich der Stöchiometriezahl der direkten DME-Synthese wird CO₂ gebildet, da $\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{aus}}$ mit 91 – 98 mmol/h stets über $\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{ein}} = 77 – 87$ mmol/h liegt. Folglich liegt in Abbildung 5.11 rechts CO_{2, aus} ebenfalls stets über CO_{2, ein}. Mit steigender Stöchiometriezahl nähern sich die beiden Verläufe leicht an. Im Vergleich zur Methanol-Synthese liegt selbst bei einer $SN = 2.2$ mehr CO₂ am Aus- als am Eintritt vor. Erklärung hierfür ist die bei der direkten DME-Synthese in den Vordergrund rückende WGS, da durch die Methanol-Dehydratisierung mit jedem DME-Molekül ein Wassermolekül entsteht, dass über die WGS zu CO₂ und H₂ reagiert. Die DME-Selektivität verhält sich im untersuchten Bereich der Stöchiometriezahl nahezu konstant und liegt bei ca. 54 %. Gemäß thermodynamischem Gleichgewicht sinkt die DME-Selektivität mit der Stöchiometriezahl leicht von 94 % auf 91 %. Da die Reaktion aber noch weit genug vom Gleichgewicht entfernt ist, zeigt dies noch keine Auswirkung. Dagegen steigt die experimentelle MeOH-Selektivität im Parameterfeld von 27 % auf 35 % an. Das entspricht dem qualitativen Verlauf der Gleichgewichtslimitierung, welche für die

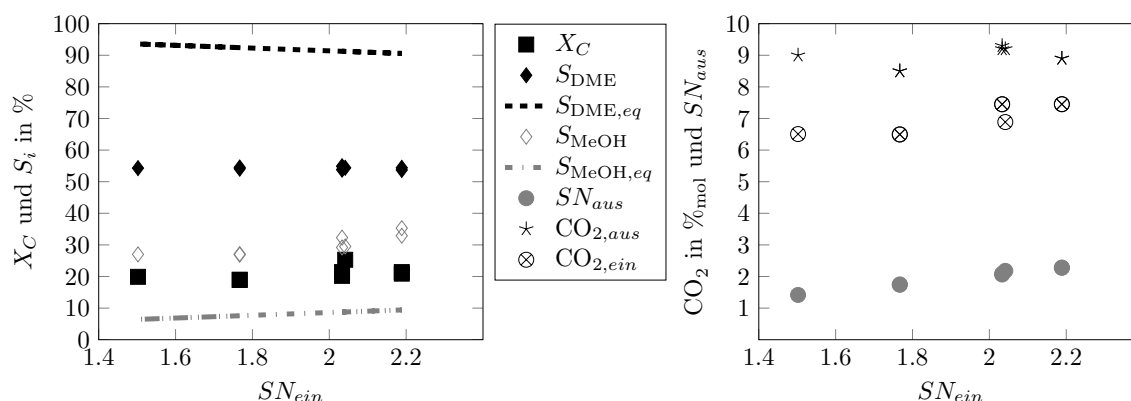


Abbildung 5.11: DME-Reaktion in Abhängigkeit der Stöchiometriezahl am Reaktoreingang bei $p = 50$ bar, $T = 255$ °C,
 $SN_{ein} = 1.50 - 2.19$, $SN_{aus} = 1.42 - 2.28$,
 $CO_{2,ein} = 6.5 - 7.5$ %mol, $CO_{2,aus} = 8.5 - 9.2$ %mol,
 $GHSV = 3750$ $\frac{1}{h}$

MeOH-Selektivität von 7 % auf 9 % ansteigt. Durch die steigende Stöchiometriezahl wird somit zunächst die Methanolreaktion nicht aber die Folgereaktion zu DME begünstigt. Die Ergebnisse der Variation der Stöchiometriezahl bei der direkten DME-Synthese lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- $SN_{ein} < 2$ führt zu geringerer Stöchiometriezahl am Austritt
- $SN_{ein} > 2$ führt zu steigender Stöchiometriezahl am Austritt
- Eine Stöchiometriezahl im Bereich von 1.5 – 2.1 hat keinen Einfluss auf die DME-Selektivität, während die MeOH-Selektivität geringfügig ansteigt.
- Die Gleichgewichtsverläufe der Selektivitäten für DME und Methanol nähern sich für steigende Stöchiometriezahlen leicht an.

Direkte DME-Reaktion - Einfluss CO_2

Der Einfluss des CO_2 -Anteils auf die direkte DME-Synthese bei konstanter Stöchiometriezahl ist nicht direkt am Kohlenstoffumsatz, sondern lediglich an den Selektivitäten zu erkennen, wie Abbildung 5.12 zeigt. Wie bereits erläutert, bildet sich besonders bei der DME-Synthese aus dem Wasser der Methanol-Dehydratisierung über die WGS-Reaktion CO_2 am Reaktoraustritt. Die DME-Ausbeute steigt durch die Zugabe von CO_2 von 13.2 % auf 14.3 % nur geringfügig an, wohingegen sich das Verhältnis zwischen MeOH- und CO_2 -Ausbeute verschiebt. Die MeOH-Ausbeute steigt von 4.4 % auf 7.1 % und zeigt wieder den positiven Einfluss eines geringen Anteils an CO_2 am Reaktoreintritt auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Dass die CO_2 -Ausbeute mit der Zugabe von 6 %mol CO_2 am Reaktoreintritt von 7.1 % auf 4.0 % sinkt, liegt an der Definition gemäß Gleichung (4.9) in Abschnitt 4.3. Für die Ausbeute wird nur das brutto gebildete CO_2 berücksichtigt, d. h. die Differenz

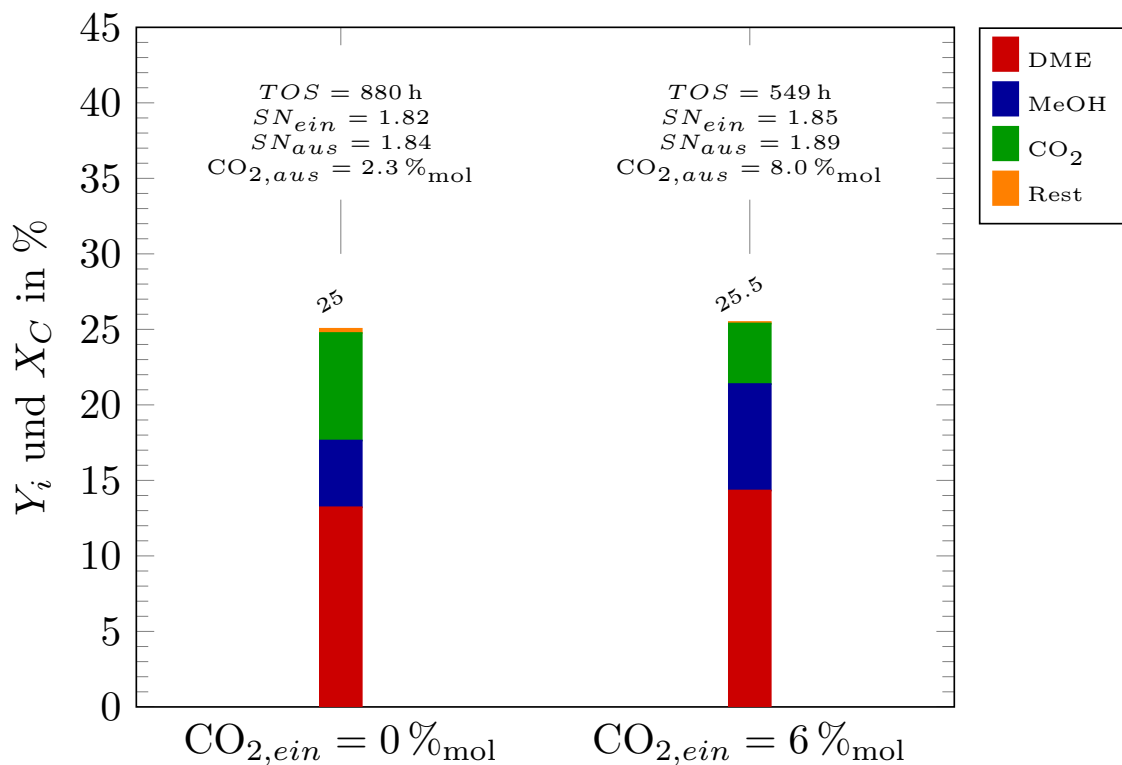


Abbildung 5.12: Einfluss CO₂ am Reaktoreingang auf die DME-Reaktion bei $p = 50$ bar, $T = 255$ °C, $GHSV = 3800 \frac{1}{h}$, Zahlenwert über Balken: Kohlenstoffumsatz in %

zwischen aus- und eintretendem CO₂-Stoffmengenstrom. Wird CO₂ bereits am Eintritt zugegeben, fällt die Differenz und folglich die Ausbeute geringer aus.

Der geschilderte Einfluss des geringen Anteils an CO₂ wirkt sich auch großtechnisch positiv aus. Der Anteil nicht zu DME umgesetzter Komponenten bleibt mit 14 % bzw. 13 % zwar nahezu gleich, jedoch ist ein Anstieg der MeOH-Ausbeute mit einhergehender Verringerung der CO₂-Ausbeute für den angestrebten Recyclebetrieb von Vorteil. Denn je geringer der CO₂-Anteil im Recyclestrom, umso effektiver kann die DME-Ausbeute weiter erhöht werden. Flüssigkeiten wie Methanol zu recyceln ist insbesondere nach der ohnehin vorhandenen Produktaufbereitung leichter zu realisieren, die Abtrennung von CO₂ und DME ist wie bereits in Abschnitt 3.2.2 geschildert mit einem größeren Aufwand verbunden und kann durch die Anwesenheit von Methanol noch erschwert werden [THALLER ET AL. 2013]. Methanol könnte durch die Rückführung direkt weiter zu DME umgesetzt werden, dagegen ist die Rückführung von CO₂ in den Synthesegas-Prozess durch eine notwendige zusätzliche Trennung, Aufbereitung und Verdichtung deutlich komplexer und benötigt darüber hinaus zusätzlichen Wasserstoff, um das zurückgeführte CO₂ umzusetzen.

Die in Abschnitt 3.2.2 genannte Bruttoreaktionsgleichung $3 \text{CO} + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2$ lässt für die direkte DME-Synthese ein stöchiometrisches Optimum bei $SN = 1$ vermuten. Je nach Zusammensetzung des Synthesegases kann DME aber auch nach

$4\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ gebildet werden, was für eine optimale Stöchiometriezahl von $SN = 2$ spricht. Wie bereits in Abschnitt 3.2.2 gezeigt, ist das zur Verfügung stehende Synthesegas für die Wahl des Reaktionsweges entscheidend. Je nach Einsatzstoff der Synthesegas-Erzeugung ist eine Stöchiometriezahl von deutlich über 2 (Erdgas) bzw. eine Stöchiometriezahl von deutlich weniger als 2 (Kohle) möglich. Die resultierende Stöchiometriezahl wird in erster Linie durch das Wasserstoff zu Kohlenstoffverhältnis H/C im Einsatzstoff der Synthesegaserzeugung bestimmt.

Die durchgeführten Experimente zeigen, dass für die direkte DME-Synthese die vorangehende Methanolreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Insbesondere bei $SN < 2$ ist die Methanolreaktion nicht ausreichend schnell und führt zu einer geringen DME-Ausbeute. Folglich ist auch für die direkte DME-Reaktion eine Stöchiometriezahl von $SN \geq 2$ zu empfehlen, bei der sowohl die MeOH- als auch die direkte DME-Reaktion eine maximale Reaktionsrate erreicht. Gleiches gilt für den CO_2 -Gehalt am Reaktoreintritt, dieser sollte bestmöglich auf die Methanolreaktion abgestimmt sein und im Bereich von $5 - 8\%_{\text{mol}}$ liegen.

5.1.5 Variation des Prozessdrucks

Wie nach dem Prinzip von Le Chatelier zu erwarten, führt eine Druckzunahme sowohl beim thermodynamischen Gleichgewicht als auch in den experimentellen Untersuchungen zu einem höheren Kohlenstoffumsatz. In Abbildung 5.13 sind die Ergebnisse für die Methanol- und die direkte DME-Synthese dargestellt. In beiden Fällen folgen die experimentellen Kohlenstoffumsätze dem Gleichgewicht, und es ist mit steigendem Druck eine Erhöhung des Umsatzes zu erkennen. Bei der direkten DME-Synthese verringert sich der Abstand zwischen Experiment und Gleichgewicht etwas und die Reaktionsgeschwindigkeit steigt. Ursache dafür ist, dass mit steigendem Druck mehr Methanol zur Verfügung steht, welches durch die ausreichend schnelle Dehydratisierung zu DME umgesetzt werden kann. Auffällig ist, dass der Umsatz der Methanolversuche im gesamten untersuchten Bereich in gleicher Größenordnung wie bei der direkten DME-Synthese liegt. Der Abstand zum Gleichgewicht bei den Methanolversuchen ist also deutlich geringer.

Erklärung hierfür sind die eingewogenen Katalysatormassen. Die Gesamtmasse ist in beiden Versuchsreihen bestmöglich konstant gehalten für eine vergleichbare Raumeschwindigkeit. Bei der direkten DME-Synthese entspricht dies jedoch der Masse der Mischung aus Kupferkatalysator und Zeolith und nicht dem reinen Methanolkatalysator. Bezogen auf die Masse des eingesetzten Cu-Katalysators, ist die Belastung bei den Versuchen der direkten DME-Synthese durch die deutlich größer (geringere Cu-Katalysatormasse bei konstantem Volumenstrom). Dennoch wird ein vergleichbarer Kohlenstoffumsatz erreicht, was belegt, dass durch die katalysierte MeOH-Dehydratisierung die MeOH-Bildung beschleunigt wird.

Für die direkte DME-Synthese stellt Tabelle 5.5 die experimentell ermittelten Ausbeuten an Produkt DME und Zwischenprodukt MeOH in Abhängigkeit vom Prozessdruck dem

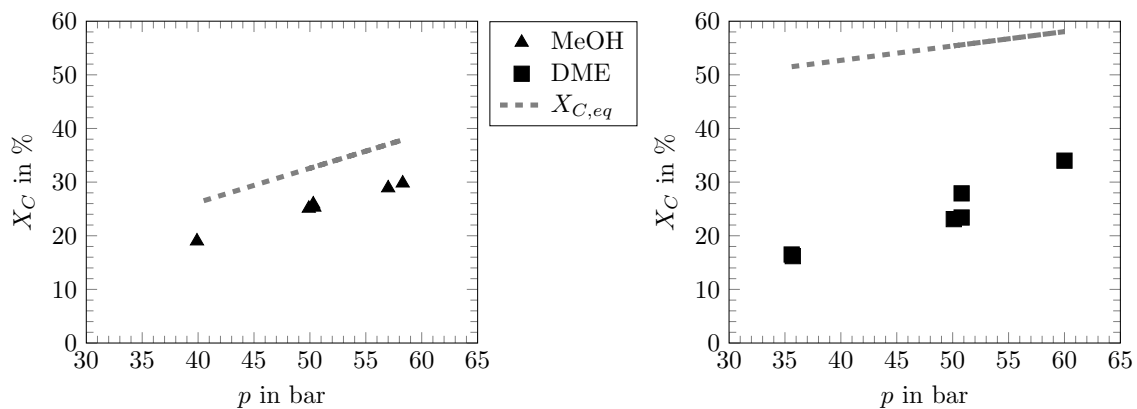


Abbildung 5.13: Einfluss des Prozessdrucks bei der MeOH-Reaktion (links) und der DME-Reaktion (rechts) bei $T = 255\text{ °C}$, $\text{CO}_{2,\text{ein}} = 6\text{ \%mol}$, $SN_{\text{ein}} = 1.85$, $GHSV_{\text{MeOH}} = 3214\frac{1}{\text{h}}$, $GHSV_{\text{DME}} = 3763\frac{1}{\text{h}}$

thermodynamischen Gleichgewicht gegenüber. Für alle vier Werte ist eine Korrelation mit dem Prozessdruck zu erkennen. Ein Unterschied ist jedoch im relativen Anstieg der Ausbeuten zu erkennen. Zwischen 36 bar und 60 bar steigt Y_{MeOH} von 4 % auf 9 %, das entspricht einem Zuwachs von 125 %_{rel} während Y_{DME} von 11 % auf 15 % und somit um 36 %_{rel} steigt. Bereits der Vergleich der maximalen Ausbeuten im Gleichgewicht zeigt, dass die MeOH-Ausbeute $Y_{\text{MeOH},\text{eq}}$ mit einem Anstieg von 3 % auf 5 % und damit um 67 %_{rel} eine stärkere Druckabhängigkeit aufweist, als die DME-Ausbeute mit einem Anstieg von 48 % auf 53 % und damit um 10 %_{rel}.

Tabelle 5.5: Einfluss des Prozessdrucks auf die direkte DME-Synthese im Berty-Reaktor bei $T = 255\text{ °C}$, $\text{CO}_{2,\text{ein}} = 6\text{ \%mol}$, $SN_{\text{ein}} = 1.85$, $GHSV = 3763\frac{1}{\text{h}}$

p in bar	Y_{DME} in %	$Y_{\text{DME},\text{eq}}$ in %	Y_{MeOH} in %	$Y_{\text{MeOH},\text{eq}}$ in %
36	11	48	4	3
50	14	52	7	4
60	15	53	9	5

Ein höherer Prozessdruck ist demnach zwar auch gut für die Ausbeute von DME, die Methanolausbeute steigt jedoch im gleichen Zug um ein vielfaches, was im Gesamtprozess letztendlich zu größeren Recycleströmen führen kann, um das Methanol umzusetzen. Darüber hinaus ist ganz Allgemein eine Erhöhung des Prozessdrucks ökonomisch und technisch limitiert. Die Versuche zeigen, dass ein Druckbereich von 50 – 60 bar für die direkte DME-Synthese zu empfehlen ist. Da die DME-Reaktion bei den Experimenten noch nicht im Gleichgewicht ist, kann mehr Zwischenprodukt (hier: Methanol) vorliegen als theoretisch im Gleichgewicht möglich, was dazu führt, dass die experimentelle Ausbeute von Methanol bei der direkten DME-Synthese den Wert des Gleichgewichts übersteigt, wie in Tabelle 5.5 dargestellt.

5.1.6 Einfahrverhalten und Langzeitexperimente

Technische Katalysatoren unterliegen oft einem Einfahrverhalten und/oder einer Alterung. Um auszuschließen, dass die für die Modellentwicklung aus dem Berty-Reaktor gewonnen kinetischen Daten von Einfahr- oder Alterungsprozessen des Katalysators beeinflusst sind, wurden ausgewählte Betriebsparameter zu verschiedenen Belastungsdauern (*time on stream TOS*) regelmäßig wiederholt. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass besonders für Langzeitexperimente ein Rohrreaktor einem Berty-Reaktor vorzuziehen ist. Durch gezielte Wiederholung eines ausgewählten Referenzpunktes können erste Informationen über Einfahr- und Alterungsprozesse ermittelt werden. Ebenso können für die Katalysatoraktivität ungünstige Betriebsbedingungen identifiziert werden.

Einfahrverhalten

Wie in Abbildung 5.14 gezeigt, kann für den Methanolkatalysator Einfahrverhalten in den ersten Stunden beobachtet werden, da sowohl der Kohlenstoffumsatz als auch die MeOH-Ausbeute zwischen 10 h und 80 h deutlich sinken. Folglich wurde allen Versuchen eine einheitliche Einfahrdauer mit identischem Synthesegas vorangestellt.

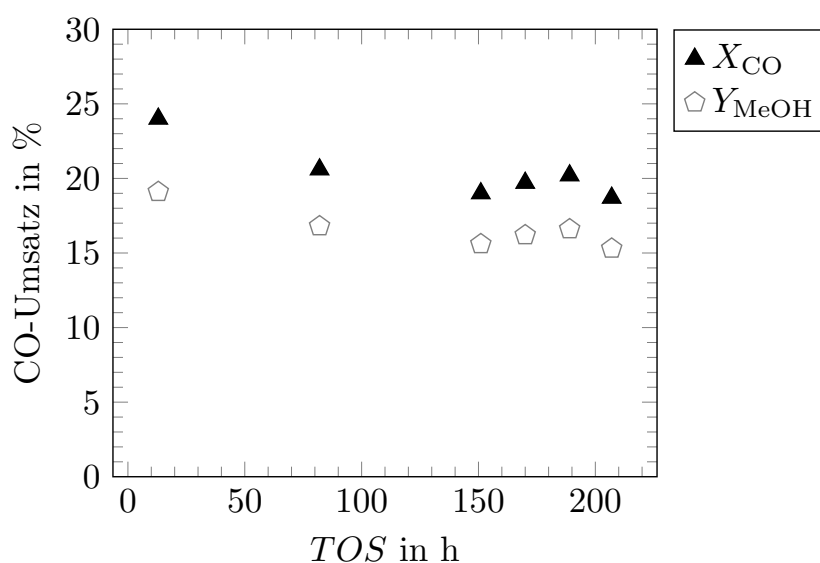


Abbildung 5.14: Einfahrverhalten MeOH-Katalysator bei $T = 255\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 49\text{ bar}$,
 $CO_{2,ein} = 0\text{ \%}_{mol}$, $SN_{ein} = 1.82$, $GHSV = 4587\text{ } \frac{1}{h}$

Langzeitstabilität

Die Langzeitstabilität des Methanolkatalysators kann anhand der in Abbildung 5.15 gezeigten Versuchspunkte für eine Katalysatorcharge für mindestens 1400 h gezeigt werden. Sowohl der Kohlenstoffumsatz als auch die MeOH-Selektivität bleiben in diesem Zeitraum konstant bei ca. 25 % bzw. 91 %. Lediglich der letzte Messpunkt

($TOS \approx 1500$ h) zeigt mit 87 % eine etwas geringere MeOH-Selektivität bei gleichbleibendem Umsatz. Auch alle dazwischen liegenden Messpunkte fanden unter moderaten nicht zu Deaktivierung führende Betriebsbedingungen statt (Temperaturen kleiner 290 °C, $CO_2 < 8$ %_{mol}).

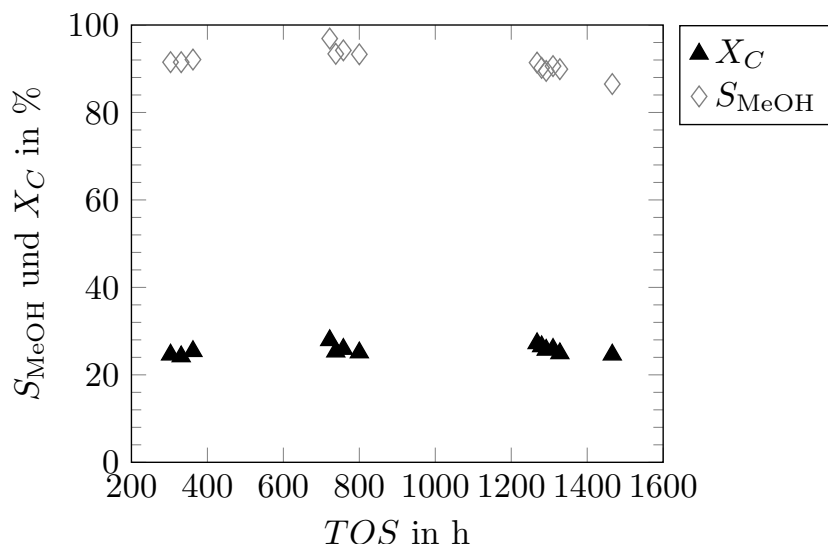


Abbildung 5.15: Langzeitstabilität des Methanolkatalysators bei $T = 255$ °C, $p = 50$ bar, $CO_{2, \text{ein}} = 6.1$ %_{mol}, $CO_{2, \text{aus}} = 7.0 - 7.4$ %_{mol}, $SN_{\text{ein}} = 1.83 - 1.85$, $SN_{\text{aus}} = 1.72 - 1.84$, $GHSV = 3200$ $\frac{1}{h}$

Wie bereits in Abschnitt 5.1.4 erwähnt, führt ein zu hoher Anteil an CO_2 im Eduktgas zu Katalysatordeaktivierung. Zur Untersuchung wurde die in Tabelle 5.6 skizzierte Versuchsreihe durchgeführt: steigender CO_2 -Gehalt bei konstantem Druck, Temperatur und Raumgeschwindigkeit ($p = 51$ bar, $T = 252$ °C und $GHSV = 3213$ $\frac{1}{h}$). Das Ergebnis zeigt Abbildung 5.16. In den ersten 75 h TOS wurde der Katalysator bei CO_2 -freiem Synthesegas und einer Stöchiometriezahl von $SN_{\text{ein}} = 2.0$ eingefahren. Anschließend wurde bis $TOS = 240$ h ein Synthesegas mit $CO_{2, \text{ein}} = 6$ %_{mol} und $SN_{\text{ein}} = 1.9$ gewählt. Bei $TOS = 241 - 315$ h wurde erneut der Startpunkt ohne CO_2 angefahren, bevor bei $TOS = 315 - 460$ h ein Synthesegas mit $CO_{2, \text{ein}} = 15$ %_{mol} und $SN_{\text{ein}} = 1.7$ gewählt wurde. In einem TOS -Bereich, der weit außerhalb des Einfahrverhaltens liegt, wurde der Katalysator somit für mehr als 100 h 15 %_{mol} CO_2 ausgesetzt.

Tabelle 5.6: Chronologie der Versuchsreihe zur Deaktivierung der Methanol-Synthese bei hohem CO_2 -Gehalt bei $T = 252$ °C, $p = 51$ bar, $SN_{\text{ein}} = 1.73 - 2.00$, $GHSV = 3213$ $\frac{1}{h}$

TOS in h	0 – 75	76 – 240	241 – 315	316 – 460
$x_{CO_2, \text{ein}}$	0	0.06	0	0.15
SN_{ein}	2.0	1.9	2.0	1.7

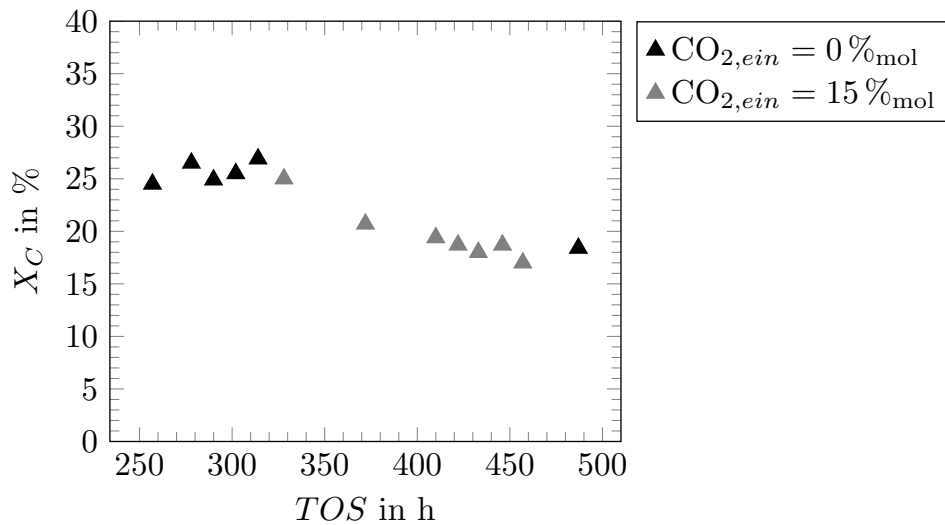


Abbildung 5.16: Deaktivierung des MeOH-Katalysators durch CO_2 bei $T = 252 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 51 \text{ bar}$, $SN_{\text{ein}} = 1.73 - 2.00$, $GHSV = 3213 \frac{1}{\text{h}}$

Den Vergleich mit dem CO_2 -freien Messpunkt vor- und nachher zeigt Abbildung 5.16. Während der CO_2 -freie Versuchspunkt für mehrere Stunden reproduzierbar um $X_C = 26 \text{ \%}$ schwankt, sinkt dieser kontinuierlich von 25 \% auf 17 \% wenn 15 \%mol CO_2 dosiert werden. Eine Wiederholung des zuvor gut reproduzierbaren Betriebspunktes liefert nun nur noch 18 \% Umsatz. Demnach sollten CO_2 -Konzentrationen im zweistelligen Bereich vermieden werden, um einer Katalysatoralterung vorzubeugen.

Wie bereits in Abschnitt 3.1 beschrieben, ist ein geringes Verhältnis von CO_2/CO erstrebenswert, da zu viel CO_2 im Synthesegas zu einer ungünstigen Gleichgewichtslage, hoher Wasserkonzentration, geringer Reaktionsrate und verstärkter Deaktivierung des Katalysators führt. HANSEN & HØJLUND NIELSEN 2008 erklären dies mit dem zunehmenden Wassergehalt, welcher zum Versagen der stabilisierenden Eigenschaften des Al_2O_3 -Trägers und folglich zur Deaktivierung durch Sintern führt. Auch HENKEL 2011 konnte eine mit dem CO_2 -Gehalt zunehmende Deaktivierung beobachten.

Auch für das bifunktionale Katalysatorsystem der direkten DME-Synthese kann für mindestens 550 h die Stabilität bestätigt werden, wie Abbildung 5.17 zeigt. Der Kohlenstoffumsatz schwankt geringfügig im Bereich von $23 - 26 \text{ \%}$ bei nahezu konstanter DME-Ausbeute von rund 14 \% und MeOH-Ausbeute von rund 6 \% .

Zusammenfassend kann durch die Wahl optimaler Betriebsbedingungen für den Katalysator ($T < 290 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2, \text{ein} < 8 \text{ \%mol}$, $SN \approx 2$) von einer Langzeitstabilität beider Katalysatorkomponenten ausgegangen werden. Für den Methanolkatalysator ist jedoch eine Einfahrdauer von mind. 50 h einzuhalten, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

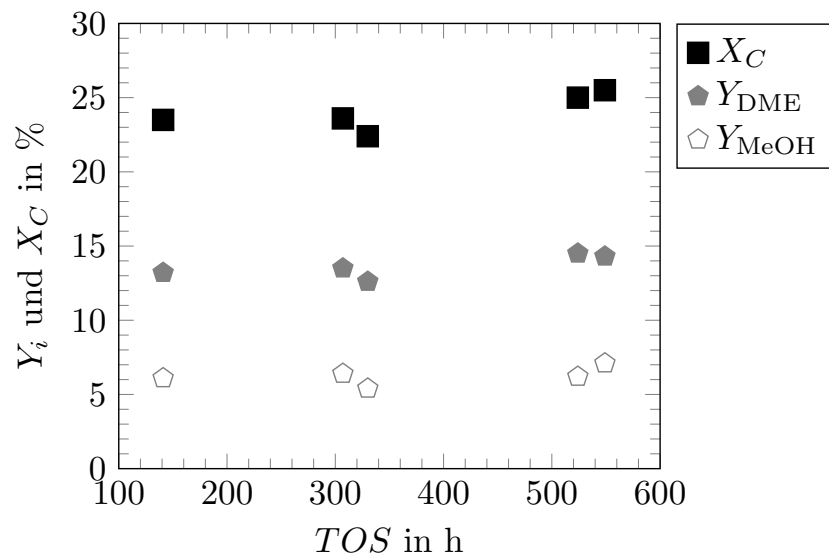


Abbildung 5.17: Langzeitstabilität des DME-Katalysators bei $T = 255\text{ °C}$,
 $p = 50\text{ bar}$, $\text{CO}_{2,\text{ein}} = 6.2\text{ \%}_{\text{mol}}$, $\text{CO}_{2,\text{aus}} = 8.0 - 8.6\text{ \%}_{\text{mol}}$,
 $SN_{\text{ein}} = 1.77 - 1.85$, $SN_{\text{aus}} = 1.74 - 1.97$, $GHSV = 3763\text{ h}^{-1}$

5.2 Global-kinetische Modellierung

Ziel ist es, einen möglichst einfachen global-kinetischen Kombinationsansatz aufzustellen, welcher sowohl die Versuche der Methanol- als auch die der direkten DME-Synthese abbildet. Nach einem Abgleich mit bereits vorgestellter Literaturkinetik erfolgt die Untersuchung weiterer vereinfachter Ansätze. Das Vorgehen, die Einflussfaktoren und das bestehende Verbesserungspotential wird im Folgenden dargestellt.

5.2.1 Abgleich der Experimente mit Literaturkinetik

Viele kinetische Ansätze der direkten Dimethylether-Synthese beruhen wie in Abschnitt 3.2.5 dargestellt auf der Verknüpfung bekannter Kinetikmodelle der Methanol-Synthese mit Ansätzen für die Methanol-Dehydratisierung zu DME. Deshalb sollen zunächst die in Abschnitt 3.1.3 und Abschnitt 3.2.5 vorgestellten kinetischen Ansätze aus der Literatur mit den in Abschnitt 5.1 vorgestellten Experimenten im Berty-Laborreaktor abgeglichen werden. Jeder Ansatz findet unverändert in einem idealisierten CSTR-Reaktormodell bei den experimentell gewählten Betriebsparameter im Berty-Reaktor Anwendung.

Methanol-Synthese

Drei der in Abschnitt 3.1.3 vorgestellten kinetischen Modelle der Methanolreaktion werden zunächst mit den reinen MeOH-Experimenten abgeglichen [GRAAF ET AL. 1990, STRUIS & STUCKI 2001 und HENKEL 2011]. Abbildung 5.18 zeigt den Vergleich

der experimentell gemessenen Stoffmengenströme am CSTR-Austritt gegenüber den berechneten Werten als Streu- oder Paritätsdiagramm.

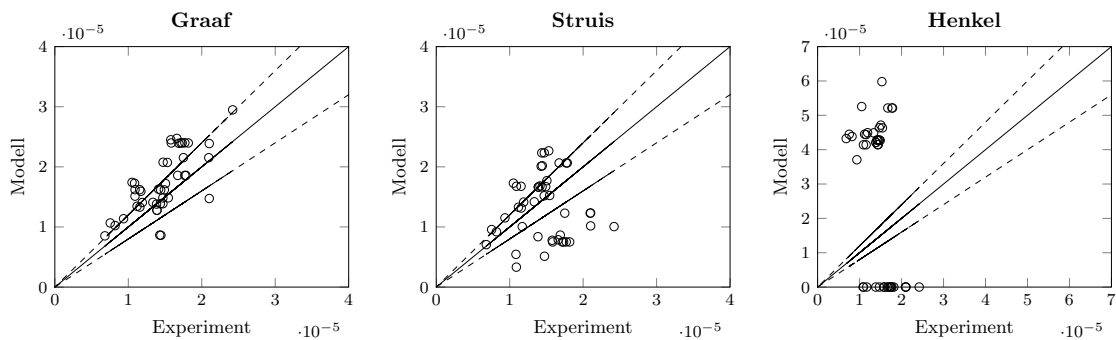


Abbildung 5.18: Paritätsdiagramm des MeOH-Stoffmengenstroms in mol/s der reinen Methanolversuche im Berty-Reaktor im Vergleich zu berechneten Ergebnissen gemäß Ansätzen aus der Literatur nach GRAAF ET AL. 1990, STRUIS & STUCKI 2001 und HENKEL 2011 (gestrichelte Linie: $\pm 20\%$ Abweichung)

Die größte Abweichung zeigt der Ansatz nach HENKEL 2011 rechts in der Abbildung 5.18. Die Ursache dafür ist, dass dieser Ansatz nur die Methanolbildung aus CO_2 und nicht aus CO berücksichtigt. Somit werden im Modell die trockenen, CO_2 -freien Eduktströme nicht umgesetzt und ergeben im Diagramm die auf der Abszisse befindlichen Punkte. Im Gegensatz dazu werden alle Versuchspunkte mit CO_2 im Edukt deutlich überschätzt. Der kinetische Ansatz unterstellt dem Katalysator eine zu hohe Aktivität, weshalb diese Punkte einheitlich deutlich über der Diagonale liegen. Auch die Zugabe einer geringen fiktiven Wassermenge zum CO_2 -freien Edukt im Modell, zur Simulation möglicher Feuchtigkeit im System, reicht nicht aus, um über die WGS ausreichend CO zu CO_2 und folglich zu Methanol umzusetzen. Selbst bei der theoretischen Zugabe von $0.1\%_{\text{mol}}$ H_2O wird nach diesem Modell zwar auch Methanol bei CO_2 -freiem Edukt gebildet, jedoch deutlich weniger als experimentell gemessen wird, wohingegen die Experimente mit CO_2 nach wie vor in gleicher Größenordnung die experimentellen Messungen übertreffen (H_2O -Zugabe nicht dargestellt).

Auch der häufig zitierte kinetische Ansatz von BUSSCHE & FROMENT 1996, der nur die MeOH-Bildung aus CO_2 berücksichtigt, kann aus oben genannten Gründen die experimentellen Daten nicht abbilden, weshalb auf dessen zusätzliche Darstellung verzichtet wird. Folglich bilden kinetische Ansätze, die nur auf der CO_2 -Methanolreaktion beruhen, das Reaktionsverhalten des vorliegenden Katalysator nicht vollständig ab, da bei CO_2 -freiem Edukt kein MeOH gebildet wird und Versuche mit CO_2 überschätzt werden. Auch der Verzicht auf die Versuche ohne CO_2 ist somit nicht ausreichend. Für weitere Betrachtungen werden diese Ansätze deshalb nicht berücksichtigt.

Die Kinetik nach GRAAF ET AL. 1990 und STRUIS & STUCKI 2001 unterscheiden sich von den oben genannten, da insgesamt drei Reaktionen berücksichtigt sind: die Bildung von Methanol aus CO , aus CO_2 sowie die WGS. Das Paritätsdiagramm dieser Ansätze ist ebenfalls in Abbildung 5.18 dargestellt. Im Gegensatz zur Kinetik nach HENKEL

2011 findet bei der Berechnung gemäß GRAAF ET AL. 1990 bei jedem Versuchspunkt die Methanolreaktion statt. Das Paritätsdiagramm zeigt jedoch für dieses Modell eine systematische Abweichung hin zu leicht erhöhten MeOH-Stoffmengenströmen. Das Modell nach STRUIS & STUCKI 2001 beruht auf dem gleichen Ansatz wie der von GRAAF ET AL. 1990, jedoch mit neu angepassten kinetischen Parametern. Mit diesen ist zwar der Streubereich größer, aber es ist keine systematische Abweichung mehr zu erkennen. Folglich bilden auch diese Modelle die Experimenten nicht zufriedenstellend ab.

Direkte DME-Synthese

Wie bereits in Abschnitt 3.2.5 gezeigt, beruhen die kinetischen Ansätze der direkten DME-Synthese häufig auf Kombination von bekannten MeOH- und Dehydratisierungsansätzen. Um die Eignung des vielversprechendsten Ansatzes der MeOH-Synthese nach GRAAF ET AL. 1990 (Gleichung (3.8) bis (3.10)) für die direkte DME-Synthese zu testen, wird dieser mit Gleichung (5.1) zunächst um einen einfachen hyperbolischen Ansatz der Dehydratisierung ohne Hemmterm ergänzt. Darin entsprechen $k_{0,DME}^*$ und $E_{A,DME}^*$ mit $T^* = 250^\circ\text{C}$ reparametrisiert einem Stoßfaktor von $k_{0,DME} = 2.97 \cdot 10^2 \text{ mol/kg}_{\text{Kat}} \text{ s bar}^2$ und einer Aktivierungsenergie von $E_{A,DME} = 78 \text{ kJ/mol}$. Diese Werte ergeben sich aus den entsprechenden Mittelwerten aller vorgestellten Literaturkinetiken mit einer geringfügigen, manuellen Anpassung um möglichst geeignete Startwerte für eine Optimierung zu erhalten. $K_{p,DME}$ ist in Gleichung (4.21) definiert:

$$r_{\text{DME},hyp} = e^{k_{0,DME}^* - E_{A,DME}^* \left(\frac{T^*}{T} - 1\right)} \left(p_{\text{MeOH}}^2 - \frac{p_{\text{DME}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{p,DME}} \right). \quad (5.1)$$

Dieser Ansatz wird auf alle Versuchspunkte angewendet, d. h. sowohl auf die direkte DME-Synthese als auch auf MeOH-Synthese, bei welcher $r_{\text{DME},hyp} = 0$ gesetzt wird. Abbildung 5.19 zeigt das entsprechende Paritätsdiagramm. Es ist zu erkennen, dass neben der bereits geschilderten systematischen Abweichung der Methanolversuche (○) zusätzlich bei Anwesenheit des zweiten, sauren Katalysators (DME-Experimente □) die MeOH-Bildungsrate nicht ausreichend ist.

Trotz der gewählten schnellen DME-Kinetik ohne Hemmterm kann aus dem im berechneten Modell zur Verfügung stehenden Methanol nicht ausreichend DME gebildet werden. Das ist daran zu erkennen, dass nahezu alle DME-Experimente (□) sowohl für den DME- als auch den MeOH-Stoffmengenstrom unterhalb der -20 % Gerade im Paritätsdiagramm liegen. Obwohl eine ungehemmte DME-Kinetik angenommen wird, wird folglich nicht ausreichend Methanol zu DME umgesetzt. Grund dafür ist, dass die nach diesem Ansatz entstehende Menge an MeOH nicht ausreichend ist für die Folgereaktion zu DME (□ im MeOH-Paritätsdiagramm). Demnach ist die alleinige Anpassung des hyperbolischen Ansatzes für die DME-Reaktion nicht zielführend, mehr DME entstehen zu lassen. Für die direkte DME-Synthese müssten folglich beide Ansätze parallel optimiert werden, wie bereits häufig in der Literatur und in Abschnitt 3.2.5 gezeigt.

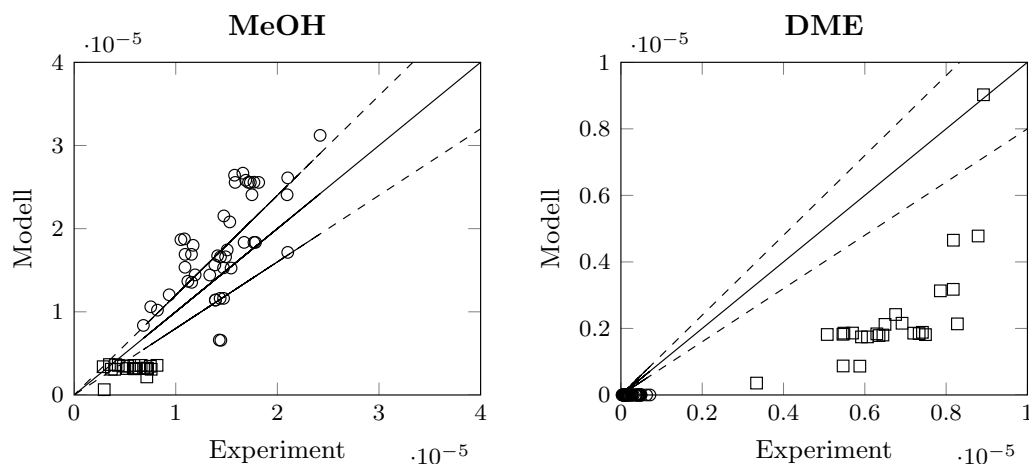


Abbildung 5.19: Paritätsdiagramm der Stoffmengenströme am Austritt in mol/s für Versuche im Berty-Reaktor im Vergleich zu berechneten Werten nach GRAAF ET AL. 1990 in Kombination mit einem einfachen Ansatz der Dehydratisierung ohne Hemmterm. (○ MeOH-Experimente, □ DME-Experimente, gestrichelte Linie: $\pm 20\%$ Abweichung)

Für die direkte DME-Synthese hat die Anwendung bekannter kinetischer Modelle aus der Literatur (siehe Abschnitt 3.2.5) gezeigt, dass der Ansatz nach P. RATAMANALAYA ET AL. 2011 unter allen untersuchten kinetischen Ansätzen zwar die beste, aber dennoch keine zufriedenstellende Übereinstimmung erzielt. Dieser Ansatz beruht nicht auf der Kombination einzelner zitierter kinetischer Modelle, sondern wurde anhand experimenteller Ergebnisse an einem CuO-ZnO-Al₂O₃/HZSM5-Katalysatorgemisch neu aufgestellt. Trotz der Katalysatorähnlichkeit zeigt das Paritätsdiagramm in Abbildung 5.20 dass auch hier eine systematische Abweichung bereits bei den reinen Methanolversuchen vorliegt. Sowohl die MeOH- als auch die DME-Bildungsrate werden deutlich unterschätzt. Es wird nahezu kein DME gebildet und die Edukte sind teilweise unverbraucht, was sich durch eine systematische Abweichung der Edukte nach oben darstellt, insbesondere für CO am Reaktoraustritt. Folglich ist auch diese Kinetik aufgrund zu geringer Aktivität für das vorliegende Katalysatorgemisch ohne Anpassung nicht geeignet.

Parameteroptimierung der Literaturkinetik

Um den bereits zitierten Ansatz nach P. RATAMANALAYA ET AL. 2011 an die durchgeführten Experimente anzupassen, wird dieser der in Abschnitt 4.4 erläuterten Parameteroptimierung (Fehlerquadratsummenminimierung zwischen Modell und Experiment durch Variation kinetischer Parameter) unterzogen. Das Ergebnis in Form eines Paritätsdiagramms der Stoffmengenströme am Reaktoraustritt ist in Abbildung 5.21

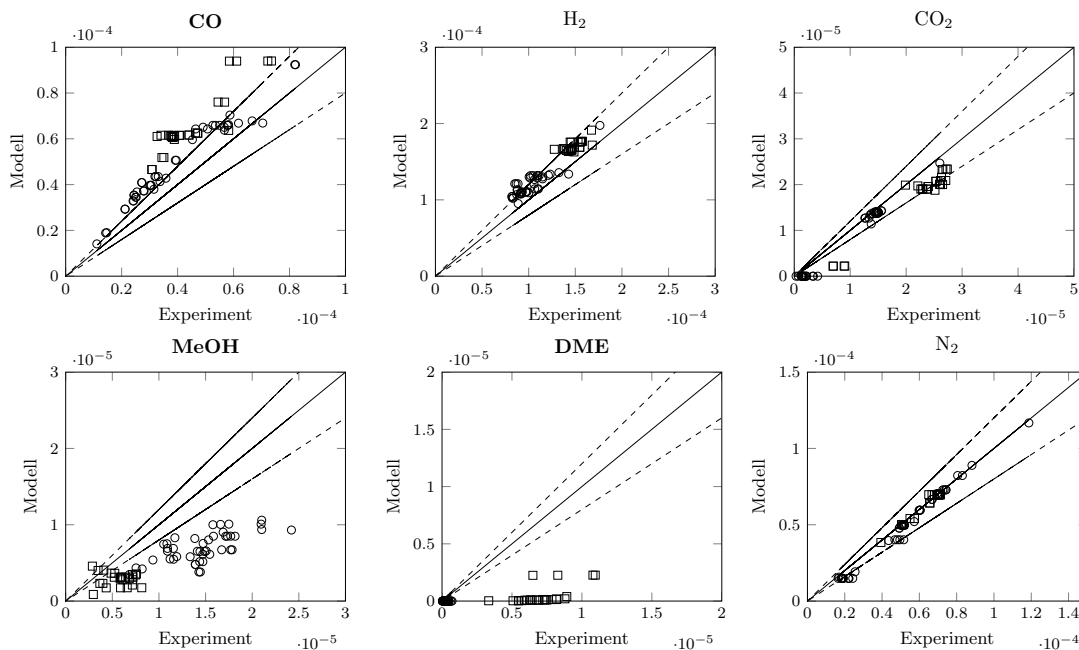


Abbildung 5.20: Paritätsdiagramm der Stoffmengenströme am Austritt in mol/s des Berty-Reaktors im Abgleich mit dem verworfenen Ansatz nach P. RATAMANALAYA ET AL. 2011 (○ MeOH-Experimente, □ DME-Experimente, gestrichelte Linie: $\pm 20\%$ Abweichung)

dargestellt. Gegenüber der reinen Anwendung der Kinetik (siehe Abbildung 5.20) ist eine deutliche Verbesserung insbesondere bei DME zu erkennen. Der Streubereich von Methanol wird dagegen etwas größer, auch wenn dieser nun einheitlich um die Diagonale verteilt ist. Bei CO und DME ist nach wie vor eine systematische Abweichung in Form von Über- bzw. Unterschätzung des Modells zu erkennen.

Einen Vergleich der Parameter vor und nach der Optimierung des Ansatzes nach P. RATAMANALAYA ET AL. 2011 in Gleichungen (3.38) bis (3.40) gibt Tabelle 5.7. Durch die freie Parameteranpassung des Ansatzes können auch Werte erreicht werden, die entweder nicht dem realen Verhalten entsprechen (z. B. eine negative Aktivierungsenergie der Methanol-Synthese) oder auch sehr stark von den Literaturwerten abweichen, wie beispielsweise der Vorzeichenwechsel der Adsorptionsenergie von Wasser und Kohlendioxid. Letzteres entspricht einer Hemmung durch erschwerte Produktdesorption, die aber auch fälschlicher Weise eine experimentelle Porendiffusion widerspiegeln kann, wie im folgenden Abschnitt erläutert. Alle anderen Hemmterme werden mit Faktoren der Größenordnung 10^{-4} bis 10^{-11} dagegen vernachlässigbar klein. Es lässt sich zusammenfassen, dass sich alle in der Tabelle genannten Stofffaktoren um mehrere Größenordnungen von den ursprünglichen Werten unterscheiden und teilweise kritisch zu hinterfragende Werte annehmen, wie beispielsweise k_2 oder K_{CO_2} mit Exponenten größer 30.

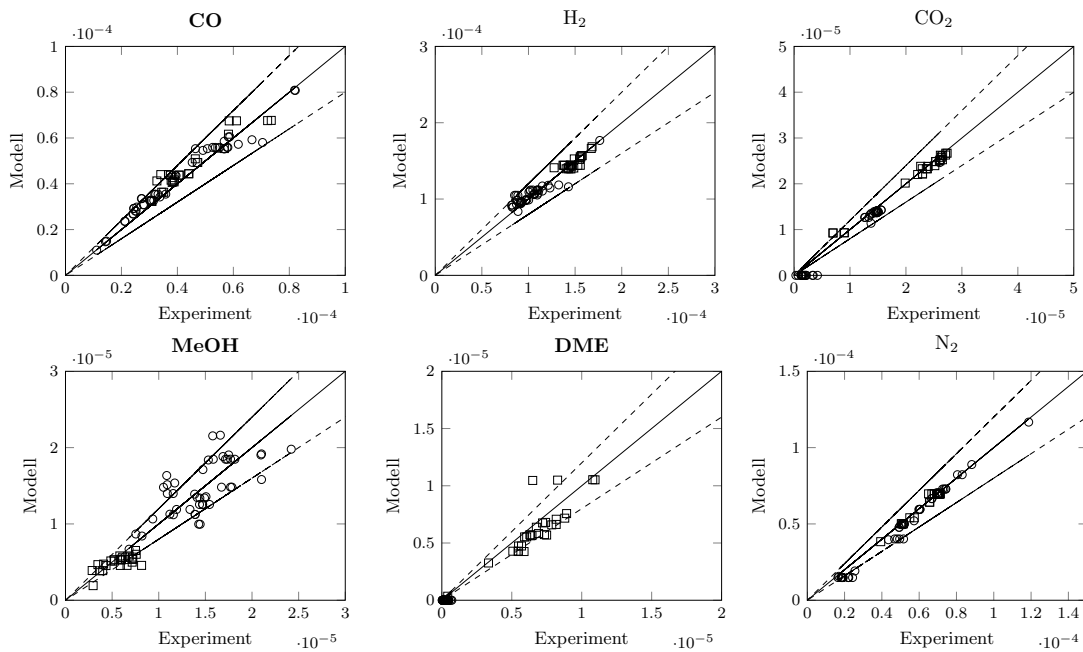


Abbildung 5.21: Paritätsdiagramm der Stoffmengenströme am Austritt in mol/s des Berty-Reaktors im Vergleich zum optimierten Ansatz nach P. RATAMANALAYA ET AL. 2011 (○ MeOH-Experimente, □ DME-Experimente, gestrichelte Linie: $\pm 20\%$ Abweichung)

Tabelle 5.7: Parameter des kinetischen Ansatzes nach P. RATAMANALAYA ET AL. 2011 mit Optimierung an Laborexperimenten aus dem Berty-Reaktor im Vergleich zu den Originalparametern (Gleichung (3.38) bis (3.40))

Parameter	Literaturwert	nach Optimierung
k_1	$40.498 \exp\left(\frac{-18203 \text{ J/mol}}{RT}\right)$	$2.05 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{25328 \text{ J/mol}}{RT}\right)$
k_2	$1.69 \cdot 10^8 \exp\left(\frac{-69787 \text{ J/mol}}{RT}\right)$	$1.18 \cdot 10^{34} \exp\left(\frac{-325595 \text{ J/mol}}{RT}\right)$
k_3	$1202.8 \exp\left(\frac{-20437 \text{ J/mol}}{RT}\right)$	$6.99 \cdot 10^{19} \exp\left(\frac{-205304 \text{ J/mol}}{RT}\right)$
K_{CO}	$4.49 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{60528 \text{ J/mol}}{RT}\right)$	$1.16 \cdot 10^{-11} \exp\left(\frac{96855 \text{ J/mol}}{RT}\right)$
K_{CO_2}	$1.092 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{66924 \text{ J/mol}}{RT}\right)$	$3.33 \cdot 10^{31} \exp\left(\frac{-312787 \text{ J/mol}}{RT}\right)$
K_{H_2}	$0.2487 \exp\left(\frac{30961 \text{ J/mol}}{RT}\right)$	$3.41 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{46950 \text{ J/mol}}{RT}\right)$
K_{MeOH}	$0.9535 \exp\left(\frac{16243 \text{ J/mol}}{RT}\right)$	$4.98 \cdot 10^{-4} \exp\left(\frac{31906 \text{ J/mol}}{RT}\right)$
$K_{\text{H}_2\text{O}}$	$6.992 \exp\left(\frac{26452 \text{ J/mol}}{RT}\right)$	$5.66 \cdot 10^{12} \exp\left(\frac{-1031908 \text{ J/mol}}{RT}\right)$

Eine mögliche Erklärung dafür, dass die experimentellen Daten nicht mit den vorgestellten kinetischen Ansätzen zufriedenstellend in Einklang zu bringen sind, könnte das vorliegende Katalysatorgemisch sein. Es handelt sich dabei um neu- oder weiterentwickelte Katalysatoren, die nicht zwingend der gleichen Kinetik folgen wie die bisher in der Literatur untersuchten Systeme an kommerziellen oder eigens synthetisierten Katalysatoren. Die Geschwindigkeitsansätze können sich deshalb unterscheiden. Ein weiterer Grund kann der Gültigkeitsbereich des jeweiligen Literaturansatzes sein. Denn auch diese beschreiben nur einen definierten Parameterbereich, nicht nur hinsichtlich des eingesetzten Katalysators, sondern beispielsweise auch in Bezug auf Betriebsparameter wie Temperatur, Druck und Synthesegaszusammensetzung (siehe Tabelle A.1 bis A.3 in Anhang A.1). So schließt z. B. P. RATAMANALAYA ET AL. 2011 Temperaturen unter 240 °C aufgrund schlechter Anpassungsgüte aus. Aufgrund der mangelnden Eignung publizierter kinetischer Modell wird im Folgenden ein neues, möglichst einfaches global-kinetisches Modell basierend auf den Laborexperimenten für die MeOH- und DME-Bildung beschrieben. Abschnitt 5.4.1 zeigt abschließend die Implementierung dieses Ansatzes in ein Festbettmodell und den Vergleich mit Experimenten.

5.2.2 Entwicklung eines global-kinetischen Modells der direkten DME-Synthese

Da die vorgestellten Literaturkinetiken zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis führen, soll ein möglichst einfacher Ansatz aufgestellt werden, der schließlich in einem Festbetteaktormodell implementiert und verifiziert wird (siehe Abschnitt 5.4). Für die Entwicklung des gewünschten kinetischen Modells wird ein Großteil der eingangs vorgestellten Experimente aus dem Laborkreislaufreaktor vom Typ Berty zu Grunde gelegt. Mit der bestätigten Annahme, dass es sich dabei um einen ideal durchmischten Rührkessel (CSTR) handelt, kann mit dem in Abschnitt 4.4 vorgestellten idealisierten Reaktormodell die Identifizierung und Optimierung kinetischer Parameter durchgeführt werden. Die Bereiche der experimentellen Betriebsbedingungen sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst. Eine Auflistung aller zu Grunde liegenden Laborexperimente zeigen Tabelle A.5 und Tabelle A.6 in Anhang A.3.2. Es werden nur Versuche am Katalysatorformkörper berücksichtigt.

Neben der Bedingung einer zu mindestens $\pm 5\%$ geschlossenen Massenbilanz sind auch die in Abschnitt 5.1.6 aufgezeigten Einfahr- und Haltbarkeitsaspekte zu beachten. Der zu Grunde gelegte Datensatz ist hinsichtlich folgender Punkte untersucht und auf Konsistenz geprüft:

- Vermeidung ungünstiger Betriebsbedingungen (Temperatur über 280 °C, mehr als 10 %_{mol} CO₂),
- Einfahrzeit berücksichtigt,
- Messungen der Reproduzierbarkeit werden nur berücksichtigt, wenn die Raumgeschwindigkeit max. 5 %, der Druck maximal 1 bar und die Temperatur nicht mehr als 2 °C schwanken.

Tabelle 5.8: Übersicht der experimentellen Betriebsbedingungen, der kinetischen Modellierung zu Grunde gelegten Daten

Betriebsparameter	Bereich	Betriebsparameter	Bereich
Katalysator	Cu/Zn/Al ₂ O ₃ , Zeolith (BASF)	Reaktor	KLR
Katalysatormenge	Cu: 2.3 – 6.6 g, Zeolith: 2.6 g	Korngröße	2 – 3 mm
Temperatur	205 – 297 °C	Druck	36 – 64 bar
SN_{ein}	1.5 – 3.5	SN_{aus}	1.4 – 3.9
H _{2,ein}	46.9 – 62.5 % _{mol}	CO _{ein}	6.7 – 33.1 % _{mol}
CO _{2,ein}	0 – 7.5 % _{mol}	N _{2,ein}	6.3 – 36.7 % _{mol}
Eduktmenge	14 – 25 $\frac{\text{mmol}}{\text{min}}$	GHSV	2849 – 5546 $\frac{1}{\text{h}}$

Wie in Abschnitt 4.4 geschildert, wird die aus dem modellierten Geschwindigkeitsansatz resultierende Austrittszusammensetzung mit der experimentell gemessenen verglichen und mittels Fehlerquadratsummenminimierung werden die kinetischen Parameter bestimmt und optimiert. Hierfür wird der Arrheniusterm des Ansatzes umparametrisiert um Korrelation zwischen E_A und k_0 zu minimieren, wie ebenfalls in Abschnitt 4.4 geschildert. Bei der Parameteroptimierung ergeben sich folgende Fragestellungen, welche einleitend zum finalen Modell vorab geklärt werden:

- Aus welchen Gleichungen wird das Reaktionsnetzwerk aufgestellt?
- Ist die Vereinfachung durch Annahme eines idealen Gases gerechtfertigt?
- Welche entscheidende Verbesserung wird durch die Hemmterme erzielt?
- Besteht ein Einfluss der DME-Reaktion auf die MeOH-Reaktionsgeschwindigkeit?
- Ist weiteres Verbesserungspotential durch den Adsorptionsansatz nach van't Hoff vorhanden?

Wahl des Reaktionsnetzwerkes

Wie bereits in Abschnitt 3.1.2 erwähnt, sind die drei Reaktionen MeOH aus CO, MeOH aus CO₂ und die rWGS Reaktion linear abhängig. Somit ist es ausreichend, zwei dieser drei Reaktionsgleichungen zu berücksichtigen. Experimentell konnte gezeigt werden, dass auch bei Versuchspunkten ohne CO₂ am Reaktoreintritt signifikante Mengen an Methanol entstehen. Darüber hinaus ist mit maximal 6 %_{mol} CO₂ bei allen Versuchen immer mehr CO als CO₂ im Synthesegas am Reaktoreintritt enthalten. Deshalb wird die Methanolbildung aus CO berücksichtigt. Des Weiteren wird die WGS-Reaktion ausgewählt, um auch das bei der direkten DME-Synthese entstehende Wasser umzusetzen. Das Reaktionsnetzwerk des kinetischen Modells der direkten DME-Synthese wird folglich aus diesen drei Reaktionen aufgestellt:

- 1.) MeOH aus CO - Gleichung (3.1)
- 2.) Dehydratisierung von MeOH zu DME - Gleichung (3.20)
- 3.) rWGS - Gleichung (3.3).

Als Ausgangspunkt der Entwicklung des global-kinetischen Modells werden zwei einfache hyperbolische Ansätze bestehend aus kinetischem und Potentialterm definiert:

- MeOH-Reaktion aus CO in Gleichung (5.2) und
- Methanol-Dehydratisierung in Gleichung (5.3).

$$r_{\text{MeOH}} = \frac{k_{\text{MeOH}}^* \left(f_{\text{H}_2}^2 f_{\text{CO}} - \frac{f_{\text{MeOH}}}{K_{p,\text{MeOH}}} \right)}{H_i} \quad (5.2)$$

$$r_{\text{DME}} = \frac{k_{\text{DME}}^* \left(f_{\text{MeOH}}^2 - \frac{f_{\text{DME}} f_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{p,\text{DME}}} \right)}{H_i} \quad (5.3)$$

Der Potentialterm umfasst die Fugazitäten f_i und die Gleichgewichtskonstanten $K_{p,\text{MeOH}}$ bzw. $K_{p,\text{DME}}$ nach Gleichung (4.18) bzw. Gleichung (4.21). Der kinetische Term mit k_i^* ist nach Gleichung (4.15) definiert. Ausgehend von einer ungehemmten Kinetik $H_i = 1$ werden die Ansätze schrittweise um Komponenten und Exponenten im Hemmterm erweitert und kombiniert. Dabei sollen die Ansätze so einfach wie möglich sein, d. h. möglichst wenig Parameter umfassen. Durch die Erhöhung der Anzahl anzupassender Parameter erhöht sich die Komplexität des Modells und es kann durchaus ein besseres Ergebnis in Form einer geringeren Fehlerquadratsumme, aber nicht zwingend ein besseres Modell erhalten werden. Bewertet werden die Parameter der untersuchten Ansätze nach physikalischer Plausibilität und Vergleich mit Literaturwerten. Die WGS-Reaktion wird stets im Gleichgewicht berücksichtigt.

Das Vorgehen, zunächst eine geeignete Kinetik allein für die MeOH-Synthese zu entwickeln und diese dann um die Dehydratisierung zu ergänzen ist für das vorliegende System nicht zielführend. Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt mit der Ergänzung des MeOH-Ansatzes nach GRAAF ET AL. 1988 um die Dehydratisierungsreaktion gezeigt (siehe Abbildung 5.19), kann daraus ein Modell entstehen, bei welchem nicht ausreichend schnell MeOH für die Folgereaktion zu DME gebildet wird. Wie sich die DME-Reaktion auf das Ergebnis der MeOH-Modellierung auswirkt, wird später gezeigt (siehe Tabelle 5.11).

Gegenüberstellung ideales Gas - Realgas

Für die Überprüfung, ob die Annahme eines idealen Gases bei den durchgeführten Experimenten gerechtfertigt ist, werden die Fugazitätskoeffizienten f_i nach SOAVE 1972 für alle Betriebspunkte berechnet. Dabei gehen neben Temperatur und Druck

die Zusammensetzung des austretenden Stoffmengenstromes ein, da dieser der Mischung im Berty-Reaktor und folglich am Katalysator entspricht. Der Mittelwert der Fugazitätskoeffizienten, der sich aus allen der Parameteroptimierung zugrunde liegenden Experimenten ergibt, ist in Tabelle 5.9 gezeigt. Die größte Abweichung durch Behandlung des Gasgemisches als ideales Gas mit $f_i = 1$ anstelle eines realen Gases liegt, wie zu erwarten, bei den Komponenten Wasser (8 %) und Methanol (5 %). Für alle weiteren Berechnungen wird diese Abweichung in Kauf genommen und vereinfachend der Realgaszustand angenommen, wodurch die Fugazitäten durch die entsprechende Partialdrücke ersetzt werden können.

Tabelle 5.9: Mittelwert der Fugazitätskoeffizienten aller Messungen im Berty-Reaktor berechnet nach SOAVE 1972

CO	H ₂	CO ₂	H ₂ O	MeOH	N ₂	DME
1.03	1.03	1.00	0.92	0.95	1.03	0.97

Verbesserung durch Hemmterm

Wie der Vergleich zwischen einem Potenzansatz, einem hyperbolischen Ansatz nach Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) und einem mikrokinetischen Ansatz von PETER 2012 zeigt, sind für die spätere Reaktormodellierung globale Modelle am besten geeignet. Diese Ansätze verfügen immer über einen Hemmterm, wie die Literaturübersicht in Abschnitt 3.1.3 und 3.2.5 zeigt. In der vorliegenden Arbeit wurden die Hemmterme H_i in Gleichung (5.2) und (5.3) schrittweise um die in der Literatur häufig als einflussreich zitierte Komponenten erweitert, kombiniert und mit den Experimenten abgeglichen. Eine Übersicht der untersuchten Hemmterme gibt Tabelle A.4 in Anhang A.2.

Es hat sich gezeigt, dass für die Wahl des Hemmterms ein vorzeitiger Abgleich im Festbettmodell (siehe Abschnitt 5.4) von großer Bedeutung ist. Viele der untersuchten Ansätze können zwar die Laborergebnisse im Berty-Reaktor (differentieller Kreislaufreaktor) abbilden, aber nicht im Festbettmodell (integraler Rohrreaktor) eingesetzt werden, da die Reaktion am Eintritt zu schnell ist und der Löser des Gleichungssystems im Festbettmodell nicht konvergiert. Der Unterschied zwischen den beiden Reaktortypen liegt im Konzentrationsprofil des Reaktionsraumes. Während beim differentiellen Kreislaufreaktor die Konzentrationen der einzelnen Komponenten im Reaktionsraum konstant sind und am Reaktoreingang sprunghaft auf die Werte am Reaktorausgang ansteigen respektive sinken, verändert sich beim Festbettreaktor (integraler Rohrreaktor) die Konzentration über die Rohrlänge. Die Bestimmung des Umsatzes geht beim differentiellen Kreislaufreaktor direkt aus den Messergebnissen hervor, wohingegen beim Festbettreaktor zur Bestimmung das Integral über die Reaktorlänge gebildet werden muss. Der Eintritt in den Festbettreaktor, bei welchem folglich noch hohe Edukt- und geringe Produktkonzentrationen vorliegen, wird von vielen untersuchten

Ansätzen, die sich aus den Laborergebnissen ableiten lassen, überschätzt. Die Ursache dafür ist, dass es technisch nicht möglich ist, die geringe MeOH-Konzentration, wie sie am Reaktoreintritt eines Festbettreaktors vorliegt, mit dem vorhandenen Berty-Reaktor bei der reinen Methanolreaktion experimentell abzubilden und damit dem Ansatz zu Grunde zu legen.

Der Vergleich mit dem Festbettmodell zeigt, dass bei der Methanol-Synthese mindestens ein Edukt im Hemmterm enthalten sein muss, um den Eintritt des Festbettreaktors (integraler Rohrreaktor) abbilden zu können. Die aus dem Abgleich mit den Laborexperimenten resultierende Fehlerquadratsumme ist mit CO im Hemmterm geringfügig kleiner, als mit H₂ oder einer Kombination aller Edukte. Deshalb hat sich CO im Hemmterm herauskristallisiert. Für den Abgleich mit den Laborexperimenten bringt dieser Hemmterm zwar keine signifikante Verbesserung, da dieser bei den stationären Messungen im CSTR bereits an Einfluss verloren hat, da die Reaktion weiter fortgeschritten ist, für die Modellierung des Festbettreaktors ist er dagegen entscheidend.

Wie bereits zuvor geschildert, ist die parallele Berücksichtigung aller Experimente und Reaktionen (DME, MeOH und WGS) zu empfehlen. Dadurch hat sich Methanol als weiterer signifikanter Hemmterm der Methanol-Synthese herausgestellt, was im nachfolgenden Abschnitt „Einfluss der DME-Reaktion“ näher beschrieben wird.

Für die Dehydratisierung haben sich mit Methanol, Wasser die aus der Literatur bekannten Komponenten im Hemmterm bestätigt. Die Berücksichtigung einer zusätzlichen Produkthemmung durch DME im Hemmterm bringt eine weitere Verringerung der Fehlerquadratsumme. Es ergeben sich folglich CO und MeOH im Hemmterm des globalen Ansatzes der Methanol-Synthese und DME, H₂O und MeOH für den DME-Ansatz. Bei der Berücksichtigung weiterer Komponenten in den Hemmtermen ergeben sich sehr kleine Vorfaktoren einiger Komponenten, so dass diese nicht signifikant in die Reaktionsgeschwindigkeit eingehen. Um folglich die Anzahl an anzupassender Parameter so gering wie möglich zu halten, werden diese Faktoren nicht weiter berücksichtigt.

Neben der Auswahl der berücksichtigten Komponenten im Hemmterm wird auch der Exponent zwischen 0 und 3 variiert. Nach YANG & HOUGEN 1950 steht dieser für die Anzahl der an der Reaktion beteiligten aktiven Zentren. Auch beteiligte, parallele Zentren in Form eines Produktes zweier Hemmterme im Nenner, wie beispielsweise der Ansatz nach GRAAF ET AL. 1990 beschreibt, wurden untersucht. Die Variation des Exponenten im Hemmterm zeigt, dass bei beiden Reaktionen nur bei quadratischem Einfluss des Hemmterms auch alle anderen Parameter zufriedenstellende und physikalisch sinnvolle Werte annehmen. Für einen Exponenten gleich 1, werden sowohl Stofffaktor und Aktivierungsenergie im Zähler als auch die Vorfaktoren im Hemmterm im Nenner unrealistisch groß, um den gesamten experimentell untersuchten Bereich abzubilden. Dadurch kann es zu Korrelationen zwischen dem Hemmterm im Nenner und dem kinetischen Term im Zähler, was nachfolgend noch näher beschrieben wird (siehe Gleichung (5.4) und (5.5)).

Ein kubischer Hemmterm ist nach YANG & HOUGEN 1950 nur für die DME-Reaktion möglich und entspricht hinsichtlich der Fehlerquadratsumme annähernd dem Ergebnis

des quadratischen Hemmterms. Doch auch in diesem Fall ergeben sich deutlich größere kinetische Parameter im Zähler, die den stärkeren Einfluss des Nenners kompensieren müssen, weshalb von diesem Ansatz abgesehen wird.

Das Ergebnis der umfangreichen Untersuchung zu den Hemmtermen beider Reaktionen, ist in Tabelle 5.10 dem Ansatz ohne Hemmterme gegenübergestellt. Beide Ansätze, mit und ohne Hemmterme, wurden ausgehend von identischen Startwerten an die experimentellen Daten im Berty-Reaktor angepasst und führen zu den in Tabelle 5.10 aufgeführten Parametern. Wie bereits geschildert, ergeben sich die genannten Hemmterme aus dem Vergleich der Fehlerquadratsumme aller untersuchten Ansätze unter Beachtung der Anzahl anzupassender Parameter. Bei dem dargestellten Ansatz war sowohl die Fehlerquadratsumme als auch die Anzahl der anzupassenden Parameter mit neun so gering wie möglich. Die Berücksichtigung der genannten Hemmterme führt zu einem Kombinationsansatz, welcher sowohl die Methanolreaktion allein (\circ MeOH-Experimente) als auch in Kombination mit der DME-Reaktion (\square DME-Experimente) die Laborexperimente mit dem bifunktionalen Katalysatorgemisch ausreichend genau abbildet.

Der Vergleich der Stoßfaktoren und Aktivierungsenergien der MeOH- und DME-Reaktion mit Literaturwerten (siehe Tabelle A.1 bis Tabelle A.3 in Anhang A.1) zeigt, dass mit $E_{A,\text{MeOH}} = 73 \text{ kJ/mol}$ und $E_{A,\text{DME}} = 130 \text{ kJ/mol}$ realistische Werte erhalten werden, wenn die dargestellten Hemmterme berücksichtigt sind. Die gegenübergestellten Paritätsdiagramme zeigen ebenfalls eine deutliche Verbesserung. Sowohl die MeOH- als auch die DME-Parität wird durch die Hemmterme deutlich enger und ist um die Diagonale verteilt.

Einfluss der DME-Reaktion

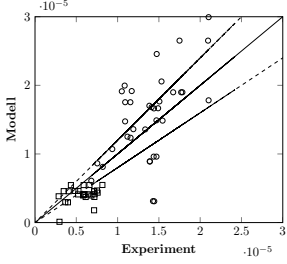
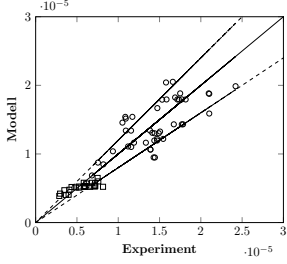
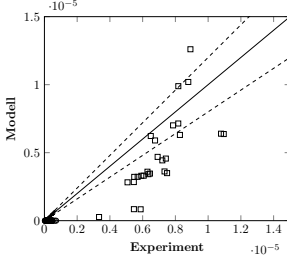
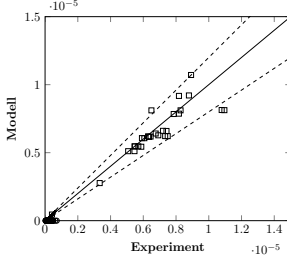
Die ursprüngliche Herangehensweise der Entwicklung eines global-kinetischen Modells sieht vor, die beiden Hauptreaktionen Methanol-Synthese und DME-Bildung zunächst getrennt zu betrachten und anzupassen. Folglich erst nur den Ansatz der Methanolreaktion an die Methanolexperimente anpassen zu lassen und anschließend allein die DME-Versuche bei der Anpassung zu berücksichtigen. Für den zweiten Schritt sind jedoch insbesondere MeOH-Experimente mit geringer MeOH-Konzentration am Reaktoraustritt nötig, wie sie auch durch die Folgereaktion der MeOH-Dehydratisierung zu DME vorliegen würde. Darüber hinaus sind geringe Konzentrationsbereiche ebenfalls nötig, um den Eintritt des Festbettreaktors (integraler Rohrreaktor) abbilden zu können. Bei den durchgeführten Methanolexperimenten hat sich jedoch gezeigt, dass sich trotz maximal möglicher Raumgeschwindigkeit mit dem zur Verfügung stehenden Equipment keine experimentellen Punkte mit geringem Umsatz und folglich ausreichend geringen Bereichen der MeOH-Konzentration am Austritt und somit am Katalysator generieren lassen. Durch den großen Einfluss der sauren Katalysatorkomponente für die MeOH-Dehydratisierung zu DME resultieren bei der direkten DME-Reaktion dagegen nur sehr geringere MeOH-Konzentrationen im Reaktor. Bei der vorliegenden Arbeit hat sich experimentell gezeigt, dass sich durch Dehydratisierung MeOH-Konzentrationen von

Tabelle 5.10: Ergebnis der Parameteroptimierung des global-kinetischen, hyperbolischen Geschwindigkeitsansatzes der MeOH- und DME-Reaktion mit und ohne Hemmterm bei identischen Startwerten mit $k_i^*(T) = e^{k_{i,0}^* - E_{A,i}^* (\frac{T^*}{T} - 1)}$ nach Gleichung (4.15) mit $T^* = 523 \text{ K}$ (○ MeOH-Experimente, □ DME-Experimente)

$$r_{\text{MeOH aus CO}} = \frac{k_{\text{MeOH}}^* \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2 - \frac{p_{\text{MeOH}}}{K_{P_{\text{MeOH}}}} \right)}{[1 + k_1 p_{\text{CO}} + k_2 p_{\text{MeOH}}]^2}$$

$$r_{\text{DME}} = \frac{k_{\text{DME}}^* \left(p_{\text{MeOH}}^2 - \frac{p_{\text{DME}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{P_{\text{DME}}}} \right)}{[1 + k_3 p_{\text{MeOH}} + k_4 p_{\text{H}_2\text{O}} + k_5 p_{\text{DME}}]^2}$$

$$r_{\text{WGS}} = \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{K_{P_{\text{WGS}}}} \right)$$

	Startwerte	ohne Hemmterm	mit Hemmterm
$k_{0,\text{MeOH}}$	$1.06 \cdot 10^4 \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ s bar}^3}$	$2.33 \cdot 10^{14} \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ s bar}^3}$	$8.83 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ s bar}^3}$
$E_{A,\text{MeOH}}$	$74.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$202.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$72.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
k_1	0.58 bar^{-1}	0	0.64 bar^{-1}
k_2	5.9 bar^{-1}	0	6.53 bar^{-1}
$k_{0,\text{DME}}$	$1.26 \cdot 10^{10} \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ s bar}^2}$	$3.25 \cdot 10^6 \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ s bar}^2}$	$1.17 \cdot 10^{14} \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ s bar}^2}$
$E_{A,\text{DME}}$	$111.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$88.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$130.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
k_3	1.6 bar^{-1}	0	38.4 bar^{-1}
k_4	1.6 bar^{-1}	0	68.9 bar^{-1}
k_5	1.6 bar^{-1}	0	4.9 bar^{-1}
MeOH-Parität			
DME-Parität			

weniger als 1 %_{mol} bei den Experimenten der direkten DME-Synthese einstellen können. Diese liegen unterhalb des experimentell untersuchten Parameterbereichs der reinen MeOH-Reaktion mit mindestens $x_{\text{MeOH}} = 5\%$.

Wie sich die Berücksichtigung der Dehydratisierung von MeOH zu DME auf die Parameteranpassung einer ausgewählten MeOH-Reaktionsgeschwindigkeit ($k_{0,\text{MeOH}}$, $E_{A,\text{MeOH}}$, k_1 , k_2) auswirkt, ist in Tabelle 5.11 dargestellt. Ausgehend von identischen Startwerten werden die Parameter des dargestellten Geschwindigkeitsansatzes einmal nur an die Versuche der reinen Methanolreaktion angepasst (ohne DME) und im zweiten Fall an alle Experimente (mit DME: MeOH- und direkte DME-Synthese). Die WGS ist dabei immer im Gleichgewicht berücksichtigt. Tabelle 5.11 stellt die aus der Optimierung erhaltenen kinetischen Parameter mit und ohne Berücksichtigung der DME-Experimente den konstanten Startparametern gegenüber.

Die tabellarische Gegenüberstellung zeigt, dass sich alle vom Optimierer erhaltenen Parameter durch die Berücksichtigung der DME-Folgereaktion wesentlich voneinander unterscheiden. Bei Vernachlässigung der DME-Experimente ist ersichtlich, dass die erhaltenen Parameter weit weg von den Startwerten liegen. Der Stoßfaktor k_0 sowie die Parameter des Hemmterms k_1 und k_2 , welche den Einfluss des Methanols auf die Reaktionsgeschwindigkeit abbildet (Produkthemmung), unterscheiden sich stark. Insbesondere k_2 ist ohne Berücksichtigung der DME-Reaktion mit $5.3 \cdot 10^{-14}$ vernachlässigbar klein und könnte bei alleiniger Abbildung der MeOH-Synthese vernachlässigt werden. Ohne jedoch Methanol neben CO im Hemmterm der MeOH-Reaktionsgeschwindigkeit zu berücksichtigen, konnte keiner der untersuchten globalen Ansätze sowohl die Methanolreaktion allein als auch die Kombination mit der DME-Folgereaktion ausreichend gut abbilden. Neben den deutlichen Unterschieden in den Hemmtermen liegt auch die Aktivierungsenergie der Methanolreaktion ohne Betrachtung der DME-Reaktion deutlich unter dem aus der Literatur bekannten Bereich von $E_{A,\text{MeOH}} = 70 - 110 \text{ kJ/mol}$ [LIM ET AL. 2009, GRAAF ET AL. 1990].

Wie bereits in Abschnitt 3.2.2 vorgestellt, zeigt DADGAR ET AL. 2016 experimentell, dass sich die DME-Reaktion negativ auf die MeOH-Reaktionsrate auswirken kann. Folglich ist es ratsam, von Beginn an alle Experimente, d. h. sowohl MeOH- als auch DME-Experimente, zugrunde zu legen und beide Reaktionen mit berücksichtigter WGS parallel anzupassen.

Adsorptionsenergien nach van't Hoff Ansatz

Der Ansatz nach van't Hoff berücksichtigt die Temperaturabhängigkeit der Ad- und Desorptionsprozesse in den Hemmtermen. Die Vernachlässigung dessen rührt in erster Linie daher, dass die dafür nötigen Informationen nicht aus Laborexperimenten mit dem vorliegenden Setup extrahiert werden können. Eine genaue Bestimmung und Anpassung der Ad- und Desorptionsenergie setzt die nötige Information in den Messungen voraus. Idealerweise auch die alleinige Untersuchung dieser Größen, ohne Überlagerung durch eine schnelle und stark exotherme Reaktion. Ganz allgemein führt eine Berücksichtigung

Tabelle 5.11: Einfluss der DME-Reaktion auf die Parameteroptimierung des hyperbolischen Geschwindigkeitsansatz der Methanolreaktion bei gleichen Startwerten mit $k_i^*(T) = e^{k_{i,0}^* - E_{A,i}^* \left(\frac{T^*}{T} - 1\right)}$ nach Gleichung (4.15) mit $T^* = 523 \text{ K}$ (\circ MeOH-Experimente, \square DME-Experimente)

$$r_{\text{MeOH aus CO}} = \frac{k_{\text{MeOH}}^* \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2 - \frac{p_{\text{MeOH}}}{K_{P_{\text{MeOH}}}} \right)}{[1 + k_1 p_{\text{CO}} + k_2 p_{\text{MeOH}}]^2}$$

$$r_{\text{DME}} = \frac{k_{\text{DME}}^* \left(p_{\text{MeOH}}^2 - \frac{p_{\text{DME}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{P_{\text{DME}}}} \right)}{[1 + k_3 p_{\text{MeOH}} + k_4 p_{\text{H}_2\text{O}} + k_5 p_{\text{DME}}]^2}$$

$$r_{\text{WGS}} = \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{K_{P_{\text{WGS}}}} \right)$$

	Startwerte	ohne DME	mit DME
$k_{0,\text{MeOH}}$	$1.06 \cdot 10^4 \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ s bar}^3}$	$2.97 \cdot 10^1 \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ s bar}^3}$	$8.83 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ s bar}^3}$
$E_{A,\text{MeOH}}$	$74.4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$45.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$72.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
k_1	0.58 bar^{-1}	3.71 bar^{-1}	0.64 bar^{-1}
k_2	5.90 bar^{-1}	$5.3 \cdot 10^{-14} \text{ bar}^{-1}$	6.53 bar^{-1}
$k_{0,\text{DME}}$	$1.26 \cdot 10^{10} \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ s bar}^2}$	0	$1.17 \cdot 10^{14} \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ s bar}^2}$
$E_{A,\text{DME}}$	$111.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	0	$130.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
k_3	1.6 bar^{-1}	0	38.4 bar^{-1}
k_4	1.6 bar^{-1}	0	68.9 bar^{-1}
k_5	1.6 bar^{-1}	0	4.9 bar^{-1}

MeOH-Parität

der Temperaturabhängigkeit nach van't Hoff im Hemmterm des Ansatzes zu einer deutlich größeren Anzahl anzupassender Parameter (hier 14 statt 9) wodurch die Komplexität des Modells deutlich zunimmt. Eine weitere Problematik stellt die mögliche Korrelation der allgemeinen Parameter der temperaturabhängigen Hemmterme (K_i und E_i) mit den kinetischen Parametern (k_0 und E_A) dar. Dies kann am folgenden, allgemeinen Beispiel gezeigt werden:

$$r = k_0 e^{-E_A/RT} \frac{1}{1 + K_i e^{-E_i/RT} f_i}. \quad (5.4)$$

Wenn $K_i e^{-E_i/RT} f_i \gg 1$ gilt, dann folgt daraus

$$r \approx \frac{k_0}{K_i} e^{-(E_A+E_i)/RT}. \quad (5.5)$$

Wird durch K_i , E_i und f_i der temperaturabhängige Hemmterm deutlich größer als 1, so kann Gleichung (5.4) zu Gleichung (5.5) vereinfacht werden. Es entsteht eine Reaktionsordnung gleich -1 mit nur noch zwei effektiven Parametern, die sich aus der Korrelation vier anzupassenden Parameter ergeben: (k_0/K_i) und $(E_A + E_i)$. Ohne Randbedingungen oder Grenzen der Parameter, kann der Optimierer immer in diesen Bereich kommen. Da die möglichen Grenzwerte der Parameter jedoch nicht bekannt sind, führt deren willkürliche Angabe zu einer nicht zielführenden Einschränkung.

Werden ungeachtet der möglichen Korrelation und mangelnden Informationsgehalt dennoch kinetische Ansätze dieser Form an die durchgeführten Experimente angepasst, so ist insbesondere bei Methanol im Hemmterm auffällig, dass größtenteils negative Adsorptionsenergien erhalten werden. Dies entspricht formal einer Hemmung durch erschwerte Desorption. Als Grund für diese Beobachtung wird jedoch die in Abschnitt 5.1.2 gezeigte Porendiffusion des vorliegenden bifunktionalen Katalysatorgemisches vermutet. Die mit steigender Temperatur zunehmende Porendiffusion wird somit fälschlicherweise durch die Temperaturabhängigkeit im Hemmterm einer Desorptionshemmung gleichgesetzt. Folglich wird aufgrund falsch abgebildeter Parameter (Desorption statt Diffusion) und fehlendem Informationsgehalt der Experimente (keine Ad-/Desorption) in der vorliegenden Arbeit der Hemmterm diesbezüglich vereinfacht. Es resultiert ein Ansatz, in welchem den Hemmtermen Temperaturunabhängigkeit unterstellt wird.

Eine verbesserte Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell durch zusätzliche Parameter im van't Hoff-Ansatz führt nicht zwingend zu einer Modellverbesserung. Ein womöglich überparametrisiertes Modell trifft zwar die Experimente besser, die der Anpassung zu Grunde liegen, es hat aber schlecht bestimmte Parameter und eine schlechte Generalisierungsfähigkeit. Letzteres führt dazu, dass Datenpunkte die mit nur kleinen Veränderungen im gleichen Betriebsparameterbereich gemessen werden, aber nicht der Anpassung zu Grunde liegen, nicht abgebildet werden können. Besonders durch die steigende Komplexität ist eine genaue Untersuchung weiterer Kenngrößen ratsam, da zwar sicher eine bessere Anpassung nicht aber zwingend ein besseres Modell damit einhergeht. Für die Berücksichtigung der Porendiffusion sind kinetische Ansätze der Form von HENKEL 2011 auf Basis einer intrinsische Kinetik vorzuziehen.

Finaler Geschwindigkeitsansatz

Wie bereits Tabelle 5.10 und Tabelle 5.11 zeigen, ergibt sich aus den zuvor geschilderten Betrachtungen der in Gleichung (5.6) bis (5.8) gezeigte Ansatz, welcher im Festbettreaktormodell implementiert und mit Experimenten im Technikumsmaßstab verglichen werden soll:

$$r_{\text{MeOH aus CO}} = \frac{k_{\text{MeOH}}^* \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2 - \frac{p_{\text{MeOH}}}{K_{P_{\text{MeOH}}}} \right)}{\left[1 + k_1 p_{\text{CO}} + k_2 p_{\text{MeOH}} \right]^2} \quad (5.6)$$

$$r_{\text{DME}} = \frac{k_{\text{DME}}^* \left(p_{\text{MeOH}}^2 - \frac{p_{\text{DME}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{P_{\text{DME}}}} \right)}{\left[1 + k_3 p_{\text{MeOH}} + k_4 p_{\text{H}_2\text{O}} + k_5 p_{\text{DME}} \right]^2} \quad (5.7)$$

$$r_{\text{rWGS}} = p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{K_{p_{\text{H}_2\text{O}}}} \quad (5.8)$$

Die zu diesem global-kinetischen Ansatz gehörigen Parameter sind in Tabelle 5.12 in der umparametrisierten Form (siehe Abschnitt 4.4), wie sie für den Optimierer zugänglich gemacht wurden, zusammengefasst und den zurück transformierten Ergebnisse sowie dem Konfidenzbereich gegenübergestellt. Der Ansatz ist hinsichtlich der Betriebsparameter auf die in Tabelle 5.8 genannten Bereiche eingeschränkt.

Tabelle 5.12: Parameter des vereinfachten, global-kinetischen Ansatz der direkten Dimethylether-Synthese nach Gleichung (5.6) bis (5.8) mit $k_i^*(T) = e^{k_{i,0}^* - E_{A,i}^* \left(\frac{T^*}{T} - 1 \right)}$ nach Gleichung (4.15) mit $T^* = 523 \text{ K}$

Parameter	Parametrisierter Wert	Konfidenzintervall 95 %	Rücktransformierter Wert
$k_{0,\text{MeOH}}^*$	-7.66	± 3.26	$8.83 \cdot 10^3 \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{s bar}^3}$
E_{MeOH}^*	16.75	± 2.59	$72.8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
k_1	-0.44	± 1.93	0.64 bar^{-1}
k_2	1.88	± 1.65	6.53 bar^{-1}
$k_{0,\text{DME}}^*$	2.50	± 7.63	$1.17 \cdot 10^{14} \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{Kat}} \text{s bar}^2}$
E_{DME}^*	29.90	± 5.68	$130.0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
k_3	3.65	± 4.28	38.4 bar^{-1}
k_4	4.23	± 3.68	68.9 bar^{-1}
k_5	1.59	± 1.89	4.88 bar^{-1}

Das Paritätsdiagramm dieses Ansatzes gegenüber den experimentellen Werten aus dem Berty-Reaktor ist in Abbildung 5.22 dargestellt. Die Fehlerquadratsumme sinkt um 80 % gegenüber der Anpassung des Ansatzes nach P. RATAMANALAYA ET AL. 2011 an

die durchgeführten Ergebnisse. Die größten Abweichungen mit leicht über 20 % sind wieder bei Methanol zu erkennen, aber ohne systematische Abweichung wie in den zuvor geschilderten Ansätzen in Abschnitt 5.2.1. Darüber hinaus kann zwischen den Punkten mit der größten Abweichung keine Korrelation gefunden werden, weshalb auch experimentelle Streuung nicht ausgeschlossen werden kann.

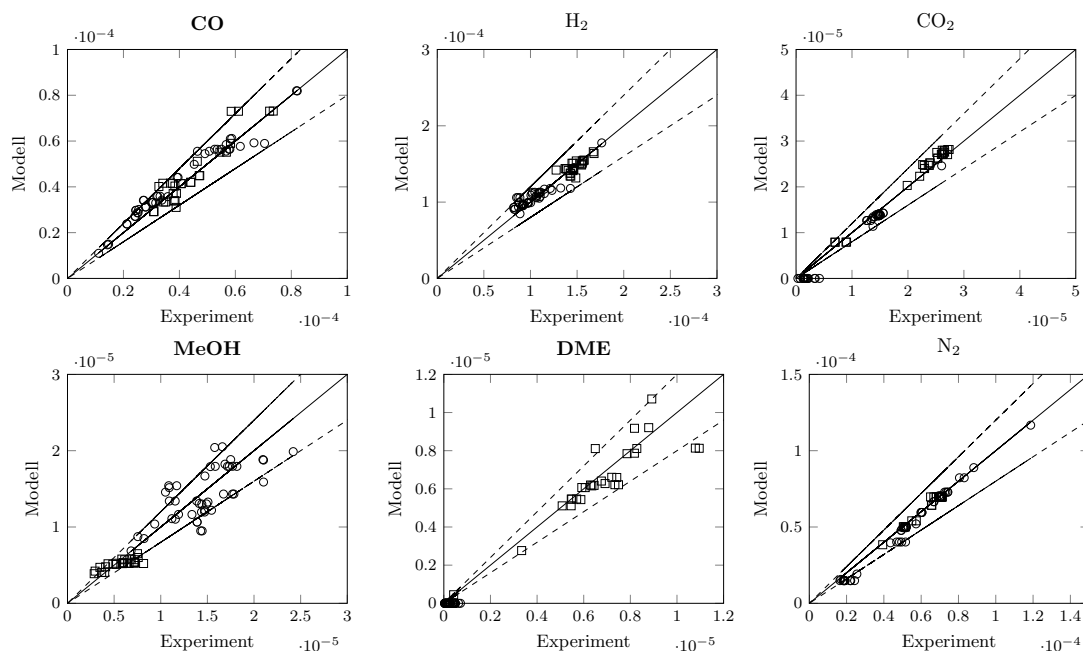


Abbildung 5.22: Paritätsdiagramm der Stoffmengenströme am Austritt in mol/s berechnet nach dem global-kinetischen Ansatz in Gleichung (5.6) bis (5.8) (○ MeOH-Experimente, □ DME-Experimente, Abweichung: ±20 %)

Dieser Ansatz wird in das Festbettmodell implementiert und mit den zugehörigen Festbettversuchen verglichen. Dieser Abgleich ist bereits in diesem frühen Stadium hilfreich, da für den Geschwindigkeitsansatz wichtige Informationen auch aus dem Festbettreaktor extrahiert werden können, die aus den Versuchen im Berty-Reaktor nicht oder nur sehr schwer zugänglich sind. Hierzu zählen unter anderem die Eintrittsbedingungen, d. h. geringe Produkt- und hohe Eduktkonzentrationen. Aber auch das Verhältnis zwischen CO und CO₂, das über die WGS in ständigem Gleichgewicht steht, ist in einem Festbettreaktor deutlich einflussreicher. Während beim Berty-Reaktor nur die Austrittskonzentration entscheidend ist um daraus die Reaktionsgeschwindigkeit zu berechnen, ist beim Festbettreaktor auch die Reaktionsenthalpie ein entscheidender Faktor, folglich auf welchem Weg die Produkte gebildet werden. Ob CO₂ zunächst nach Gleichung (3.2) zu Methanol umgesetzt und dann mit dem zusätzlich aus der Dehydratisierung nach Gleichung (3.20) entstehenden Wassers über die WGS nach Gleichung (3.3) wieder gebildet wird, oder ob das CO₂ ohne Reaktionsbeteiligung durch

den Reaktor geht, ist in einem CSTR bei gleicher CO_2 -Austrittskonzentration somit nicht zu unterscheiden. In einem Festbettreaktor hätte der damit einhergehende Unterschied in der Reaktionsenthalpie von -245.8 kJ/mol mit Reaktionsbeteiligung des CO_2 gegenüber -205.1 kJ/mol ohne Reaktionsbeteiligung einen Einfluss auf das Temperaturprofil im Reaktor. Die Ergebnisse des geschilderten, implementierten Geschwindigkeitsansatzes im Vergleich zu den experimentellen Versuchen im Festbettreaktor werden in Abschnitt 5.4 skizziert.

Abschließend wird in Abbildung 5.23 die Temperaturabhängigkeit der entwickelten kinetischen Konstanten in Gleichung (5.6) und (5.7) in einem Arrheniusdiagramm mit den eingangs vorgestellten Literaturwerten verglichen. Auffällig ist die Abhängigkeit für die Methanol-Synthese aus CO nach P. RATAMANALAYA ET AL. 2011: mit einer geringeren Steigung und Verschiebung in Richtung positiver Ordinate hebt sich dieser Verlauf deutlich von allen anderen der Methanol-Synthese ab. Abgesehen von dieser Abweichung, liegen die Arrheniuskurven der Gleichung (5.6) und (5.7) in ähnlicher Größenordnung im Vergleich zur Literatur.

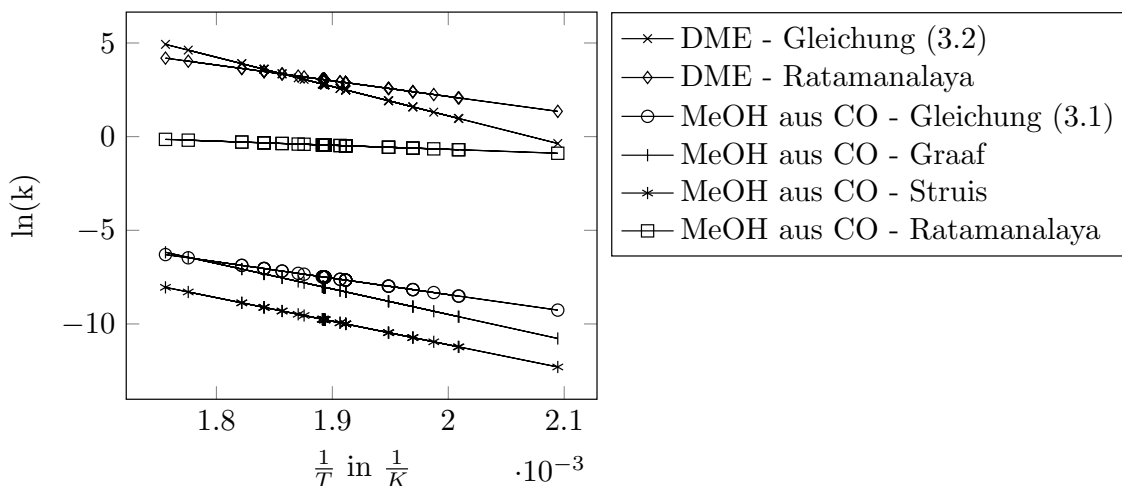


Abbildung 5.23: Arrheniusdiagramm der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für die DME- und MeOH-Reaktion nach Gleichung (5.6) und (5.7) im Vergleich zur Literatur [GRAAF ET AL. 1990, STRUIS & STUCKI 2001 und P. RATAMANALAYA ET AL. 2011]

Die Ergebnisse der Modellentwicklung eines möglichst einfachen kinetischen Kombinationsansatzes sowohl für die MeOH- als auch die DME-Reaktion lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Literaturkinetik wie z. B. von GRAAF ET AL. 1990 oder P. RATAMANALAYA ET AL. 2011 sind für den vorliegenden Katalysator und den weit gewählten Parameterbereich nicht geeignet.
- Experimente mit trockenem, CO_2 -freiem Feed zeigen ebenfalls eine eindeutige Methanolbildung aus CO, weshalb diese Reaktion in Kombination mit der Etherbildung und der Wasser-Gas-Shift-Reaktion gewählt wurde. Da für das

vorliegende Katalysatorgemisch CO_2 -Gehalte von unter 10 % einzuhalten sind um die Haltbarkeit zu garantieren, kann ein CO_2 -Überschuss ausgeschlossen werden.

- Die parallele Anpassung aller drei Reaktionsgleichungen mit frühzeitigem Abgleich des Festbettreaktors ist von Vorteil, um möglichst viele Einflussfaktoren zu identifizieren und zu berücksichtigen. Hierzu zählen u. a. die Folgereaktion, geringe Produktkonzentrationen oder auch die Reaktionsenthalpie.
- Ohne Berücksichtigung von MeOH im Hemmterm des Geschwindigkeitsansatzes der Methanolreaktion ist diese bei Anwesenheit des DME-Katalysators, d. h. bei kontinuierlichem Entfernung des MeOH-Produktes, nicht aktiv genug. Es kann nicht ausreichend schnell Methanol für die Dehydratisierung im Modell nachgebildet werden.
- Ohne Berücksichtigung eines Edukts im Hemmterm des Geschwindigkeitsansatzes der Methanolreaktion zeigt das Festbettmodell am Reaktoreintritt einen viel zu schnellen Reaktionsverlauf (Hot-Spot deutlich früher und stärker als im Experiment). Folglich muss mindestens ein Edukt im Hemmterm berücksichtigt werden, hier CO.
- Von einem Ansatz für die Terme der Absorptionshemmung mit Temperatureinfluss wird aufgrund der geringen Informationsdichte abgesehen. Durch die Erhöhung der Anzahl anzupassender Parameter erhöht sich die Komplexität des Modells. Durch mehr Parameter kann zwar durchaus ein besseres Ergebnis in Form einer geringeren Fehlerquadratsumme, aber nicht zwingend ein besseres Modell erhalten werden. Durch die negativen Aktivierungsenergien für die Adsorption liegt die Vermutung nahe, dass durch die Anpassung mit dem Ansatz von van't Hoff fälschlicher Weise eine nachgewiesene Porendiffusion abgebildet wird.
- Die bislang beste Anpassung hinsichtlich Fehlerquadratsumme unter den vereinfachten Annahmen wird erreicht mit Methanol und CO als quadratischem Hemmterm des Geschwindigkeitsansatzes der Methanolreaktion und Wasser, Methanol und DME im Ansatz für die Dehydratisierung.

Ziel war die Erstellung einer möglichst einfachen Global-Kinetik, die sowohl reine Methanolversuche als auch Versuche der direkten DME-Synthese bestmöglich abbildet. Dadurch ergibt sich ein sehr weiter Parameter- und folglich gewünschter Gültigkeitsbereich, was eine verringerte Genauigkeit mit sich bringen kann.

Als empfohlenes Verbesserungspotential für weitere Arbeiten zählt in erster Linie die Untersuchung des womöglich wechselnden Mechanismus der Methanol-Synthese oder parallel stattfindender Mechanismen. Mit dem vorliegenden Berty-Reaktor kann dies jedoch nicht untersucht werden, da die WGS immer sehr schnell und nahe am Gleichgewicht ist. Folglich liegt am Reaktoraustritt und somit am Katalysator immer H_2O , CO und CO_2 vor, auch bei trockenem, CO_2 -freien Eduktgas. Grund hierfür sind die bereits geschilderten Nebenreaktionen [LEE ET AL. 1993]. Dadurch wird die Unterscheidung zwischen CO- und CO_2 -Hydrierung im CSTR schwierig. Ein Lösungsansatz wäre, die Vermessung des Katalysators in einem Rohrreaktor, welcher instationäre Messungen

ermöglicht. Durch Experimente im differentiell betriebenen Rohrreaktor können die Konzentrationsbereiche aller Komponenten erweitert, in diesem Fall erniedrigt, werden. Für die Modellverbesserung sind insbesondere die Komponenten MeOH, CO₂ und H₂O von Interesse. Mit dem Vorteil, möglichst geringe Konzentrationsbereiche in diesem Aufbau zu generieren, geht der Nachteil einher, dass die Messgenauigkeit der Analytik an Einfluss gewinnt. Anstelle der vorhandenen manuellen Analytik ist eine automatisierte Onlineanalytik zu empfehlen.

Zusätzlich zur Untersuchung des MeOH-Mechanismus ist eine detaillierte Beschreibung der WGS-Reaktion in Betracht zu ziehen. Zwar wurde im vorliegenden Aufbau in den stationären Versuchen nahezu immer das Gleichgewicht der WGS erreicht, aber bei instationären Versuchen sollte der Ansatz der WGS geprüft werden. Wie beispielsweise in der Literatur empfohlen, kann ein Richtungswechsel der WGS auftreten, der zu berücksichtigen ist [WILKINSON ET AL. 2016].

Neben diesen mechanistischen Untersuchungen, sind auch weitere Experimente mit CO₂ und insbesondere MeOH, DME und H₂O am Reaktoreintritt für eine größere Datengrundlage zu empfehlen, wenn dieser sehr breite Parameterbereich weiterhin abgedeckt werden soll. Alternativ könnte der Parameterbereich eingegrenzt werden, und z. B. auf CO₂-freie Versuche verzichtet werden, da diese großtechnisch nicht relevant sind.

Eine deutliche Verbesserung ist durch die Berücksichtigung der vorliegenden Porendiffusion der DME-Synthese zu erwarten. Um diese im kinetischen Modell zu berücksichtigen, wird ein intrinsischer Kinetikansatz als Grundlage benötigt, wie beispielsweise von HENKEL 2011 für die Methanol-Synthese gezeigt. Diese intrinsische Kinetik wird dann mit Diffusionstermen ergänzt, wodurch abermals ein deutlich komplexerer Ansatz entsteht. Für den intrinsischen Ansatz sind jedoch Experimente an möglichst kleinen Katalysatorpartikeln nötig, bei welchen Diffusion ausgeschlossen werden kann. Zuvor sollte bestimmt werden, welche Mindestgröße die Partikel im Berty-Reaktor haben müssen, um noch ausreichend Durchströmung durch die Katalysatorschüttung zu gewährleisten und keine Bypass-Strömung durch zu hohen Druckverlust über die Schüttung zu generieren.

Auch die mikrokinetische Betrachtung einer dynamischen Änderung der aktiven Oberfläche, der Partikelform und -morphologie und in Abhängigkeit des Redoxpotentials des Gases wie sie bereits von OVESEN ET AL. 1997 und GRUNWALDT ET AL. 2000 untersucht wurden, sollte in Betracht gezogen werden.

5.3 Versuche im Festbettreaktor

Den Versuchen im Festbettreaktor wurde ein Leerrohrversuch vorangestellt, um sicher zu gehen, dass der erzielte Umsatz dem Katalysator zuzuschreiben ist. Im Gegensatz zu den eingangs vorgestellten Laborversuchen, die der Entwicklung eines kinetischen Modells zu Grunde liegen, ist bei den im Folgenden vorgestellten Versuchen im Festbettreaktor

ein geringer Abstand zum thermodynamisches Gleichgewicht, also ein hoher Umsatz angestrebt. Wie in Abschnitt 4.2 vorgestellt, handelt es sich um einen Rohrreaktor, der mit Thermo-Öl temperiert ist. Die Eintritts- und Kühltemperatur sind bei allen Versuchen einheitlich. Die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts beruht auf dieser vordefinierten einheitlichen Temperatur. Die Thermoelemente zur Erfassung eines axialen Temperaturprofils messen lokale Temperaturen in der Rohrmitte.

Wie in Abschnitt 4.3 erläutert und in Abbildung 4.7 dargestellt, wird für die Methanolversuche eine Inertschüttung und eine MeOH-Schüttung in den Reaktor eingefüllt. Letztere ist mit Inertmaterial verdünnt. Für die Versuche zur direkten DME-Synthese im Festbettreaktor ist die Katalysatorschüttung in drei Bereiche unterteilt:

- Inert
- MeOH-Schüttung
- DME-Schüttung

Ohne weitere Hinweise sind die im folgenden genannten Raumgeschwindigkeiten immer auf das gesamte Bett bezogen und bei den Versuchen zur direkten DME-Synthese deutlich geringer, wie die nachfolgende Tabelle 5.13 zeigt. Hintergrund ist die Einstellung der auf das reine DME-Bett bezogenen Raumgeschwindigkeit (ohne Berücksichtigung der MeOH-Schüttung vorab) auf $2850 - 5370 \text{ 1/h}$. Die untere Grenze des untersuchten Bereichs der Raumgeschwindigkeit der direkten DME-Synthese ergibt sich aus den minimal einstellbaren Volumenströmen ($GHSV_{ges} = 1960 \text{ 1/h}$) über die Massendurchflussregler (MFC) und Regelventile des Festbettreaktors.

Tabelle 5.13: Vergleich der Katalysatorbelastung und Betriebsbedingungen im Festbettreaktor zwischen MeOH- und direkter DME-Synthese für den jeweiligen Referenzpunkt

Parameter	MeOH-Versuche	DME-Versuche
$GHSV_{\text{MeOH}}$	$4730 \frac{1}{\text{h}}$	$7767 \frac{1}{\text{h}}$
$GHSV_{\text{DME}}$	-	$3554 \frac{1}{\text{h}}$
$GHSV_{ges}$	$4730 \frac{1}{\text{h}}$	$2438 \frac{1}{\text{h}}$
T	250 °C	250 °C
p	50 bar	50 bar
SN	2.0	2.0
CO ₂ -Anteil im Feed	4 % _{mol}	5 % _{mol}

Wie bereits im Berty-Reaktor werden die relevanten Prozessparameter auch im Festbettreaktor sowohl für die Methanol-Synthese als auch für die direkte DME-Synthese variiert und im Folgenden vorgestellt. Eine tabellarische Übersicht der einzelnen Versuche im Festbettreaktor findet sich in Tabelle A.7 und Tabelle A.8 in Anhang A.4.

5.3.1 Variation der Temperatur im Festbettreaktor

Im Gegensatz zur Variation der Temperatur im Labormaßstab wie in Abschnitt 5.1.3 gezeigt, ist bei der Variation im Festbettreaktor die Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht angestrebt. Die im Folgenden genannten Temperaturen beziehen sich immer auf die einheitliche Reaktoreintritts- und Kühltemperatur des Festbettreaktors. Die in der Rohrmitte gemessenen, axialen Temperaturprofile werden als solche gekennzeichnet.

Einfluss der Temperatur bei der Methanol-Synthese

Das Ergebnis der Variation der Temperatur bei der Methanol-Synthese im Festbettreaktor ist in Abbildung 5.24 dargestellt. Links ist zu erkennen, dass sich der Umsatz der Methanol-Synthese erwartungsgemäß mit steigender Temperatur an das thermodynamische Gleichgewicht annähert. Bei 50 bar, $SN = 2.0$, ohne CO_2 am Reaktoreintritt und einer Raumgeschwindigkeit von 4730 l/h nähert sich bei ca. 260°C der experimentelle CO-Umsatz mit 22 % dem Gleichgewichtsumsatz von $X_{C,eq} = 27\%$. Die im Folgenden genannten Gleichgewichtswerte sind auf Grundlage der konstanten Eintritts- und Reaktormanteltemperatur berechnet.

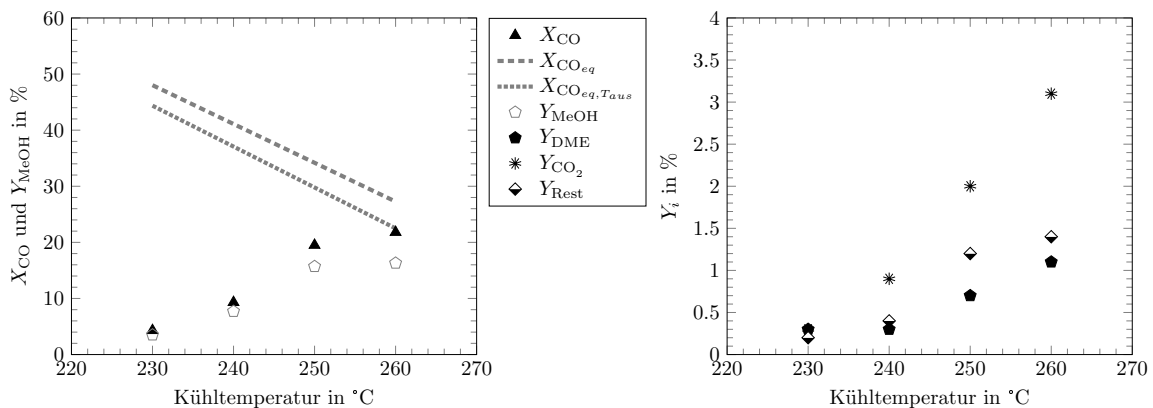


Abbildung 5.24: Einfluss der Temperatur auf Umsatz und Ausbeute der MeOH-Reaktion im Festbettreaktor bei $p = 50 \text{ bar}$, $SN = 2.0$, $\text{CO}_{2, \text{ein}} = 0 \text{ \%}_{\text{mol}}$, $GHSV = 4730 \frac{1}{\text{h}}$

Die in Abbildung 5.24 dargestellten Ausbeuten Y_i zeigen für Methanol einen bis 250°C ansteigenden Verlauf von 4 % bis 16 %. Mit weiterer Temperaturerhöhung knickt der Verlauf durch eine geringere Steigung ab, obwohl das Gleichgewicht noch nicht vollständig erreicht ist. Die im rechten Diagramm von Abbildung 5.24 dargestellten Ausbeuten der Neben- und Folgeprodukte DME, CO_2 und aller weiteren und unter Rest zusammengefasster Komponenten zeigen einen stetigen Anstieg mit der Temperatur. Da der Umsatz von 250°C auf 260°C mit 20 % auf 22 % aufgrund der Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht nur noch wenig ansteigt, sind die bei höheren Temperaturen bevorzugt ablaufenden Neben- und Folgereaktionen eine Erklärung für die Stagnation der Methanolausbeute. Die Summe der Ausbeute aller gemessenen

Nebenprodukte der MeOH-Synthese (DME, CO_2 und Rest) steigt von 0.8 % auf 5.6 % an.

Bei den Versuchen im Festbettreaktor spielt auch das resultierende Temperaturprofil eine entscheidende Rolle, da durch die exothermen Reaktionen sog. Hot-Spots entstehen. Je heißer die Reaktionstemperatur ist, umso geringer ist der thermodynamische Gleichgewichtsumsatz der exothermen Reaktion. Besonders entscheidend wäre demnach die Temperatur am Reaktoraustritt, die meist über der Eintritts- und Kühltemperatur liegt, weshalb das anhand der Kühltemperatur berechnete Gleichgewicht nicht vollständig erreicht werden kann. Ein Vergleich, wie stark der Gleichgewichtsumsatz durch die erhöhte Reaktortemperatur nahe des Austritts sinkt, zeigt Abbildung 5.24 links. Es ist einmal der mit der definierten Kühltemperatur berechnete Gleichgewichtsumsatz dargestellt und einmal der mit kurz vor Reaktoraustritt punktuell gemessenen Temperatur berechnete. Letzterer ist stets geringer. Wie in Abbildung 5.24 links zu sehen, steigt X_{CO} zwischen 250°C und 260°C nicht weiter an, obwohl noch ein Abstand zum thermodynamischen Gleichgewicht bezogen auf die Kühltemperatur vorliegt. Bei Betrachtung des dazugehörigen Temperaturprofils in Abbildung 5.25 ist zu erkennen, dass die Temperatur kurz vor Austritt mit 268°C über der Kühltemperatur von 260°C liegt.

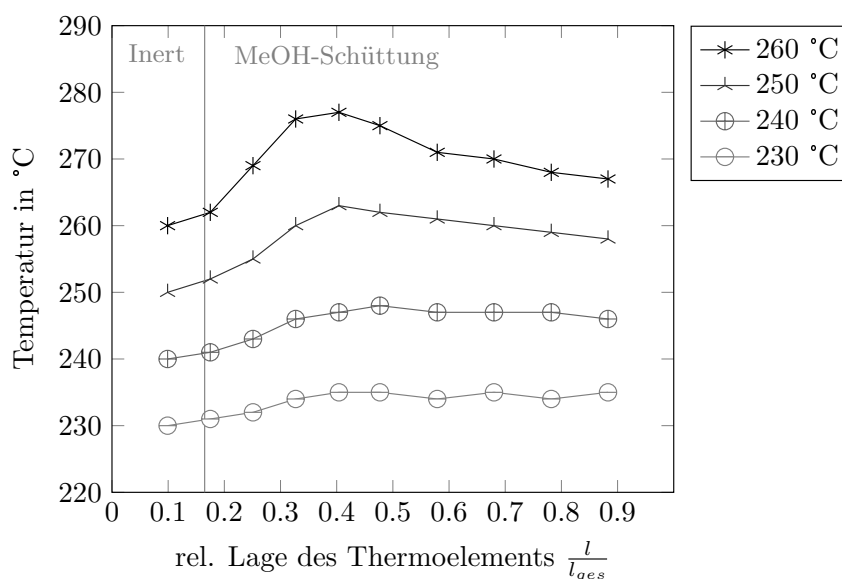


Abbildung 5.25: Einfluss der Gaseintritts- und Reaktorkühltemperatur auf das Temperaturprofil der Methanolreaktion im Festbettreaktor bei $p = 50 \text{ bar}$, $SN = 2$, $\text{CO}_{2,\text{ein}} = 0\%_{\text{mol}}$, $GHSV = 4730 \frac{1}{\text{h}}$

Die Berechnung der thermodynamischen Gleichgewichte anhand der gemessenen höheren Temperaturen am letzten Thermoelement in der Schüttung T_{aus} , ergeben stets geringere Umsätze. Diese sind ebenfalls in Abbildung 5.24 dargestellt, bezogen auf die jeweils eingestellte Kühltemperatur. Das letzte in der Schüttung befindliche Thermoelement liegt jedoch bei ca. 90 % der Schüttung und gibt somit nicht die exakte Austrittstemperatur wieder. Außerdem erfasst diese punktuelle Temperaturmessung nicht vollständig

die radial und axial ausgeprägten Temperaturprofile, wodurch eine exakte Angabe der Austrittstemperatur nicht möglich ist. Für die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichtes wird deshalb in der restlichen Arbeit dennoch die geregelte Eintritts- und Kühltemperatur des Festbettreaktors für die Gleichgewichtsberechnung herangezogen, da diese vordefiniert ist und kaum experimentellen Schwankungen unterliegt.

Das im Festbett je nach Eintritts- und Kühltemperatur resultierende axiale Temperaturprofil ist in Abbildung 5.25 dargestellt. Dabei ist in Form einer vertikalen Linie der Übergang von der Inertschüttung (Inert: α -Aluminiumoxid) am Eintritt hin zur aktiven Katalysatormischung für die Methanol-Synthese (MeOH-Schüttung: Kupferkatalysator gemischt mit Inertmaterial) gekennzeichnet. Bei allen untersuchten Temperaturen bildet sich ein axiales Temperaturprofil aus. Bei 230 °C zeigt sich ein nur schwach ausgeprägter Verlauf mit einer maximalen Temperatur von 235 °C am Reaktoraustritt. Mit zunehmender Eintritts- und Kühltemperatur steigt die Reaktionsgeschwindigkeit und es bildet sich ein Hot-Spot im mittleren Bereich der Schüttung aus, der ca. 17 °C über der Eintrittstemperatur von 260 °C das Maximum erreicht. Die Austrittstemperaturen liegen relativ betrachtet in allen Fällen 2 – 3 %_{rel} über der Eintritts- und Kühltemperatur. Mit steigender Kühltemperatur resultiert folglich ein stärker ausgeprägtes Profil mit größerem Hot-Spot, der sich mit höherer Reaktortemperatur leicht gen Eintritt verschiebt. Ursache dessen ist die mit der Temperatur ansteigende Reaktionsgeschwindigkeit und die limitierende reale radiale Wärmeabfuhr des Festbettreaktors.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass es sich bei der Temperaturmessung um axial zentrierte, punktuell messende Thermoelemente handelt, so dass das Maximum eines Hot-Spots auch zwischen zwei Messstellen liegen kann. Je nach Höhe können die entstehenden Hot-Spots auch die Katalysatorhaltbarkeit negativ beeinflussen (> 290 °C).

Einfluss der Temperatur bei der direkten DME-Synthese

Wie eingangs erläutert, ist für die Versuche zur direkten DME-Synthese im Festbettreaktor die Katalysatorschüttung in drei Bereiche unterteilt (siehe Abschnitt 4.2):

- Inert
- MeOH-Schüttung
- DME-Schüttung.

Der Einfluss der Eintritts- und Kühltemperatur auf den Umsatz und die Produktelektivitäten der direkten DME-Synthese im Festbettreaktor ist in Abbildung 5.26 dargestellt. Der Abstand zum thermodynamischen Gleichgewicht der direkten DME-Synthese im Festbettreaktor ist bei geringen Temperaturen deutlich geringer als bei der reinen Methanolreaktion, wie der Vergleich von Abbildung 5.24 links mit Abbildung 5.26 links zeigt. Der Vergleich der Gleichgewichtsberechnung, bezogen auf die eingestellte Kühltemperatur und der Temperatur an der letzten Messstelle im Reaktor, für die direkte DME-Synthese ist ebenfalls in Abbildung 5.26 dargestellt, bezogen auf die entsprechende Kühltemperatur. Der Einfluss ist jedoch deutlich geringer als bei der

reinen MeOH-Synthese. Der experimentell gemessene Umsatz bleibt trotz steigender Temperatur von 230 °C auf 250 °C konstant bei 48 %, was jedoch einer Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht entspricht, da dies mit zunehmender Temperatur abnimmt. Bei 260 °C sinkt X_C auf 42 %.

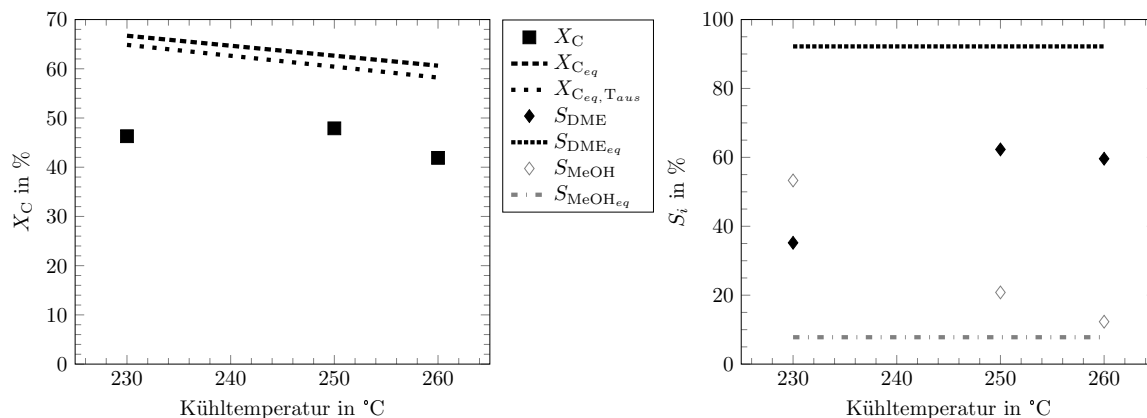


Abbildung 5.26: Einfluss der Temperatur auf den Umsatz und die Selektivität der direkten DME-Synthese im Festbettreaktor bei $p = 50$ bar, $SN = 2.0$, $CO_{2, ein} = 5.0$ %_{mol}, $GHSV = 1630$ $\frac{1}{h}$

Gemäß thermodynamischem Gleichgewicht sind die Selektivitäten der beiden Hauptkomponenten Methanol und DME über den untersuchten Temperaturbereich mit 8 % (Methanol) bzw. 92 % (DME) konstant. Experimentell zeigen die Versuchsergebnisse jedoch einen deutlichen Einfluss der Eintritts- und Kühltemperatur auf die Produktselektivitäten, wie Abbildung 5.26 rechts zeigt. Im Bereich von 230 °C bis 250 °C sinkt die MeOH-Selektivität deutlich von 53 % auf 21 %, während die DME-Selektivität von 35 % auf 62 % ansteigt. Bei 230 °C ist die DME-Reaktion noch nicht ausreichend schnell, weshalb in Abbildung 5.26 rechts die MeOH-Selektivität mit 53 % noch über der DME-Selektivität bei 35 % liegt. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Verhältnis der Selektivitäten hin zu DME, wie bereits in Abschnitt 5.1.3 bei den Berty-Versuchen der direkten DME-Synthese im Bereich von 220 – 250 °C gezeigt. Der Temperaturbereich in welchem die Verschiebung der Selektivitäten stattfindet ist aufgrund des ausgeprägten Temperaturprofils im Festbettreaktor gegenüber den Berty-Versuchen hin zu geringeren Reaktortemperaturen verschoben. Im Berty-Reaktor konnte gezeigt werden, dass bei ca. 250 °C die MeOH- und die DME-Stoffmengenbildungsgeschwindigkeit gleich schnell ist (siehe Abbildung 5.8). Wie die Reaktionsgleichungen zeigen, ist die DME-Selektivität doppelt so groß wie die MeOH-Selektivität.

Bei weiterer Temperaturerhöhung des Festbettreaktors auf 260 °C sinken beide Selektivitäten in Abbildung 5.26 rechts unterschiedlich stark. Während die DME-Selektivität noch 60 % erreicht, sinkt die MeOH-Selektivität auf nur noch 12 %. Grund hierfür ist neben der erhöhten Prozesstemperatur insbesondere die resultierende, weitaus höhere Temperatur im Katalysatorbett. Durch steigende Temperaturen sinken die Gleichgewichtswerte für MeOH und DME und die in Abschnitt 5.1.2 geschilderte Porendiffusion gewinnt an

Einfluss. Diese kann sowohl den Umsatz als auch die Produktselektivitäten entscheidend mitbestimmen.

Bei den gewählten Betriebsbedingungen zeigen die axialen, in der Reaktormitte gemessenen Temperaturprofile der direkten DME-Synthese in Abbildung 5.27 bereits bei 230 °C im ersten aktiven Reaktorteil (MeOH-Schüttung) einen stark ausgeprägten Hot-Spot mit Werten von bis zu 30 °C über der Kühltemperatur. Der zweite aktive Teil der Schüttung (DME-Schüttung) zeigt bei 250 °C und 260 °C nochmals einen geringen Anstieg. Als kritisch hinsichtlich entstehender Wärmeströme kann bei allen drei untersuchten Temperaturen der Bereich der MeOH-Schüttung gesehen werden. Die Ausprägung des Hot-Spots nimmt zwar mit steigender Kühltemperatur ab (Limitierung durch Gleichgewicht führt zu geringerem Umsatz), erreicht jedoch in diesem Bereich mindestens 20 °C mehr als die Kühltemperatur. So dass bei 260 °C Eintritts- und Kühltemperatur in der Reaktormitte 280 °C gemessen werden. Aufgrund der punktuellen Temperaturmessung ist davon auszugehen, dass es lokal zu noch höheren Temperaturen kommen kann. Dies stellt insbesondere für die Haltbarkeit des Methanolkatalysators einen kritischen Bereich dar, da bei diesen hohen Temperaturen das Sintern der aktiven Kupferpartikel relevant wird, was zu einer irreversiblen Deaktivierung führt (siehe Abschnitt 3.1.5 und 3.2.6).

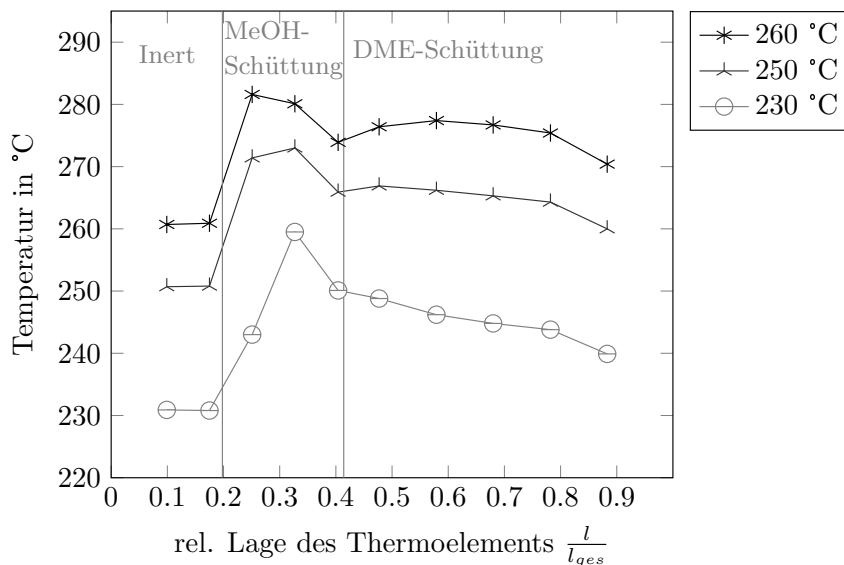


Abbildung 5.27: Einfluss der Gaseintritts- und Reaktorkühltemperatur auf das Temperaturprofil der direkten DME-Synthese im Festbettreaktor bei $p = 50$ bar, $SN = 2.0$, $CO_{2, ein} = 5.0$ %_{mol}, $GHSV_{ges} = 1630$ $\frac{1}{h}$

Aus dem Vergleich der Abbildungen 5.26 und 5.27 kann gefolgert werden, dass mit der Technikumsanlage und den hier gewählten Bedingungen eine Prozess-/Kühltemperatur von 250 °C nicht überschritten werden sollte um zum einen eine maximale DME-Ausbeute zu erreichen und zum anderen um unter der für den Methanolkatalysator kritischen Temperatur von ca. 280 °C im Hot-Spot zu bleiben. Großtechnisch erfordert dies teilweise sehr enge Temperaturfenster bei den stark exothermen Reaktionen ein gutes

Wärmemanagement. Der im industriellen Maßstab immer vorhandene Recyclestrom kommt dem entgegen, da durch die Rückführung eines Teils des Produktstroms, auch das Temperaturprofil abflacht.

Für eine großtechnische Anwendung ist es nötig, den Abstand zum thermodynamischen Gleichgewicht weiter zu verringern. Die Untersuchung der geschichteten Katalysatorfüllung im Technikumsreaktor mit begrenzter Länge führt zu relativ kurzen aktiven Betten und bei der gewählten $GHSV_{ges} = 1630 \text{ 1/h}$ zu folglich geringen Volumenströmen und Strömungsgeschwindigkeiten. Für eine weitere Annäherung an das Gleichgewicht, müssten entweder die Volumenströme weiter gesenkt oder das Katalysatorvolumen erhöht werden. Bei den in Abbildung 5.27 dargestellten Versuchen liegt die nach Gleichung (4.4) berechnete Partikel-Reynolds-Zahl im Bereich von $Re_P = 63 - 66$ und damit im Übergangsbereich zwischen laminarer und turbulenter Strömung. Geringere Volumenströme können demnach Probleme im Stoff- und Wärmetransport verstärken, weshalb nur ein größeres Katalysatorvolumen empfohlen werden kann. Da eine Vergrößerung des Reaktorrohrdurchmessers aufgrund der einhergehenden schlechteren Wärmeabfuhr aus der Rohrmitte nicht empfohlen werden kann, sollte das Reaktorvolumen über die Länge deutlich vergrößert werden. Für weiterführende Betrachtungen sei auf Abschnitt 5.4.2 verweisen.

Der in Abschnitt 3.2.2 geschilderte, allgemeine thermodynamische Vorteil der direkten DME-Synthese ist aufgrund der folgenden Unterschiede zwischen den MeOH- und DME-Experimenten nicht aus dem Vergleich von Abbildung 5.24 mit Abbildung 5.26 ersichtlich:

- Unterschiedliche Katalysatormengen für die Methanol-Synthese (Bei DME-Synthese weniger MeOH-Schüttung).
- Raumgeschwindigkeit bezogen auf das Gesamtbett ist deutlich geringer, da die Raumgeschwindigkeit der DME-Schüttung eingestellt wurde (siehe Tabelle 5.13).
- Experimente der direkten DME-Synthese mit gleicher Stöchiometriezahl durchgeführt, aber stets mit $5.0 \text{ \%}_{\text{mol}} \text{ CO}_2$ im Feed, dessen Einfluss im folgenden Abschnitt geschildert wird.

5.3.2 Einfluss der Zusammensetzung des Feedgases im Festbettreaktor

Wie bereits bei den Berty-Experimenten geschildert, hat CO_2 die Eigenschaft, die Methanolreaktion zu beschleunigen, was auch in den Festbettreaktorversuchen bestätigt werden kann. Bei konstanter und als Referenzpunkt definierter Stöchiometriezahl $SN = 2.0$ ($p = 50 \text{ bar}$, $T = 250 \text{ °C}$) wird bei den Methanolversuchen im Festbettreaktor die CO_2 -Konzentration am Eintritt variiert. Abbildung 5.28 zeigt das Ergebnis, welches sich mit den Beobachtungen im Labor deckt.

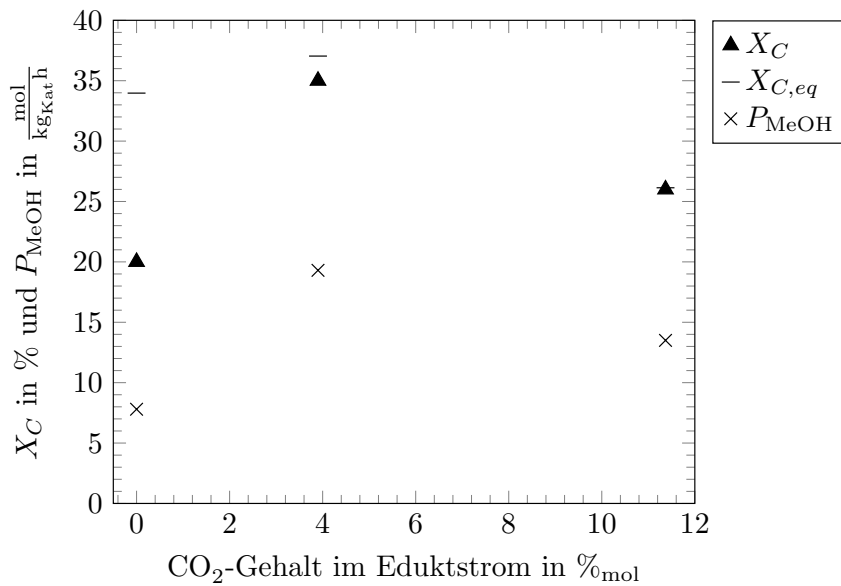


Abbildung 5.28: Einfluss des CO₂-Gehaltes im Eduktstrom auf den Kohlenstoffumsatz und die MeOH-Produktivität der MeOH-Synthese bei $p = 50 \text{ bar}$, $SN = 2.0$, $T = 250 \text{ °C}$, $GHSV = 4730 \frac{1}{\text{h}}$

Während bei Versuchen ohne CO₂ am Eintritt ein großer Abstand zum thermodynamischen Gleichgewicht zu beobachten ist ($X_C = 20 \%$ zu $X_{C,eq} = 34 \%$), beschleunigt die Zugabe von 4% mol CO₂ bei konstanter Raumgeschwindigkeit $GHSV$ und Kohlenstoffpartialdruck p_C die Reaktion und der Gleichgewichtsumsatz von 37% wird mit experimentell gemessenen 35% nahezu erreicht. Auch die MeOH-Produktivität steigt nahezu um das 2.5-fache von 7.8 mol/kgKat.h auf 19.3 mol/kgKat.h . Bei 11% mol CO₂ gegenüber dem Versuch ohne wird das Gleichgewicht bei gleichbleibender Raumgeschwindigkeit erreicht, was zeigt, dass die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit mit CO₂ schneller sein muss, da der Abstand zum Gleichgewicht geringer wird. Wie jedoch bereits in Abschnitt 5.1.4 und 5.1.6 anhand der Laborexperimente geschildert, führt eine größere CO₂-Konzentration am Eintritt zu einem sinkenden Gleichgewichtsumsatz und verringert die Langzeitstabilität des Katalysators.

Dass die Reaktionsgeschwindigkeit positiv von geringen Anteilen an CO₂ beeinflusst wird, ist auch am Temperaturprofil des Festbettreaktors deutlich zu erkennen, wie Abbildung 5.29 zeigt. Während bei CO₂-freiem Synthesegas ein eher flaches Temperaturprofil mit einem maximalen Temperaturanstieg von ca. 12 °C bei etwa 40% der Reaktorlänge zu erkennen ist, ist das Profil mit 4% mol CO₂ das am stärksten ausgeprägte. Das Thermoelement mit der maximal gemessenen Temperatur 279 °C , was einem Hot-Spot von 29 °C entspricht, befindet sich bei 33% der Reaktorlänge und damit deutlich Richtung Eintritt verschoben. Die Austrittstemperatur dieser beiden Versuchsreihen liegt jeweils bei 257 °C .

Das Temperaturprofil bei 11% mol CO₂ liegt zwischen den beiden anderen, wobei auch hier der gemessene Hot-Spot von 269 °C bei 33% der Reaktorlänge liegt. In beiden Fällen mit CO₂ wird somit der Hot-Spot in Richtung Reaktoreintritt verschoben, der aber

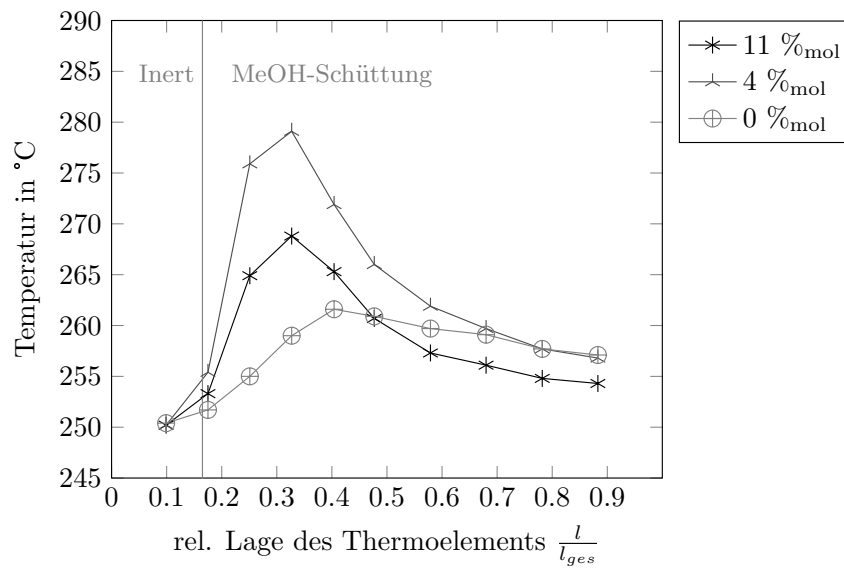


Abbildung 5.29: Einfluss des CO₂-Gehaltes im Eduktstrom auf das Temperaturprofil der MeOH-Synthese im Festbettreaktor bei $p = 50$ bar, $SN = 2.0$, $T = 250$ °C, $GHSV = 4730 \frac{1}{h}$

mit zunehmendem CO₂-Gehalt geringer ausgeprägt ist. Bei diesen Versuchen überwiegt der CO₂ Anteil im Feedgas mit 11 %_{mol} gegenüber CO mit 9 %_{mol} und stellt somit die Haupt-Kohlenstoffquelle der Methanol-Synthese dar. Da die Reaktionsenthalpie der CO₂-Hydrierung zu Methanol ($\Delta H_{300K} = -49.2$ kJ/mol) geringer ist als die für die CO-Hydrierung ($\Delta H_{300K} = -90.8$ kJ/mol), ist ein geringer ausgeprägtes Temperaturprofil die Folge.

Bei der CO₂-Variation wurde neben Druck und Temperatur auch die Stöchiometriezahl sowie der Kohlenstoffpartialdruck konstant gehalten, hier $SN = 2.0$ sowie $p_C \approx 11$ bar. Mit steigendem CO₂-Gehalt sinkt die Stickstoffverdünnung und die Temperatur des Hot-Spots wird erhöht. Ein positiver Einfluss geringer CO₂-Anteile auf die Methanolreaktion kann bestätigt werden, da der Umsatz und die Produktivität steigt. Das damit einhergehende stärker ausgeprägte Temperaturprofil kann jedoch insbesondere für die Auslegung großtechnischer Reaktoren eine Herausforderung darstellen.

5.3.3 Variation der Raumgeschwindigkeit im Festbettreaktor

Bei konstanter Katalysatormasse und -volumen wird der Stoffmengenstrom und damit die Raumgeschwindigkeit im Festbettreaktor variiert. Die Raumgeschwindigkeit ist in der vorliegenden Arbeit definiert als Normvolumenstrom bezogen auf das Katalysatorvolumen.

Einfluss der Raumgeschwindigkeit bei der Methanol-Synthese

Der Einfluss der Raumgeschwindigkeit $GSHV$ bei der Methanol-Synthese ist in Abbildung 5.30 in Form des austretenden Stoffmengenstroms \dot{n}_i gezeigt. Auffällig ist, dass auch bei trockenem, CO_2 -freiem Synthesegas als Nebenprodukt CO_2 entsteht, das über die WGS gebildet wird. Das dafür nötige Wasser entsteht in den Neben- und Folgereaktionen wie beispielsweise der DME-Reaktion [OTT ET AL. 2012, ERTL ET AL. 1997]. Somit entsteht auch mit der Katalysatormischung aus Inertmaterial und Methanolkatalysator (ohne saurer Katalysatorkomponente für DME) bereits nachweislich DME mit bis zu 0.2 mol/h bei einer Raumgeschwindigkeit von ca. 2400 1/h . Alle weiteren Neben- und Folgeprodukte sind unter \dot{n}_{Rest} zusammengefasst und liegen mit 0.3 mol/h in Summe geringfügig über DME. Diese setzen sich in erster Linie aus höheren Alkoholen und niederen Kohlenwasserstoffen zusammen.

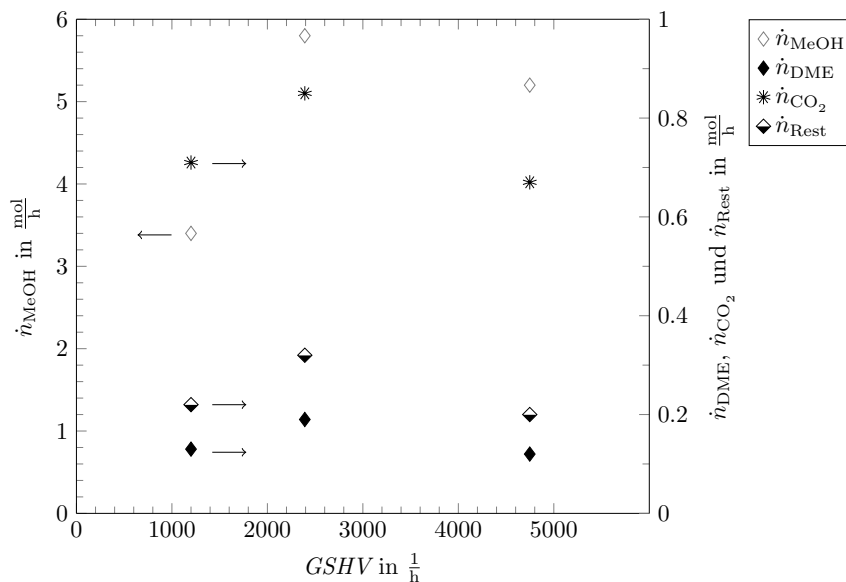


Abbildung 5.30: Einfluss der Raumgeschwindigkeit $GSHV$ auf die austretenden Stoffmengenströme der Methanol-Synthese im Festbettreaktor bei $p = 50 \text{ bar}$, $T = 250 \text{ °C}$, $SN = 2.0$, ohne CO_2

Alle Komponenten haben bei ca. 2400 1/h ein Maximum, das bei MeOH am stärksten ausgeprägt ist. Da mit steigender $GSHV$ mehr Edukt für die Umsetzung zur Verfügung steht, wäre ein stetiger Anstieg zu erwarten. Bei einer $GSHV$ von 2400 1/h ist jedoch die Verweilzeit im Reaktor nicht mehr ausreichend das gesamte Edukt umzusetzen. Dies zeigt auch der Vergleich mit dem Gleichgewichtsumsatz in Abbildung 5.31.

Der Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Produktausbeuten ist in Abbildung 5.31 gezeigt. Bei einer Raumgeschwindigkeit von 2400 1/h ($p = 50 \text{ bar}$, $T = 250 \text{ °C}$, $SN = 2.0$ ohne CO_2) wird der Gleichgewichtsumsatz der Methanolreaktion von 34% erreicht, bei 1200 1/h liegt der experimentelle Umsatz sogar etwas darüber, in erster Linie aufgrund von Neben- und Folgereaktionen, die in der Gleichgewichtsrechnung nicht berücksichtigt sind (Alkohole und Kohlenwasserstoffe). Der Kohlenstoffumsatz (Summe der Ausbeuten)

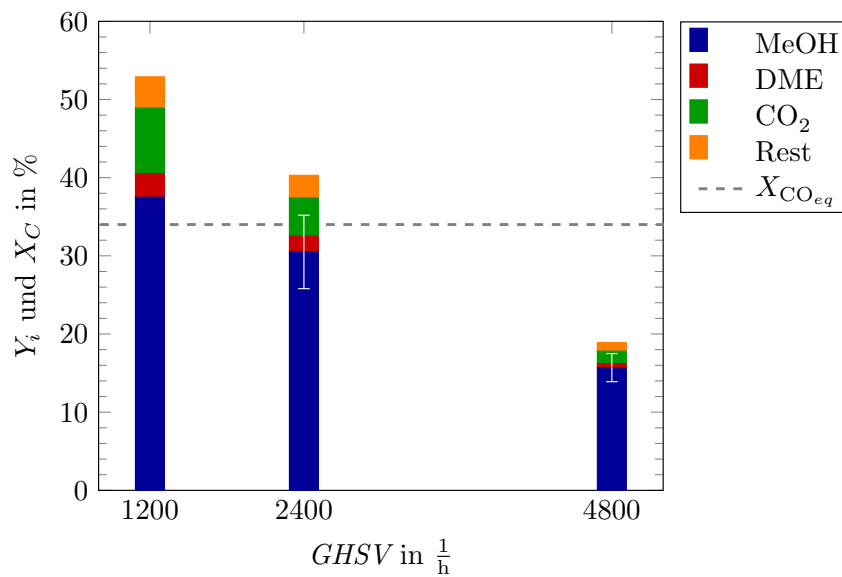


Abbildung 5.31: Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Produktausbeuten der Methanol-Synthese im Festbettreaktor bei $p = 50$ bar, $T = 250$ °C, $SN = 2.0$, ohne CO₂ (inkl. Standardabweichung der MeOH-Ausbeute ab drei Messungen)

sinkt erwartungsgemäß mit steigender Raumgeschwindigkeit. Die Summe aller erfassten Nebenkomponenten liegt bei 15 % ($GHSV = 1200$ 1/h), 10 % ($GHSV = 2400$ 1/h) und 4 % ($GHSV = 4800$ 1/h), eine ebenfalls mit der Raumgeschwindigkeit sinkende Tendenz. Für eine maximale MeOH-Ausbeute bei minimaler Nebenproduktbildung ist für CO₂-freie Betriebsbedingungen eine Raumgeschwindigkeit im Bereich von 2400 – 4800 1/h zu empfehlen.

Das Temperaturprofil der Methanol-Synthese in Abhängigkeit von der Raumgeschwindigkeit ohne CO₂ im Eduktgas ist in Abbildung 5.32 dargestellt und zeigt eine zu erwartende Verschiebung des Temperaturmaximums mit der Raumgeschwindigkeit in Richtung des Reaktoraustritts. Auffällig dabei ist, dass der gemessene Hot-Spot hinsichtlich der Raumgeschwindigkeit ein Maximum durchläuft. Zunächst ist ein Anstieg mit der Raumgeschwindigkeit zu beobachten, der bei weiterer Erhöhung der Raumgeschwindigkeit abflacht und der gemessene Temperaturpeak verbreitert sich. Während bei 1200 1/h und 2400 1/h eine maximale Temperatur von 266 °C bzw. 269 °C bei 25 – 33 % der Reaktorlänge erfasst wird, ist somit bei 4800 1/h ein deutlich breiteres Maximum von 259 – 262 °C auf einer Länge von 33 – 68 % des Reaktors zu beobachten. Da bei den beiden geringen Raumgeschwindigkeiten der Gleichgewichtsumsatz erreicht wird, wird der Reaktor im hinteren Bereich in erster Linie nur noch gekühlt, was sich in einer geringeren Austrittstemperatur bemerkbar macht.

Dass mit dem Anstieg der Raumgeschwindigkeit von 1200 1/h auf 2400 1/h das gemessene Temperaturmaximum ansteigt, kann einerseits an der punktuellen Temperaturmessung liegen, da ein lokal auftretender Hot-Spot zwischen den Messstellen (z. B. zweiter und dritter bei 1200 1/h oder dritter und vierter bei 2400 1/h) nicht erfasst werden kann.

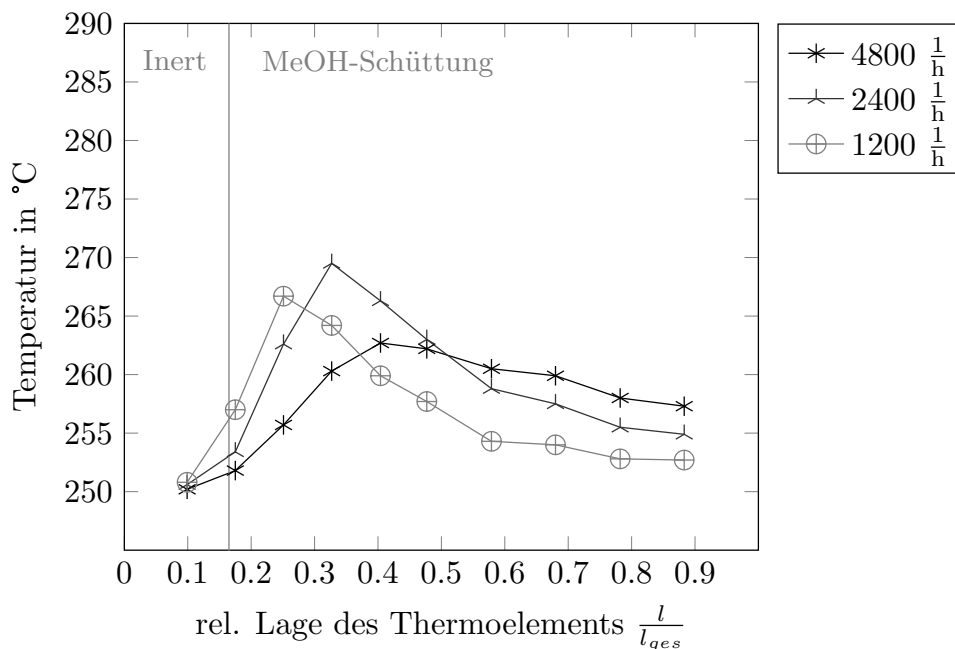


Abbildung 5.32: Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf das Temperaturprofil der MeOH-Synthese im Festbettreaktor bei $p = 50$ bar, $T = 250$ °C, $SN = 2.0$, ohne CO_2

Andererseits steht mit steigendem Synthesegasstoffmengenstrom mehr Edukt für die Umsetzung zur Verfügung. Solange die Reaktionsgeschwindigkeit ausreichend schnell ist um das Gleichgewicht mit steigender Raumgeschwindigkeit zu erreichen, steigt damit auch der durch die Exothermie der Reaktion frei werdende Wärmestrom.

Eine weitere Ursache, dass das Temperaturmaximum bei $1200 \frac{1}{h}$ unter dem bei $2400 \frac{1}{h}$ liegt, kann die geringere Strömungsgeschwindigkeit sein, durch welche nicht ausreichend Turbulenzen entwickelt wird um einen guten Wärmetransport zu gewährleisten. Die Bewertung des Strömungsverhaltens für diese Versuchsreihe anhand der Reynolds-Zahl belegt mit einem Bereich von $Re_P = 48 - 193$, dass möglichst hohe Strömungsgeschwindigkeiten eingestellt werden sollten um den Stoff- und Wärmetransport durch turbulente Eigenschaften zu verbessern. Da großtechnische Reaktoren bei gleicher Raumgeschwindigkeit und Rohrquerschnitt eine größere Katalysatormenge für erhöhte Produktkapazität haben, ist eine höhere Strömungsgeschwindigkeit und höhere Re_P die Folge, was den Stoff- und Wärmetransport aufgrund von Turbulenzen begünstigt. Bei der Raumgeschwindigkeit von $4800 \frac{1}{h}$ im Festbettreaktor steigt die Raumgeschwindigkeit dagegen so sehr, dass die Verweilzeit nicht ausreichend ist, um das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen (siehe Abbildung 5.31). Es wird weniger Synthesegas um- und folglich weniger Wärme freigesetzt und das Temperaturprofil in Abbildung 5.32 flacht deutlich ab. Des Weiteren wird ein großer Gasstrom durch den Reaktor geführt, der die Wärmeabfuhr begünstigt. Der Vergleich der Austrittstemperaturen macht deutlich, dass bei der maximal untersuchten Raumgeschwindigkeit im hinteren Reaktorbereich die exotherme Methanolreaktion weiterhin abläuft.

Die Raumgeschwindigkeit wurde bei der Methanol-Synthese auch mit CO_2 im Feedgas zwischen $2400 \text{ }^1/\text{h}$ und $4800 \text{ }^1/\text{h}$ variiert. Im Gegensatz zu den zuvor geschilderten Ergebnissen mit CO_2 -freiem Synthesegas wird hier in beiden Fällen der Gleichgewichtsumsatz von ca. 37 % erreicht. Bei $2400 \text{ }^1/\text{h}$ wird dieser wiederum aufgrund von Nebenreaktionen etwas übertroffen. Ursache ist die bereits in Abschnitt 5.1.4 und Abschnitt 5.3.2 erläuterte Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in Anwesenheit von CO_2 . Bei einer Raumgeschwindigkeit von $4800 \text{ }^1/\text{h}$ wird der Gleichgewichtsumsatz nur bei Versuchen mit CO_2 im Feed erreicht. In Tabelle 5.14 sind die Ergebnisse mit und ohne CO_2 im Eduktgas gegenübergestellt. Bei gleichbleibender Raumgeschwindigkeit steigt durch die CO_2 -Zugabe (bei gleichbleibender Stöchiometriezahl und Kohlenstoffpartialdruck) die MeOH-Ausbeute und erreicht auch bei $4800 \text{ }^1/\text{h}$ mit 36 % das Gleichgewicht. Eine Verdoppelung der Raumgeschwindigkeit bei CO_2 -freiem Synthesegas führt im gleichen Bereich (hier $2400 \text{ }^1/\text{h}$ zu $4800 \text{ }^1/\text{h}$) nahezu zur Halbierung der MeOH-Ausbeute. Bei der Bildung von DME und anderen Nebenprodukten der Methanol-Synthese ist eine Verbesserung durch Zugabe von CO_2 in Form geringerer Ausbeuten (Y_{DME} , Y_{Rest}) zu erkennen.

Tabelle 5.14: Einfluss der Raumgeschwindigkeit mit und ohne CO_2 auf die Produktausbeuten der Methanol-Synthese bei $p = 50 \text{ bar}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $SN = 2.0$ und $p_C = 10 \text{ bar}$

$GHSV$	Y_{MeOH}	Y_{DME}	Y_{CO_2}	Y_{Rest}	Y_{MeOH}	Y_{DME}	Y_{CO_2}	Y_{Rest}
	0 % _{mol} CO_2				4 % _{mol} CO_2			
$1200 \text{ }^1/\text{h}$	38 %	3 %	8 %	4 %	-	-	-	-
$2400 \text{ }^1/\text{h}$	31 %	2 %	5 %	3 %	48 %	0.2 %	-4%	2 %
$4800 \text{ }^1/\text{h}$	16 %	1 %	2 %	1 %	36 %	0 %	-2 %	1 %

In beiden Fällen (mit und ohne CO_2 im Feed) ist erwartungsgemäß eine Verringerung der Ausbeuten aller Nebenprodukte mit steigender Raumgeschwindigkeit respektive sinkender Verweilzeit zu erkennen. Dass die berechnete CO_2 -Ausbeute bei Versuchen mit CO_2 im Feedgas negative Werte annimmt, kann damit erklärt werden, dass das CO_2 durch die WGS effektiv verbraucht wird. Mit steigender Raumgeschwindigkeit steigt die CO_2 -Ausbeute geringfügig an. Es wird also weniger CO_2 umgesetzt. Zusammenfassend zeigt Tabelle 5.14, dass mit CO_2 und steigender Raumgeschwindigkeit weniger Nebenprodukte, insbesondere DME, gebildet werden bei verbesserter Produktausbeute.

Der Einfluss der Raumgeschwindigkeit $GHSV$ bei Synthesegas mit und ohne CO_2 auf das Temperaturprofil des Festbettreaktors ist in Abbildung 5.33 gezeigt. Der Vergleich der beiden Kurven mit CO_2 zeigt wieder ein mit steigender Raumgeschwindigkeit stärker ausgeprägtes Temperaturprofil (Gleichgewicht wird in beiden Fällen erreicht). Der gemessenen Hot-Spot verschiebt sich mit der Raumgeschwindigkeit um eine Messstelle in Flussrichtung und erreicht ein Maximum von $279 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $l/l_{ges} = 33 \%$. Beim Vergleich der Temperaturprofile mit und ohne CO_2 bei konstanter Raumgeschwindigkeit sind besonders die gebildete Methanolmenge und die dadurch entstehenden Wärmeströme

zu beachten. Da bei 2400 1/h in beiden Fällen das Gleichgewicht erreicht wird, ist hier im Temperaturprofil nur ein geringer Unterschied zu erkennen. Das Maximum steigt von 269 °C auf 272 °C und verlagert sich um eine Messstelle in Richtung Reaktoreintritt durch die CO_2 -beschleunigte Reaktionsgeschwindigkeit.

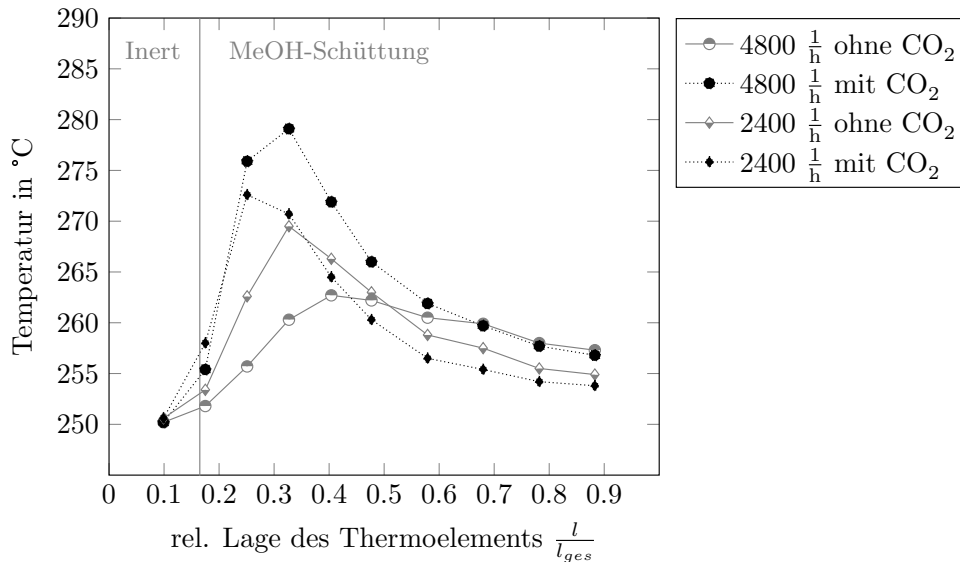


Abbildung 5.33: Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf das Temperaturprofil der MeOH-Synthese im Festbettreaktor bei $p = 50 \text{ bar}$, $T = 250 \text{ °C}$, $SN = 2.0$, $0\%_{\text{mol}}$ bzw. $4\%_{\text{mol}}$ CO_2

Beim Vergleich der Profile bei 4800 1/h fällt ein deutlicher Unterschied auf. Der Hot-Spot steigt mit CO_2 signifikant von 262 °C auf 279 °C und verschiebt sich ebenfalls um eine Messstelle nach vorn. Die Erklärung ist wiederum die steigende Reaktionsgeschwindigkeit, die das Erreichen des Gleichgewichts durch die CO_2 -Zugabe bei 4800 1/h ermöglicht, während bei CO_2 -freiem Versuch bei dieser Raumgeschwindigkeit deutlich weniger Synthesegas umgesetzt wird.

Abbildung 5.33 zeigt deutlich, wie einflussreich die beiden Parameter Raumgeschwindigkeit und CO_2 -Anteil sind. Ohne CO_2 ist mit steigender Raumgeschwindigkeit ein Abflachen des Temperaturprofils zu beobachten, während mit CO_2 durch die schnellere Reaktionsgeschwindigkeit das Profil der Temperatur mit steigender Raumgeschwindigkeit schärfer wird. D.h. der Temperaturanstieg findet in einem deutlich kürzeren Bereich der Reaktorlänge statt. Für einen Vergleich einzelner Temperaturverläufe ist immer der Abstand zum Gleichgewicht zu berücksichtigen. Wird durch eine Verringerung der Raumgeschwindigkeit eine Annäherung an das Gleichgewicht ermöglicht (ohne CO_2 : 4800 1/h zu 2400 1/h), so wird das Profil deutlich enger. Neben der deutlichen Zunahme des Hot-Spots, verschiebt sich dieser in Richtung Reaktoreintritt.

Wird das Gleichgewicht bei der Variation der Raumgeschwindigkeit in allen Fällen erreicht (ohne CO_2 : 2400 1/h zu 1200 1/h und mit CO_2 : 4800 1/h zu 2400 1/h) ist das Profil qualitativ vergleichbar, der Hot-Spot wird etwas größer und verschiebt sich geringfügig in Flussrichtung. Der Verlauf bei 1200 1/h und 2400 1/h ohne CO_2 in Abbildung 5.32

im Vergleich zu $2400 \text{ }^1/\text{h}$ und $4800 \text{ }^1/\text{h}$ mit CO_2 in Abbildung 5.33 macht dies deutlich. Hier wird in beiden Fällen bei der geringeren Raumgeschwindigkeit aufgrund von Nebenreaktionen der Gleichgewichtsumsatz geringfügig überschritten und bei der höheren Raumgeschwindigkeit nahezu getroffen. In beiden Fällen führt hier die Erhöhung der Raumgeschwindigkeit auch zu einer Verstärkung des Temperaturprofils, mit einem schärferen, d. h. engeren und höheren Peak.

Die bisher geschilderten Beobachtungen der Variation der Raumgeschwindigkeit können durch den Vergleich der Produktivitäten der beiden Messreihen mit und ohne CO_2 in Abbildung 5.34 bestätigt werden. Erwartungsgemäß steigt mit der Raumgeschwindigkeit die Methanol-Produktivität P_{MeOH} der Einheit $\text{mol}/\text{kg}_{\text{Kat}} \text{ h}$, da ein größerer Eduktstoffmen- genstrom umgesetzt werden kann. Im Falle der Erhöhung der Raumgeschwindigkeit mit CO_2 im Eduktstrom ist dies auch zu beobachten. Die Messpunkte für dieses Gas liegen allesamt über den Werten für CO_2 -freies Synthesegas. Ohne CO_2 steigt die Produktivität zunächst an und verbleibt trotz weiterer Erhöhung der Raumgeschwindigkeit auf dem gleichen Niveau, da die Verweilzeit zu gering wird um mehr Synthesegas umzusetzen. Die optimale Raumgeschwindigkeit für Betriebsbedingungen mit CO_2 ist bei etwa $4800 \text{ }^1/\text{h}$ zu erwarten, da das Gleichgewicht erreicht wird, bei zugleich möglichst geringer Ausbeute an Nebenkomponenten. Dies deckt sich mit Werten für die großtechnische Methanol- Synthese, die mit geringen Anteilen an CO_2 ($2 - 5 \text{ }_{\text{mol}}\%$) bei Raumgeschwindigkeiten von mindestens $4000 \text{ }^1/\text{h}$ abläuft [BERTAU ET AL. 2014].

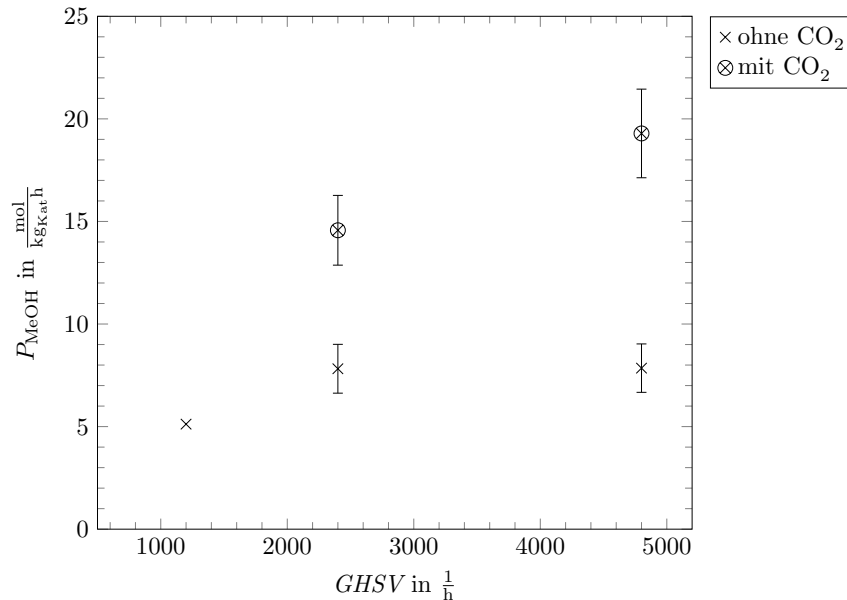


Abbildung 5.34: Einfluss der Raumgeschwindigkeit $GHSV$ auf die Produktivität P_{MeOH} der MeOH-Synthese im Festbettreaktor bei $p = 50 \text{ bar}$, $SN = 2.0$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $0 \text{ }_{\text{mol}}\%$ bzw. $4 \text{ }_{\text{mol}}\%$ CO_2 (inkl. Standardabweichung ab drei Messungen)

Einfluss der Raumgeschwindigkeit bei der direkten DME-Synthese

Die Raumgeschwindigkeit wurde bei der direkten DME-Synthese im Bereich $1309 - 3681 \text{ l/h}$ variiert. Wie eingangs erläutert, ist die Raumgeschwindigkeit definiert als Normvolumenstrom Synthesegas bezogen auf das gesamte, aktive Katalysatorvolumen. Im Fall der direkten DME-Synthese bezieht sich diese Angabe, soweit nicht anders gekennzeichnet, auf die Summe aus MeOH- und DME-Schüttung. Wie in der einleitenden Tabelle 5.13 gezeigt, ist im Vergleich zu den Experimenten der Methanol-Synthese die Raumgeschwindigkeit bezogen auf das gesamte Katalysatorbett deutlich geringer, die Raumgeschwindigkeit bezogen auf die MeOH-Schüttung deutlich größer.

Den Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf den Umsatz und das Temperaturprofil der direkten DME-Synthese im Festbettreaktor zeigt Abbildung 5.35. Der Gleichgewichtsumsatz der direkten DME-Synthese liegt bei den gewählten Betriebsbedingungen bei 61 %. Dieser wird bei keiner der eingestellten Raumgeschwindigkeiten erreicht (46 % bei $GHSV = 1957 \text{ l/h}$). Hier sei nochmals auf das geschichtete Katalysatorbett im Vergleich zur reinen Methanol-Synthese verwiesen. Ein Vergleich des Eduktstroms auf die jeweils im Reaktor vorliegenden Einzelschüttungen ist ergänzend in Tabelle 5.15 gegenübergestellt und muss besonders beim Vergleich der Variation der Raumgeschwindigkeit der reinen Methanol-Synthese mit der direkten DME-Synthese berücksichtigt werden.

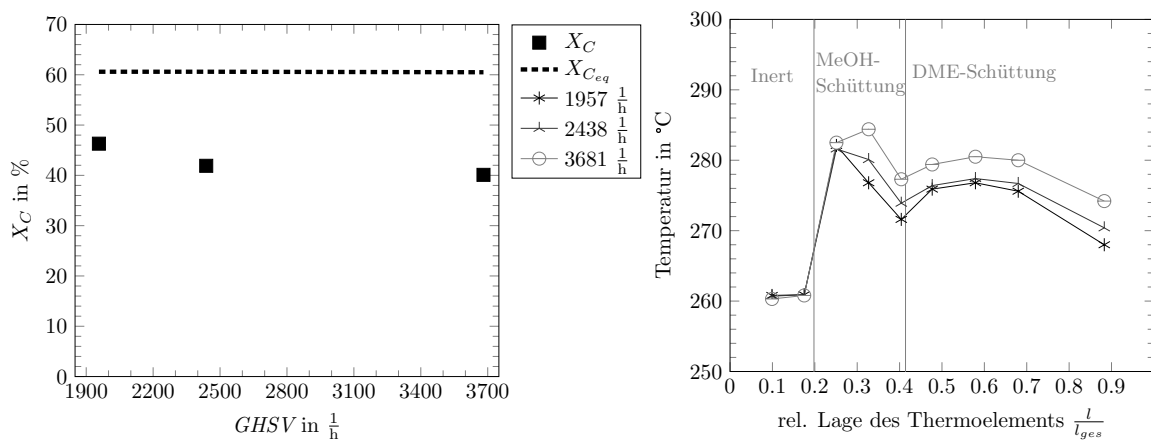


Abbildung 5.35: Einfluss der Raumgeschwindigkeit $GHSV$ auf den Umsatz und das Temperaturprofil der direkten DME-Synthese im Festbettreaktor bei $p = 50 \text{ bar}$, $T = 260 \text{ °C}$, $SN = 2.0$ und $5.0 \text{ \%}_{\text{mol}} \text{ CO}_2$

Da die MeOH-Schüttung bei der Reaktorfüllung der direkten DME-Synthese deutlich kürzer ausfällt als bei den Untersuchungen der reinen Methanol-Synthese, resultiert aus einer Raumgeschwindigkeit von 1957 l/h bezogen auf das ganze Katalysatorbett, für die MeOH-Schüttung eine Raumgeschwindigkeit von 6234 l/h . Für die reine Methanol-Synthese wurde eine maximale Raumgeschwindigkeit von 4800 l/h untersucht, wodurch kein direkter Vergleich in diesem Bereich möglich ist.

Tabelle 5.15: Einfluss der Raumgeschwindigkeit $GHSV$ auf die Produktausbeuten der direkten DME-Synthese bei $p = 50$ bar, $T = 260$ °C, $SN = 2.0$ und $5.0\%_{\text{mol}} \text{CO}_2$

$GHSV_{ges}$	$GHSV_{\text{MeOH}}$	$GHSV_{\text{DME}}$	Y_{DME}	Y_{MeOH}	Y_{CO_2}	Y_{Rest}
1957 $\frac{1}{h}$	6234 $\frac{1}{h}$	2852 $\frac{1}{h}$	30 %	3 %	12 %	1 %
3681 $\frac{1}{h}$	11725 $\frac{1}{h}$	5365 $\frac{1}{h}$	28 %	2 %	10 %	1 %

Mit der Erhöhung der Raumgeschwindigkeit bezogen auf das gesamte Katalysatorbett der direkten DME-Synthese von $1957 \frac{1}{h}$ auf $3681 \frac{1}{h}$ sinkt der Kohlenstoffumsatz lediglich von 46 % auf 40 % (13 %_{rel}). Folglich ist die Verweilzeit noch ausreichend, die zunehmenden Stoffmengenströme umzusetzen.

In Abbildung 5.35 rechts sind die Temperaturprofile für die unterschiedlichen Katalysatorschichten dargestellt, welche wieder eine Verstärkung des Profils mit steigender Raumgeschwindigkeit zeigen. Der Vergleich der beiden Schichten macht deutlich, dass sich besonders in der MeOH-Schüttung im Bereich des Reaktoreintritts ein Hot-Spot ausbildet, während die darauffolgende DME-Schüttung bei jeder der untersuchten Raumgeschwindigkeiten über einen weiten Bereich konstant $16 - 20$ °C über der Kühltemperatur von 260 °C liegt. Der stark ausgeprägte Gradient im Bereich der ersten aktiven Schüttung (MeOH-Schüttung) ist relevant für das großtechnische Design der Reaktoren, insbesondere in Kombination mit der darauffolgenden DME-Schüttung für welche durch die geringere freie Reaktionsenthalpie und den folglich geringeren Temperaturpeak eine geringere Kühlleistung ausreicht.

In Abbildung 5.35 rechts steigt mit der Raumgeschwindigkeit auch das Temperaturprofil in der MeOH-Schüttung. Gemäß den Betrachtungen der reinen MeOH-Synthese ist davon auszugehen, dass trotz der hohen Raumgeschwindigkeit bezogen auf die MeOH-Schüttung dieser Bereich nahe am Gleichgewicht liegt und die Reaktionsgeschwindigkeit wegen eines Synthesegases mit CO_2 ausreichend schnell ist. Ein weiteres Indiz, nahe am Gleichgewicht zu sein ist, dass es innerhalb der MeOH-Schüttung bereits wieder zur Temperaturabsenkung kommt.

Der Vergleich der Ausbeute für DME, MeOH und Nebenkomponenten in Tabelle 5.15 zeigt, dass alle mit der Raumgeschwindigkeit geringfügig sinken. Im Vergleich zur MeOH-Synthese in Tabelle 5.14 ist der Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die Ausbeuten hier deutlich geringer, trotz deutlich höherer Werte der Raumgeschwindigkeit bezogen auf die MeOH-Schüttung. Dies lässt vermuten, dass die MeOH-Reaktion im Vergleich zur direkten DME-Synthese deutlich langsamer abläuft, was längere Verweilzeiten nötig macht. Versuche der Temperaturabhängigkeit im Berty-Reaktor (siehe Abbildung 5.8) bestätigen diese Annahme für die eingestellte Temperatur von 260 °C. Eine weitere Erhöhung der Raumgeschwindigkeit ist nicht zielführend, da das Gleichgewicht bereits nicht mehr erreicht wird. Vielmehr sollte ein Versuch unternommen werden, das Katalysatorbett zu verlängern, um den Abstand zum Gleichgewicht zu verringern. Eine Bettverlängerung bei konstanter Raumgeschwindigkeit kann darüber

hinaus helfen, den Einfluss des äußeren Stofftransportes eindeutig auszuschließen. Für die vorgestellte Versuchsreihe liegt die Reynolds-Zahl bei $Re_P = 51 - 96$ und damit im Übergangsbereich zwischen laminarer und turbulenter Strömung. Eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit durch ein längeres Katalysatorbett bei konstanter Raumgeschwindigkeit kommt auch dem Strömungsverhältnissen positiv entgegen.

5.3.4 Variation des Prozessdrucks im Festbettreaktor

Bereits der Vergleich der Reaktionsgleichungen der Methanol- und der direkten DME-Synthese zeigt, dass ein Unterschied in der Druckabhängigkeit dieser beiden Reaktionen zu erwarten ist. Dieser wird getrennt für die beiden Reaktionen im Folgenden anhand der Versuche im Festbettreaktor dargestellt.

Einfluss des Prozessdrucks bei der Methanol-Synthese

Wie die Reaktionsgleichungen (3.1) und (3.2) der Methanol-Synthese zeigen, werden die volumenverringernenden Reaktionen nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges nach Le Chatelier durch Druckerhöhung begünstigt. Mit einer Druckerhöhung von 35 bar auf 65 bar steigt bei $T = 250\text{ °C}$, $GHSV = 4800\text{ l/h}$ und $SN = 2.0$ der Kohlenstoffumsatz im thermodynamischen Gleichgewicht von 26 % auf 46 % (ohne CO_2) bzw. von 23 % auf 43 % mit 4 %_{mol} CO_2 bei gleichbleibender Stöchiometriezahl. Abbildung 5.36 zeigt die gemessene Abhängigkeit der Produktausbeuten im Vergleich zum thermodynamischen Gleichgewicht der Methanolreaktion. Mit zunehmendem Druck von 35 bar auf 60 bar steigt die MeOH-Ausbeute bei CO_2 -freiem Synthesegas von 7 % auf 22 % bei einem Umsatz von 10 – 28 %. Dies entspricht einem parallelen Verlauf zum Gleichgewicht.

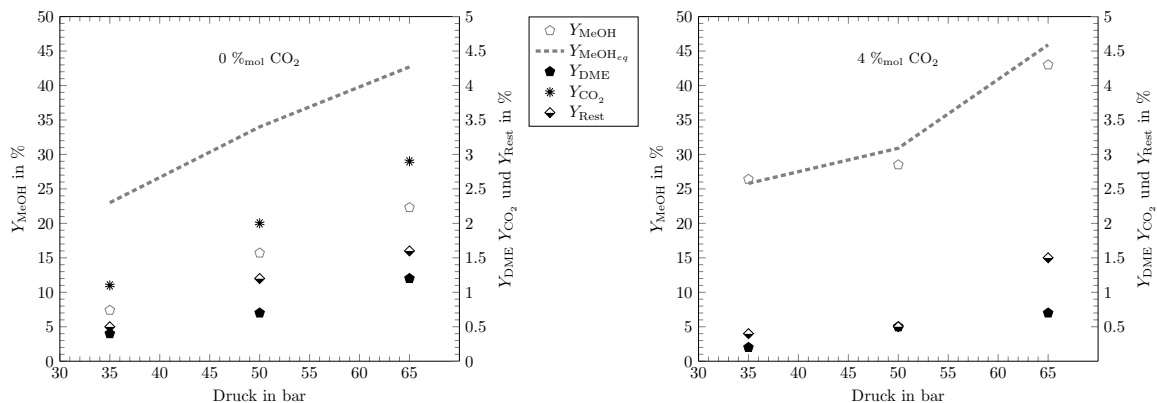


Abbildung 5.36: Einfluss des Prozessdrucks auf die Produktausbeuten der Methanol-Synthese im Festbettreaktor bei $\text{CO}_2 = 0\text{ %}_{\text{mol}}$ bzw. $\text{CO}_2 = 4\text{ %}_{\text{mol}}$, $SN = 2.0$, $T = 250\text{ °C}$, $GHSV = 4730\text{ l/h}$ (ohne CO_2) bzw. $GHSV = 4800\text{ l/h}$ (mit CO_2)

Auch die auftretenden Neben- und Folgereaktionen, wie WGS- und DME-Reaktion am Methanolkatalysator werden durch die Druckerhöhung begünstigt. Dadurch steigt

die Ausbeute von DME und anderen Kohlenwasserstoffen (u. a. Alkane und Alkohole zusammengefasst unter Y_{Rest}) auf maximal 1.2 % bzw. 1.6 %. In erster Linie wird bei diesen Bedingungen wieder CO_2 mit einer Ausbeute von bis zu 3 % gebildet.

Der Abstand zum Gleichgewicht bleibt im untersuchten Bereich konstant. Durch die Zugabe von 4 %_{mol} CO_2 am Reaktoreintritt ist in Abbildung 5.36 rechts zu sehen, dass bei gleichbleibenden Bedingungen sowohl der Umsatz als auch die MeOH-Ausbeute das thermodynamische Gleichgewicht mit $Y_{\text{MeOH}} = 26 - 43 \%$ erreicht. CO_2 wird in diesem Fall in erster Linie verbraucht, weshalb auf die Angabe einer Ausbeute in Abbildung 5.36 rechts verzichtet wird. Die Ausbeute der Nebenprodukte ist mit maximal $Y_{\text{DME}} = 0.7 \%$ und $Y_{\text{Rest}} = 1.5 \%$ bei 65 bar in Summe etwas geringer als ohne CO_2 .

Die entsprechenden Temperaturprofile bei den genannten Bedingungen sind in Abbildung 5.37 gegenübergestellt und sind wie zu erwarten jeweils bei 65 bar am stärksten ausgeprägt, da dort die Partialdrücke höher sind und mehr Edukt umgesetzt wird. Wie mehrfach erläutert ist auch in Abbildung 5.37 der Einfluss von CO_2 deutlich im Profil zu erkennen, mit einer maximal gemessenen Temperatur von 271 °C an der fünften Messstelle (ohne CO_2) bzw. $T = 283 \text{ °C}$ an der vierten Messstelle mit CO_2 . Sowohl mit als auch ohne CO_2 gibt es jedoch keine Verschiebung des maximal gemessenen Temperaturpeaks mit dem Druck. Wie bereits in den Berty-Versuchen gezeigt (siehe Abschnitt 5.1.5), ist der Abstand zum Gleichgewicht bei konstanter Zusammensetzung unabhängig vom eingestellten Prozessdruck.

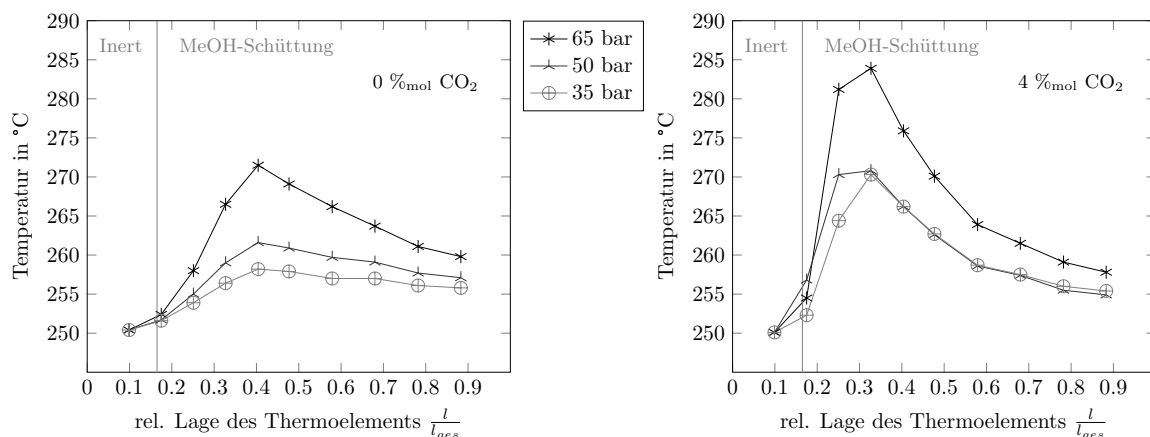


Abbildung 5.37: Einfluss des Prozessdrucks auf das Temperaturprofil der Methanol-Synthese im Festbettreaktor bei $\text{CO}_2 = 0 \%$ _{mol} bzw. $\text{CO}_2 = 4 \%$ _{mol}, $SN = 2.0$, $T = 250 \text{ °C}$, $GHSV = 4730 \frac{1}{\text{h}}$ (ohne CO_2) bzw. $GHSV = 4800 \frac{1}{\text{h}}$ (mit CO_2)

Einfluss des Prozessdrucks bei der direkten DME-Synthese

Für die direkte DME-Synthese sind in Abbildung 5.38 die Ergebnisse der Variation des Prozessdrucks in Form von Kohlenstoffumsatz (links) und Produktselektivitäten (rechts) dargestellt. Wie bereits an der Reaktionsgleichung zu erkennen, ist die direkte

DME-Synthese nicht in gleichem Maße druckabhängig wie die Methanol-Synthese. Dies wirkt sich auch auf die Lage bzw. den Abstand zum Gleichgewicht aus. Bei einer Druckerhöhung von 36 bar auf 60 bar steigt der Gleichgewichtsumsatz von 59 % auf 65 %, also um ca. 10 %_{rel} und damit deutlich geringer als bei der Methanol-Synthese. Der gemessene Umsatz steigt zunächst mit dem Druck von 34 % bei 36 bar auf 48 % bei 50 bar. Es wird mehr MeOH gebildet, das zu DME dehydratisiert wird.

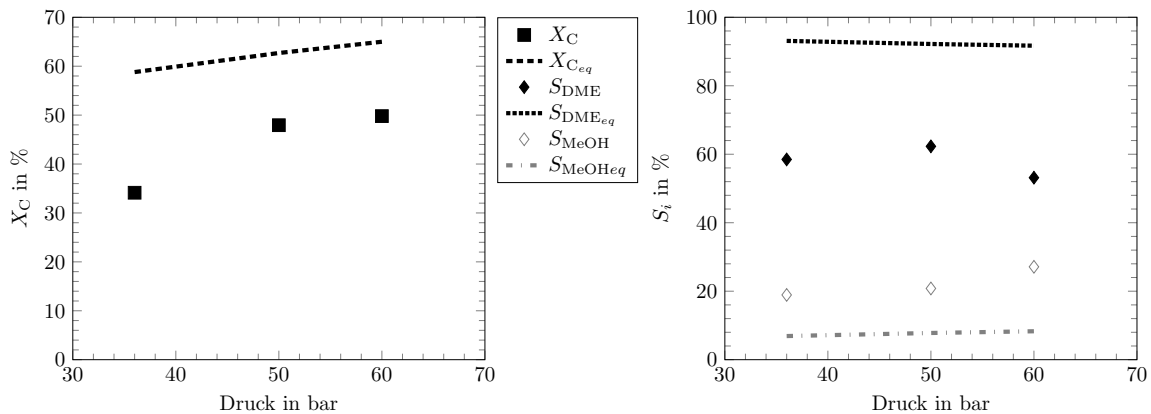


Abbildung 5.38: Einfluss des Prozessdrucks auf die Produktselektivitäten der direkten DME-Synthese im Festbettreaktor bei $\text{CO}_2 = 5.0 \text{ \%}_{\text{mol}}$, $SN = 2.0$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ und $GHSV = 1631 \frac{1}{\text{h}}$

Mit weiterer Druckerhöhung auf 60 bar fällt der Anstieg auf $X_C = 50 \text{ \%}$ deutlich geringer aus. Ursache ist, dass die MeOH-Reaktion deutlich stärker begünstigt wird, als die Dehydratisierung. Letztere ist ab einem gewissen Druckniveau (zwischen 50 bar und 60 bar) nicht mehr schnell genug, den durch den steigenden Druck steigenden MeOH-Gehalt zu DME umzusetzen und der Umsatz steigt nur noch in geringerem Maß. Dies kann anhand der Selektivitäten in Abbildung 5.38 rechts bestätigt werden.

Die Selektivitäten für Methanol und DME verhalten sich gegenläufig. Der steigende Druck begünstigt die Methanolreaktion und die MeOH-Selektivität steigt. Da die DME-Reaktion durch die Druckerhöhung nicht im gleichen Maße begünstigt wird wie die MeOH-Reaktion, wird nicht im gleichen Maße mehr Methanol umgesetzt und die Selektivität fällt bei 60 bar auf 53 %. Es wird folglich unwesentlich mehr DME bei höherem Druck gebildet, weshalb bei ansteigendem MeOH-Gehalt durch die Druckerhöhung die DME-Selektivität sinkt.

Die Summe der Selektivitäten aller erfasster Nebenkomponenten liegt bei ca. 2 % (nicht dargestellt). Trotz der geringen Raumgeschwindigkeit wird das Gleichgewicht bei diesen Bedingungen nicht vollständig erreicht.

Auch das Temperaturprofil in Abbildung 5.39 zeigt, dass der Bereich mit der MeOH-Schüttung im Vergleich zum darauf folgenden Bereich mit DME-Schüttung eine signifikant höhere Druckabhängigkeit aufweist. Mit steigendem Druck wird in diesem Bereich deutlich mehr Wärme freigesetzt und es bildet sich ein Hot-Spot aus. Die dadurch entstehenden unterschiedlichen Eintrittstemperaturen in die zweiten Schüttung

(DME-Schüttung) führen zu geringen Unterschieden des Temperaturprofils, welche sich im Verlauf bis zum Reaktoraustritt für alle Drücke angleichen.

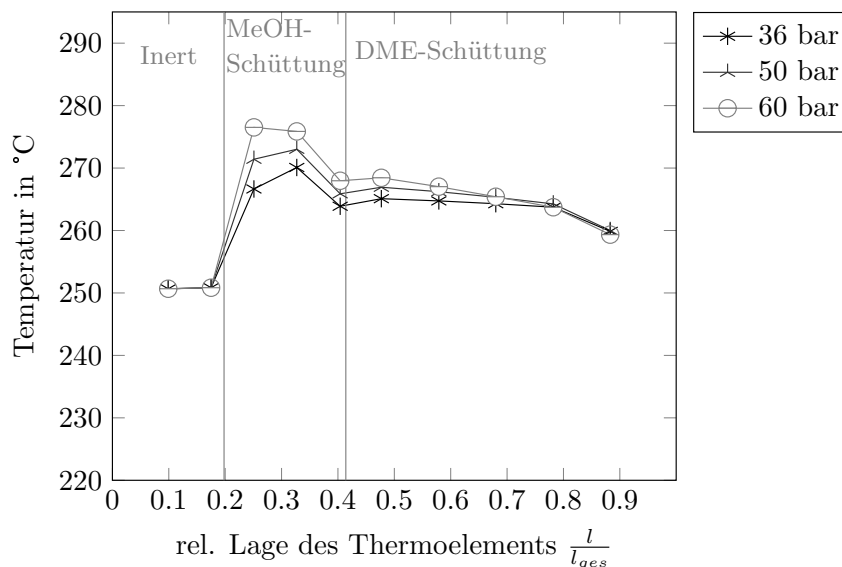


Abbildung 5.39: Einfluss des Prozessdrucks auf das Temperaturprofil der direkten DME-Synthese im Festbettreaktor bei $\text{CO}_2 = 5.0 \text{ \%}_{\text{mol}}$, $SN = 2.0$, $T = 250 \text{ °C}$ und $GHSV = 1631 \frac{1}{\text{h}}$

5.3.5 Einfluss des Recyclestroms und des Wassers bei der Methanol-Synthese im Festbettreaktor

Neben den bisher geschilderten Parametern wurde darüber hinaus für die Methanol-Synthese der Einfluss eines Recyclestroms sowie eine Wasserzugabe am Eintritt untersucht. Für die Experimente mit Recyclestrom wurde nach der kalten Produkttrennung (siehe Abbildung 4.5) ein gewisser Strom des unverbrauchten Synthesegases zurückgeführt und zusammen mit dem Frisch-Feed auf den gewünschten Prozessdruck komprimiert. Am Reaktoreintritt entspricht der Anteil des zurückgeführten Gases ca. $11 \text{ \%}_{\text{mol}}$. Diese Versuche wurden sowohl mit als auch ohne CO_2 im Frisch-Feed untersucht und einem entsprechendem Versuch ohne Recyclestrom gegenübergestellt.

Tabelle 5.16 zeigt das Ergebnis der Versuche ohne CO_2 , Tabelle 5.17 die Ergebnisse mit ca. $4 \text{ \%}_{\text{mol}}$ CO_2 im Frisch-Feed. Die in den Tabellen dargestellten Parameter sind sowohl auf die Gesamtanlage (Anlage) als auch auf den Reaktor (Reaktor) bezogen. Bei der Betrachtung der Gesamtanlage stellen das Frisch-Feed und der Produktstrom zur Fackel die Systemgrenze der Berechnung dar. Bei Betrachtung des Reaktors werden nur die Bedingungen und die Zusammensetzung am Reaktorein- und Austritt zur Berechnung herangezogen.

Der Vergleich der beiden Tabellen zeigt erneut, dass die Zugabe geringer Anteile an CO_2 die Reaktion und folglich den Umsatz positiv beeinflusst. Darüber hinaus ist auch

Tabelle 5.16: Einfluss des Recyclestroms ohne CO₂ im Frisch-Feed bei 250 °C und 50 bar

	ohne Recyclestrom	mit 11 % _{mol} Recycleanteil	
		Anlage	Reaktor
<i>SN</i>	2.0	2.0	2.0
<i>GHSV</i> in $\frac{1}{h}$	4730	4730	5288
<i>X</i> _{CO} in %	18.3	19.8	17.9
<i>Y</i> _{CH₃OH} in %	17.8	18.0	16.3

Tabelle 5.17: Einfluss des Recyclestroms mit 4 %_{mol} CO₂ im Frisch-Feed bei 250 °C und 50 bar

	ohne Recyclestrom	mit 11 % _{mol} Recycleanteil	
		Anlage	Reaktor
<i>SN</i>	2.04	2.06	2.18
<i>GHSV</i> in $\frac{1}{h}$	4730	4730	5315
<i>X</i> _C in %	33.0	35.3	32.0
<i>Y</i> _{CH₃OH} in %	33.5	34.1	30.9

der zu erwartende Effekt zu sehen, dass durch den Recyclestrom der Umsatz und die MeOH-Ausbeute ansteigen, da das Synthesegas durch dem Recyclestrom häufiger an der Katalysatorschüttung vorbeigeführt wird.

Die MeOH-Ausbeute liegt bei dem Versuch mit 4 %_{mol} CO₂ im Frisch-Feed leicht über dem Kohlenstoffumsatz, da der Anteil an CO₂ im Austritt kleiner ist, als im Reaktoreintritt. Folglich wird CO₂ verbraucht.

Abbildung 5.40 zeigt den Einfluss eines Recycleanteils von etwa 11 %_{mol} auf das Temperaturprofil im Festbettreaktor. Der Einfluss ist bei fehlendem CO₂ deutlich größer, da sich diese Angabe auf das Frisch-Feed bezieht. Mit dem Produktstrom wird jedoch auch ein gewisser Anteil an CO₂, hier 0.2 %_{mol}, zurückgeführt, weshalb ähnlich zu den Beobachtungen mit und ohne CO₂ (siehe Abschnitt 5.3.2) ein deutlicher Unterschied im Temperaturprofil zu beobachten ist. Generell liegt das Temperaturprofil mit CO₂ im Feed deutlich über dem der CO₂-freien Versuche mit 260 °C gegenüber 279 °C, mit einem stärker ausgeprägten Maximum, welches sich auch früher im Reaktor ausbildet. Der positive Einfluss eines Recyclestroms auf das Temperaturprofil und die Ausbeute der Methanol-Synthese kann somit belegt werden.

Wie bereits in Abschnitt 3.1 beschrieben und in Abbildung 3.2 dargestellt, ist ein Recyclestrom in großtechnischen Methanolanlagen Stand der Technik. Da im industriellen Maßstab der Kohlenstoffumsatz im Einmaldurchlauf (*per pass*) durch den MeOH-Reaktor bei 50 – 80 % liegt und das restliche, unverbrauchte Synthesegas nach der Produktaufbereitung zurückgeführt wird, werden z. T. noch deutlich größere

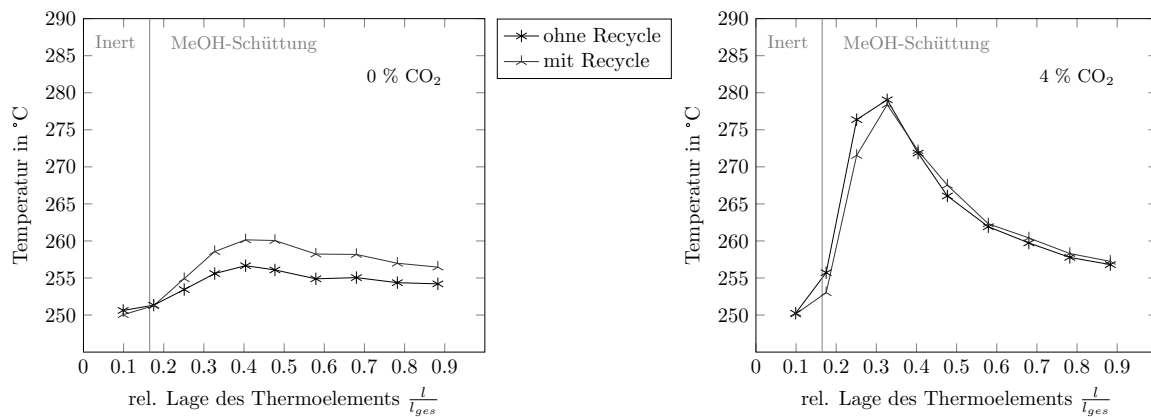


Abbildung 5.40: Einfluss von 11 %_{mol} Recycleanteil auf das Temperaturprofil der Methanol-Synthese im Festbettreaktor bei $p = 50$ bar, $SN = 2.0$, $T = 250$ °C und $GHSV = 5000 \frac{1}{h}$ mit und ohne CO₂

Recycleraten eingestellt [OTT ET AL. 2012], die einem gemäßigttem Temperaturprofil weiter entgegen kommen.

Der Einfluss von geringen Wasseranteilen am Reaktoreintritt wurde ebenfalls für die Methanol-Synthese untersucht. Bei einer Temperatur von 250 °C, 50 bar und einer Raumgeschwindigkeit von 4700 1/h wurden je 0.9 %_{mol} und 1.7 %_{mol} Wasser dosiert. Die Ergebnisse im Vergleich zum Versuchspunkt ohne Wasser zeigt Tabelle 5.18 und Abbildung 5.41. Über die WGS-Reaktion stehen H₂O, CO, CO₂ und H₂ in Verbindung.

Tabelle 5.18: Einfluss der Wasserdosierung bei der Methanol-Synthese bei 250 °C, 50 bar, 4700 1/h, $SN = 2.0$ und 4 %_{mol} CO₂

	ohne H ₂ O	0.9 % _{mol} H ₂ O	1.7 % _{mol} H ₂ O
X_C in %	35	37	34
Y_{CH_3OH} in %	36	35	28
$x_{CO_2,aus}$ in %	4	5	6

Wie Tabelle 5.18 zeigt, wirkt sich die Zugabe von Wasser in erster Linie auf die MeOH-Ausbeute aus. Der Umsatz bleibt im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu konstant. Neben der sinkenden MeOH-Ausbeute, kann auch ein steigender CO₂-Gehalt von 4 %_{mol} auf 6 %_{mol} am Reaktoraustritt mit zunehmenden Wasseranteil beobachtet werden. Dies belegt, dass die WGS-Reaktion verstärkt abläuft. Aufgrund der verhältnismäßig geringen Enthalpie, wirkt sich diese Zunahme jedoch kaum im Temperaturprofil des Reaktors aus, wie Abbildung 5.41 zeigt.

Insgesamt wurde der Reaktor für 100 h mit dem feuchten Synthesegas betrieben. Der Vergleich direkt vor und nach der Wasserdosierung identisch gewählter Versuchspunkte zeigt, dass sich durch diese Betriebsweise keine Veränderungen für Umsatz, Ausbeute und

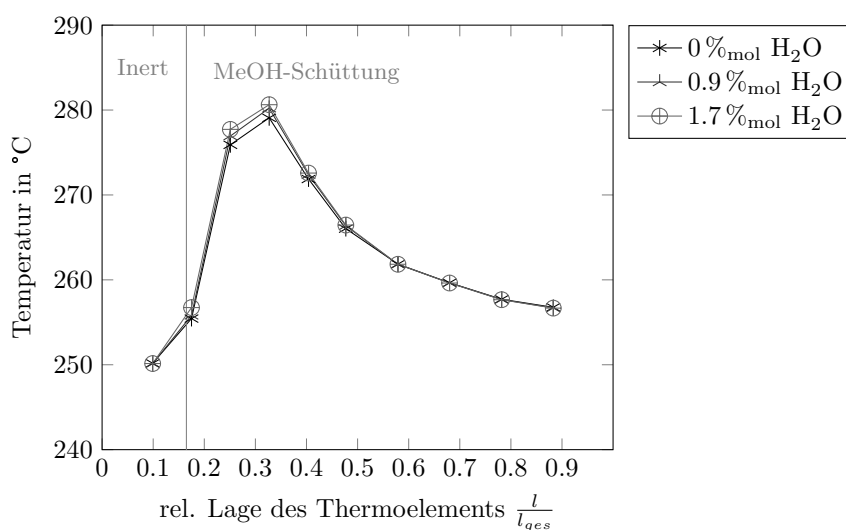


Abbildung 5.41: Einfluss feuchtes Synthesegas auf das Temperaturprofil der Methanol-Synthese im Festbettreaktor bei $p = 50$ bar, $SN = 2.0$, $4\%_{\text{mol}} \text{CO}_2$, $T = 250$ °C und $GHSV = 4700 \frac{1}{\text{h}}$ mit und ohne

Temperaturprofil ergeben. In geringen Anteilen hat Wasser demnach keinen negativen Einfluss auf die Haltbarkeit des hier eingesetzten MeOH-Katalysators.

5.4 Anwendung des kinetischen Ansatzes

Der in Abschnitt 5.2.2 vorgestellte global-kinetische Kombinationsansatz für die MeOH- als auch direkte DME-Synthese wurde in das von MONNIN & ZANDER 2016 entwickelte Festbettmodell implementiert. Im Folgenden wird das Modell mit den im Technikum durchgeführten Versuchen im Festbettreaktor verglichen. Abschließend wird das bestehende Optimierungspotential des kinetischen Ansatzes sowie ein Ausblick auf den großtechnischen Maßstab skizziert.

5.4.1 Vergleich zwischen Festbettreaktor und Modell

Um die Eignung des vorgestellten kinetischen Kombinationsansatzes für das spätere Reaktordesign und -modellierung zu überprüfen, wird dieser in ein zweidimensionales quasi-homogenes Festbettreaktormodell von MONNIN & ZANDER 2016 implementiert. Dieses Modell wurde in einer parallel durchgeführten Arbeit entwickelt und findet hier lediglich Anwendung. Für einen Vergleich zwischen Modell und Experiment werden aus diesem 2D-Modell jedoch nur das eindimensionale, axiale Temperaturprofil in der Rohrmitte sowie die integral über den Radius gemittelten Konzentrationen aus dem Festbettmodell extrahiert und verglichen, da dies der Detailtiefe der Versuchsergebnisse der Technikumsanlage entspricht. Wieder werden zunächst die Ergebnisse der reinen Methanol-Synthese und später die der direkte DME-Synthese vorgestellt.

Methanol-Synthese

Für den Vergleich der reinen Methanolversuche im Festbettreaktor wird die Methanolkinetik nach Gleichung (5.6) und die Wasser-Gas-Shift-Reaktion nach Gleichung (5.8) implementiert. Tabelle 5.19 zeigt für ausgewählte Versuche die berechnete Austrittszusammensetzung und das Temperaturprofil im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen. Bei dem links in der Tabelle gezeigten Referenzpunkt mit 4 %_{mol} Kohlendioxid am Eintritt und einer Raumeschwindigkeit von 4700 1/h deckt sich das berechnete mit dem gemessenen Temperaturprofil. Die Lage und der Wert des Temperaturmaximums wird ebenso gut getroffen wie der Temperaturabfall und die Austrittstemperatur. Wie bereits die Anpassung des kinetischen Ansatzes (siehe Abschnitt 5.2) zeigt, liegt die größte Abweichung bei Methanol vor. Dies spiegelt sich auch im Ergebnis des Festbettmodells wieder, das bei der Produktzusammensetzung ebenfalls bei Methanol den größten Unterschied aufweist, der allerdings im Rahmen der Genauigkeit des kinetischen Ansatzes ($\pm 20\%$) für die Methanol-Synthese liegt.

Tabelle 5.19: Vergleich der implementierten Kinetik nach Gleichung (5.6) und (5.8) und Tabelle 5.12 im Festbettreaktormodell mit experimentellen Messungen der Methanol-Synthese im Technikum anhand der Austrittszusammensetzung in %_{mol} und des Temperaturprofils bei den entsprechenden Reaktionsbedingungen

Betriebsbedingungen						
T	250 °C		250 °C		250 °C	
p	50 bar		50 bar		50 bar	
SN	2.0		2.0		2.0	
CO _{2, ein}	4 %		4 %		0 %	
GHSV	4700 1/h		2372 1/h		4727 1/h	
Spezies	Modell	Experiment	Modell	Experiment	Modell	Experiment
H ₂	42 %	41 %	41 %	38 %	34 %	37 %
CO	14 %	13 %	13 %	11 %	17 %	17 %
CO ₂	4 %	4 %	5 %	4 %	0 %	0 %
CH ₃ OH	6 %	8 %	7 %	13 %	5 %	3 %
N ₂	34 %	34 %	34 %	34 %	44 %	42 %
Temperaturprofil						

Bei der Verringerung der Raumgeschwindigkeit von $4700\text{ }^1/\text{h}$ auf $2372\text{ }^1/\text{h}$ (siehe linke und mittlere Spalte der Tabelle 5.19) wird experimentell ein geringerer Hot-Spot gemessen, als vom Modell vorausberechnet. Das berechnete Temperaturprofil folgt dabei dem Zusammenhang, dass bei sinkender Raumgeschwindigkeit (zunehmende Verweilzeit) bereits am Reaktoreintritt mehr Methanol mit einer größeren Wärmetönung gebildet werden kann. Wie bereits erläutert, ist durch die punktuelle Temperaturmessung nur eine geringe örtliche Auflösung der gemessenen Temperaturen möglich, wodurch der tatsächlich vorliegende Hot-Spot gegebenenfalls nicht getroffen wird, sondern dieser zwischen zwei Messstellen liegen kann. Eine signifikante Abweichung zwischen gemessener und berechneter Temperatur ist nur für die ersten beiden Messstellen sichtbar. Der Temperaturverlauf der folgenden sieben Messstellen wird sehr gut wiedergegeben.

Auf die Produktzusammensetzung ist ein deutlicher Einfluss der Raumgeschwindigkeit zu erkennen, der beim Modell geringer ausfällt als bei den Experimenten. Während das Modell einen geringen Anstieg von Methanol am Reaktorausstritt von $6\text{ }_{\text{mol}}\%$ auf $7\text{ }_{\text{mol}}\%$ voraussagt, wird dagegen ein deutlicher Anstieg von $8\text{ }_{\text{mol}}\%$ auf $13\text{ }_{\text{mol}}\%$ gemessen. Ursache dafür können die Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht der Methanolreaktion und die im Modell unberücksichtigten Folge- und Nebenreaktionen sein. Experimentell ist in erster Linie das Gleichgewicht der Methanol- und der Wasser-Gas-Shift-Reaktion relevant. Die stattfindenden Folge- und Nebenreaktionen, insbesondere die Etherbildung (auch ohne saurer Katalysatorkomponente), haben aber ebenfalls Einfluss auf die in Tabelle 5.19 verglichenen Spezies.

Experimentell können Folge- und Nebenreaktion besonders bei geringen Raumgeschwindigkeit oder nahe am Gleichgewicht an Einfluss gewinnen, wie in Abschnitt 5.3.3 gezeigt. Dadurch kann ein Unterschied zwischen Experiment und Modell verstärkt werden, da Letzteres diese Reaktionen nicht abbildet. Bei der hohen Raumgeschwindigkeit von $4700\text{ }^1/\text{h}$ wird sowohl experimentell als auch dem Modell nach nahezu der Gleichgewichtsumsatz von $X_{C,eq} = 37\%$ mit der entsprechenden Produktzusammensetzung erreicht. Bei der geringen Raumgeschwindigkeit haben jedoch Folge- und Nebenreaktionen (Bildung von DME, höheren Alkoholen und weiteren Kohlenwasserstoffen) welche im Modell nicht berücksichtigt sind, bei den experimentellen Untersuchungen einen größeren Anteil.

Durch den mit sinkender Raumgeschwindigkeit einhergehenden größeren experimentellen Umsatz ($X_{C,4700\text{ }^1/\text{h}} = 33\%$, $X_{C,2372\text{ }^1/\text{h}} = 42\%$) steigt folglich auch die Abweichung des kinetischen Modells hinsichtlich der Produktzusammensetzung, da der Gleichgewichtsumsatz der reinen Methanolreaktion geringfügig überschritten wird. Für die Überschreitung des theoretisch berechneten Gleichgewichtsumsatzes sei an dieser Stelle nochmals erwähnt, dass dieser auf Grundlage der Eintritts- und Kühltemperatur berechnet wird, weshalb es zu Abweichungen in den Experimenten kommen kann, insbesondere wenn am Austritt die Kühltemperatur nicht erreicht wird.

Die bereits anhand der Experimente in Berty- und Festbettreaktor gezeigte Beschleunigung der Methanolbildung bei Anwesenheit von CO_2 lässt vermuten, dass die Bildung von Methanol aus CO_2 deutlich schneller ist. Da die beiden Reaktionswege der CO- und

CO₂-Hydrierung in Kombination mit der Wasser-Gas-Shift-Reaktion bei den gewählten Betriebspunkten redundant sind, wurde nur ein Reaktionsweg im Modell berücksichtigt. Es wurde die CO-Hydrierung gewählt, da experimentell auch bei CO₂-freiem, trockenem Synthesegas eine signifikante MeOH-Bildung zu beobachten ist (siehe Abschnitt 5.2).

Das Temperaturprofil in der rechten Spalte der Tabelle 5.19 zeigt deutlich, dass dennoch CO₂-freie Experimente mit dem Modell nicht wiedergegeben werden können. Der Vergleich der Temperaturprofile zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von CO₂-freiem Synthesegas im Modell deutlich überschätzt wird. Das berechnete Temperaturmaximum mit ca. 278 °C liegt deutlich über den gemessenen Werten von 262 °C und ist in Richtung des Eintritts verschoben. Auch der weitere Verlauf des Temperaturprofils wird bei CO₂-freiem, trockenem Synthesegas als Feed nicht adäquat abgebildet. Das Experiment zeigt bis zur vierten Temperaturmessstelle einen mäßigen Temperaturanstieg gefolgt von einem geringen Temperaturabfall, d. h. ein insgesamt sehr flaches Profil. Das berechnete Temperaturprofil zeigt dagegen einen deutlich ausgeprägten Hot-Spot im vorderen Drittel des Reaktors und flacht erst danach deutlich ab.

Wie bereits der Unterschied im Temperaturprofil vermuten lässt, wird auch die Produktzusammensetzung hinsichtlich Methanol mit berechneten 5 %_{mol} gegenüber den gemessenen 3 %_{mol} deutlich überschätzt. Eine Erklärung hierfür ist, dass die CO-Hydrierung im Reaktormodell überschätzt wird, da mit einem Reaktionsweg (CO-Hydrierung) auch die schnellere Reaktionsgeschwindigkeit in Anwesenheit von CO₂ abgebildet werden muss. Enthält das Eduktgas des Festbettreaktors kein CO₂, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich überschätzt, wie in Tabelle 5.19 in der rechten Spalte zu sehen. Die Modellanwendung zeigt demnach deutlich die Notwendigkeit beide Reaktionswege der Methanolbildung anzupassen. Der Einfluss der Kohlendioxid-Hydrierung und die in Abschnitt 5.2.2 postulierte Vermutung zweier Reaktionswege sollten abgebildet werden. Hierfür sind jedoch weitere Kinetikmessungen, insbesondere instationärer Natur, nötig wie im folgenden Abschnitt 5.4.2 geschildert.

Einen Vergleich des entwickelten Modells mit der eingangs vorgestellten Literaturkinetik nach GRAAF ET AL. 1988 zeigt die nachfolgende Tabelle 5.20. Die Anwendung dieser beiden kinetischen Ansätze im Festbettreaktormodell zeigt eine eindeutige Verbesserung für Versuche, bei welchen CO₂ im Feedgas enthalten ist. Während für diesen Versuchspunkt nach GRAAF ET AL. 1988 zwar die experimentelle Austrittszusammensetzung gleichermaßen gut getroffen wird, wird dagegen das Temperaturprofil nicht gut wiedergegeben. Der experimentell deutlich zu sehende Temperaturanstieg im ersten Drittel des Reaktors und damit für die Auslegung kritischer Bereich wird nicht zufriedenstellend abgebildet. Für diesen großtechnisch relevanten Betriebspunkt trifft die entwickelte Kinetik das Temperaturprofil deutlich besser.

Den Einfluss von CO₂ im Feedgas kann dagegen jedoch keiner der Ansätze wiedergeben. Sowohl der entwickelte Ansatz als auch der Ansatz nach GRAAF ET AL. 1988 zeigen kaum Unterschied im Temperaturprofil Zugabe von CO₂ gegenüber CO₂-freien Experimenten. Da großtechnisch immer CO₂ im Eduktgas enthalten sein wird, ist für die Modellierung die entwickelte Kinetik gegenüber GRAAF ET AL. 1988 vorzuziehen.

Tabelle 5.20: Vergleich der Kinetik nach GRAAF ET AL. 1988 mit der entwickelten Kinetik in Anwendung im Festbettreaktormodell mit experimentellen Messungen der Methanol-Synthese im Technikum anhand der Austrittszusammensetzung in %_{mol} und des Temperaturprofils bei den entsprechenden Reaktionsbedingungen

Betriebsbedingungen						
T	250 °C		250 °C			
p	50 bar		50 bar			
SN	2.0		2.0			
$CO_{2,ein}$	4 %		0 %			
$GHSV$	4700 $\frac{1}{h}$		4727 $\frac{1}{h}$			
Spezies	Graaf	Modell	Experiment	Graaf	Modell	Experiment
H ₂	42 %	42 %	41 %	33 %	34 %	37 %
CO	14 %	14 %	13 %	17 %	17 %	17 %
CO ₂	4 %	4 %	4 %	0 %	0 %	0 %
CH ₃ OH	6 %	6 %	8 %	6 %	5 %	3 %
N ₂	34 %	34 %	34 %	45 %	44 %	42 %
Temperaturprofil						

Für die Anwendung der Methanolkinetik lässt sich zusammenfassen, dass für die Modellgültigkeit ein geringer Anteil (3 – 6 %_{mol}) an CO₂ enthalten sein muss. Sowohl bei der großtechnischen MeOH-Synthese als auch DME-Synthese ist aufgrund der in Abschnitt 5.3.2 geschilderten positiven Einflüsse und der großtechnischen Verfügbarkeit von Synthesegas (siehe Abschnitt 3.1 und 3.2.2) davon auszugehen. Darüber hinaus ist für die Modellanwendung eine möglichst hohe Raumgeschwindigkeit mit geringem Abstand zum thermodynamischen Gleichgewicht von Vorteil, da andernfalls im Modell nicht berücksichtigte Folge- und Nebenreaktionen das experimentelle Ergebnis zu stark beeinflussen und die Abweichung zwischen Modell und Experiment zunimmt.

Der Referenzpunkt mit einer Raumgeschwindigkeit in großtechnischer Größenordnung kann mit der Genauigkeit der Kinetik wiedergegeben werden (siehe Tabelle 5.20 links), die Parametervariation mit geringer Raumgeschwindigkeit dagegen nicht vollständig (siehe Tabelle 5.20 rechts). Die Abweichungen bei der geringen Raumgeschwindigkeit

könnten auch durch das experimentelle Strömungsverhalten hervorgerufen sein, da für die geringe Raumgeschwindigkeit von 2372 l/h eine Reynolds-Zahl von $Re_P = 90$ gegenüber $Re_P = 180$ für die hohe Raumgeschwindigkeit von 4700 l/h errechnet werden kann. Von einer vollständig turbulenten Strömungsform ist in beiden Versuchen nicht auszugehen, dennoch wird der experimentelle Stoff- und Wärmetransport bei der hohen Raumgeschwindigkeit begünstigt. Bei der geringen Raumgeschwindigkeit von 2372 l/h in der Mitte von Tabelle 5.19, d. h. geringere Re_P , kann die weniger stark ausgeprägte Turbulenz auch Ursache dafür sein, dass das Modell das experimentelle Temperaturmaximum nicht abbildet.

Direkte DME-Synthese

Wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, wird für die direkte DME-Synthese der Festbettreaktor geschichtet befüllt. Im ersten Teil (Reaktoreingang) liegt reiner Methanolkatalysator vor, gefolgt von einem bifunktionalem Katalysatorbett für die direkte DME-Synthese. Nach genauem Maß der Schüttschichten in den Experimenten wurde ein Festbettreaktormodell aufgestellt und die Kinetik nach Gleichung (5.6), (5.7) und (5.8) und Tabelle 5.12 implementiert. Das Festbettreaktormodell umfasst somit zwei Bereiche, zum einen den Reaktoreingang in welchem nur die MeOH-Bildung stattfindet (nur Gleichung (5.6) und (5.8) berücksichtigt) und zum anderen den zweiten Teil in welchem die direkte DME-Synthese stattfindet (alle drei Gleichungen berücksichtigt). Die damit nachgerechneten Versuchspunkte werden ebenfalls mit den Experimenten im Technikum verglichen.

Wie bereits geschildert, zeigt die Methanolkinetik für geringe Raumgeschwindigkeiten im Festbettreaktor Abweichungen, was sich besonders bei der direkten DME-Synthese bemerkbar macht. Die auf den Gesamtreaktor bezogene Raumgeschwindigkeit ist in den Experimenten aufgrund des geschichteten Reaktors sehr gering um die auf die einzelnen Katalysatorschüttungen bezogenen Raumgeschwindigkeiten im Vergleich zu den reinen Methanolversuchen bestmöglich konstant zu halten (siehe Tabelle 5.13 und Abschnitt 5.3.3). Dies bringt sowohl experimentell als auch für die Simulation negative Effekte mit sich wie beispielsweise verstärkter auftretender äußerer Stofftransport oder schlechtere Wärmeübertragung ($Re_P = 96$ für Versuch in Tabelle 5.21). Es ist zwar möglich, mit dem Festbettreaktormodell und der vorliegenden Kinetik die für die direkte DME-Synthese gewählten Betriebsbedingungen zu berechnen, die Abweichung zu den experimentellen Ergebnissen sind jedoch für alle Punkte signifikant.

Wie Tabelle 5.21 zeigt, ist bereits beim Referenzpunkt das modellierte Temperaturprofil deutlich stärker ausgeprägt, als das experimentell erfasste. Experimentell wird im ersten Bereich (MeOH-Katalysator) mit maximal 284 °C ein stärker ausgeprägtes Temperaturprofil erfasst als im zweiten Bereich (DME-Katalysator) in welchem maximal 280 °C gemessen werden. Das modellierte Ergebnis zeigt hingegen in beiden Reaktorbereichen einen deutlich größeren Temperaturanstieg mit einem Hot-Spot von 297 °C im ersten und 299 °C im zweiten Teil. Folglich kommt es besonders im zweiten Reaktorteil mit dem Katalysatorgemisch für die direkte DME-Synthese zu Abweichungen.

Tabelle 5.21: Vergleich der implementierten Kinetik aus Gleichung (5.6) bis (5.8) im Festbettreaktormodell mit experimenteller Messung der direkten DME-Synthese im Technikum anhand der Austrittszusammensetzung in %_{mol} und des Temperaturprofils bei den entsprechenden Reaktionsbedingungen

Betriebsbedingungen		
T	260 °C	
p	50 bar	
SN	2.0	
CO _{2,ein}	5 %	
GHSV	2462 $\frac{1}{h}$	
Spezies	Modell	Experiment
H ₂	50.8 %	58.9 %
CO	15.1 %	11.2 %
CO ₂	6.5 %	10.2 %
CH ₃ OH	4.2 %	1.0 %
C ₂ H ₆ O	5.2 %	5.5 %
N ₂	13.0 %	13.1 %
Temperaturprofil		

Auch der Vergleich der Produktzusammensetzung in Tabelle 5.21 zeigt, dass der kinetische Ansatz den Reaktionsweg für die direkte DME-Synthese noch nicht richtig wiedergibt. Bei der aufgeführten Austrittszusammensetzung wird mit ca. 5 %_{mol} zwar der Anteil an DME am Austritt gut getroffen, zusätzlich dazu liegt aber beim Modell auch noch der nahezu vierfache Anteil des Zwischenproduktes Methanol am Reaktoraustritt vor. Um dies etwas genauer zu betrachten, ist in Abbildung 5.42 der axiale Verlauf der modellierten MeOH- und DME-Konzentration dargestellt.

Da erst ab ca. 30 % der Reaktorlänge der bifunktionale Katalysator vorliegt, beginnt auch erst in diesem Bereich die Bildung von DME bei zunächst sinkender MeOH-Konzentration. Nach ca. 50 % der Reaktorlänge, ist trotz der stattfindenden Etherbildung

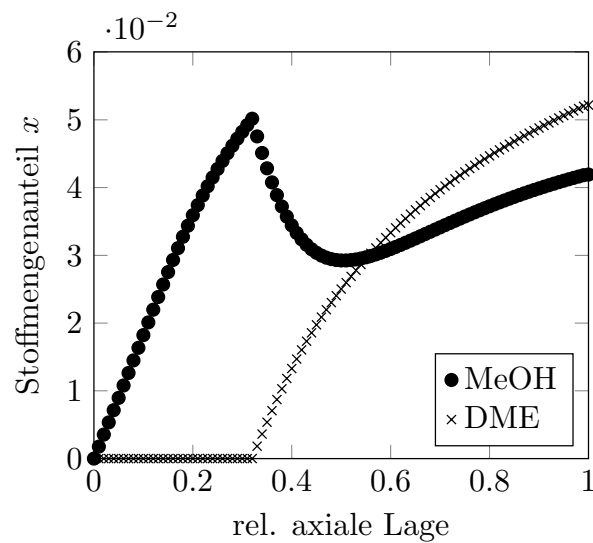


Abbildung 5.42: Nach MONNIN & ZANDER 2016 berechneter, axialer Verlauf des MeOH- und DME-Stoffmengenanteils im Festbettreaktormodell bei $\text{CO}_2 = 5.0\%_{\text{mol}}$, $SN = 2.0$, $T = 260^\circ\text{C}$, $p = 50\text{ bar}$ und $GHSV = 2462 \frac{1}{\text{h}}$

erneut eine Zunahme an Methanol zu beobachten. Folglich ist die Methanolkinetik schneller als die Dehydratisierung, da mehr Methanol nachgebildet als durch die DME-Bildung verbraucht wird. Das steht im Widerspruch zu den Experimenten im Berty-Reaktor (siehe Abbildung 5.8). Um den experimentell ermittelten Methanolgehalt von $1\%_{\text{mol}}$ zu erreichen, müsste die Methanolreaktion bei Ablaufen der DME-Reaktion noch deutlich langsamer werden. Diese Annahme deckt sich auch mit dem experimentellen Temperaturprofil in der zweiten Reaktorhälfte, welches ebenfalls vermuten lässt, dass die stärker exotherme Methanolreaktion kaum noch stattfindet, da sich experimentell ein nur sehr schwach ansteigendes Temperaturprofil einstellt.

Diese Beobachtung im kinetischen Ansatz zu berücksichtigen entspricht beispielsweise einer zusätzlichen Hemmung der Methanolreaktion durch DME oder Wasser. Beide Komponenten zeigten bei der bisherigen Modellentwicklung auf Basis der durchgeführten Laborexperimente im Berty-Reaktor keinen signifikanten Einfluss auf das kinetische Modell und die Anpassungsgüte. Zur genauen Bestimmung werden weitere Versuche empfohlen, wie beispielsweise die Zugabe von zusätzlichem Wasser und DME bei der Untersuchung der reinen Methanolreaktion, um den Einfluss dieser Komponenten zu untersuchen.

Neben dem bereits erwähnten möglichen äußeren Stofftransport durch zu geringe Strömungsgeschwindigkeiten ($Re_P = 96$) kann eine weitere Ursache der Abweichung zwischen Modell und Experiment die in Abschnitt 5.1.2 festgestellte Porendiffusion der direkten DME-Synthese sein. Besonders durch die auftretenden Temperatur- und Konzentrationsgradienten in einem Festbettreaktor kann die Porendiffusion die stattfindenden Reaktionen stark beeinträchtigen. Da jedoch die Vermutung naheliegt, dass die Methanol- und nicht die Dehydratisierungsreaktion überarbeitet werden muss,

ist zunächst nicht davon auszugehen, dass die Porendiffusion die alleinige Ursache für die Abweichung ist, sondern in erster Linie der kinetische Ansatz verbessert werden muss.

Damit lässt sich zusammenfassen, dass der entwickelte formalkinetische Ansatz nur eingeschränkt gilt und in der vorliegenden Form nicht ausreichend alle durchgeführten Festbettversuche der direkten DME-Synthese abbildet. Entgegen vorheriger Erwartungen ist es nicht diesen Ansatz für das komplexe Reaktionsnetzwerk und den weiten Parameterbereich (insbesondere Synthesegaszusammensetzung) anzuwenden.

5.4.2 Möglichkeiten der Verbesserung

Einleitend seien die bisherigen Beobachtungen der Modellentwicklung und -anwendung skizziert:

- Ein frühzeitiger Abgleich des auf Laborergebnissen beruhenden kinetischen Ansatzes implementiert in einem Festbettreaktormodell mit den experimentellen Ergebnissen ist hilfreich, um den richtigen Ansatz zu wählen. Die geringste Fehlerquadratsumme bei der Parameteroptimierung ist nicht alleiniges Maß für die Güte eines kinetischen Modells, das auch das Verhalten im Festbettreaktor bestmöglich abbildet. Hintergrund ist dabei die unterschiedliche Reaktionsführung (Differentialreaktor zu integralem Rohrreaktor), wodurch zum einen nicht alle Betriebspunkte dem kinetischen Modell experimentell zugrunde gelegt werden können (z. B. Eintrittskonzentrationen im Festbettreaktor) und zum anderen haben diverse Parameter nur im Festbettmodell einen signifikanten Einfluss (chemischer Reaktionsweg mit entsprechender Reaktionsenthalpie).
- Neben Methanol muss mindestens ein Edukt im Hemmterm der Methanolreaktion berücksichtigt werden, um den Eintritt des Festbettreaktors gut abbilden zu können. Anderenfalls ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der aktiven Katalysatorschüttung im Festbettmodell zu groß und es wird ein zu hoher Hot-Spot errechnet.
- Die experimentell beobachtete Verschiebung des Temperaturprofils ohne und mit CO_2 wird durch die beschriebene Methanolkinetik für Festbettversuche nicht abgebildet. CO_2 -freie Versuche werden vom Modell überschätzt. Als Lösung wird ein komplexerer Ansatz empfohlen, welcher für Methanol zwei Reaktionswege berücksichtigt. Um einen solchen Ansatz an experimentelle Daten anzupassen, sind instationäre Messungen nötig, welche mit dem verfügbaren Berty-Reaktor nicht möglich sind. CO_2 -freies Synthesegas spielt großtechnisch jedoch nur eine untergeordnete Rolle.
- Das kinetische Modell aus Abschnitt 5.2.2 gilt für Methanolversuche mit CO_2 und einer Raumgeschwindigkeit von mind. 4700 l/h . Die Abweichung in der Austrittszusammensetzung der Methanol-Synthese bei diesen Versuchspunkten entspricht der Genauigkeit der Kinetik.

- Die Modellierung des geschichteten Reaktors für die direkte DME-Synthese ist prinzipiell möglich. Aufgrund der geringen Raumgeschwindigkeiten bei der stark exothermen Reaktion verhält sich der Festbettreaktor sowohl experimentell als auch im Modell parametrisch sehr sensitiv.
- Optimierungsbedarf besteht zum einen für den kinetischen Ansatz der Methanolreaktion alleine (möglicher Mechanismuswechsel), aber insbesondere bei der Erweiterung des Reaktionsnetzwerkes um die DME-Bildung. Dies macht Messungen bei geringeren MeOH-Konzentrationen erforderlich, die mit dem verfügbaren Berty-Reaktor nicht zugänglich sind.

Es hat sich gezeigt, dass ein einfacher global-kinetischer Kombinationsansatz für das durchaus komplexe und weitreichende Reaktionsnetzwerk der MeOH- und der direkten DME-Synthese nicht ausreichend ist. Wie bereits in Abschnitt 5.2.2 geschildert, ist die Untersuchung eines wechselnden Mechanismus der Methanol-Synthese und parallel stattfindender Mechanismen zu empfehlen. Zusätzliche instationäre und differentielle Messungen in einem Laborrohrreaktor können darüber Aufschluss geben und als Grundlage eines wenn nötig komplexeren Ansatz, welcher zwei Reaktionsmechanismen berücksichtigt dienen. Dadurch wird die Einschränkung hinsichtlich des CO₂-Gehaltes gelockert und es können Versuche sowohl mit als auch ohne CO₂ abgebildet werden.

Für die Verifikation des Modells sind darüber hinaus zusätzliche Versuche im Festbettreaktor zu empfehlen, in welcher sich nur das bifunktionale Katalysatorgemisch befindet und gegebenenfalls MeOH am Reaktoreintritt dosiert wird. Dadurch kann die Schüttung und somit auch die Strömungsgeschwindigkeit bei konstanter Belastung erhöht werden um sicher zu gehen, dass Einflüsse wie beispielsweise Randeffekte vernachlässigen sind.

Zur besseren Beschreibung der direkten DME-Synthese im Festbettreaktor wird empfohlen, DME und Wasser zusätzlich in den Hemmtermen der Methanolreaktion zu untersuchen. Die Berücksichtigung dieser Komponenten bei der Modellentwicklung basierend auf den bisher durchgeführten Laborexperimenten, zeigte keinen Einfluss auf die Anpassungsgüte. Zur weiteren Untersuchung sind ebenfalls zusätzliche Versuche erforderlich, wie beispielsweise Methanolversuche bei welchen Wasser und DME dem Feedgas zugegeben werden.

Es ist davon auszugehen, dass eine weitere Verbesserung durch die Berücksichtigung der Porendiffusion erzielt werden kann. Hierzu ist jedoch zunächst die Ermittlung einer intrinsischen Kinetik erforderlich, die an möglichst kleinen Katalysatorpartikeln ermittelt wird. Auch dies ist im zur Verfügung stehenden Berty-Reaktor aufgrund des steigenden Druckverlustes in der Katalysatorschüttung und daraus resultierenden Bypass-Strömungen nicht möglich. Es bleibt somit abschließend bei einem einfachen global-kinetischen Modell, welches die Methanol-Synthese im gewählten Referenzbereich abbildet.

Für einen großtechnischen Reaktor für die direkte DME-Synthese lassen sich aus den bisherigen Ergebnissen folgende technischen Hinweise ableiten:

- Der Rohrinnendurchmesser sollte nicht signifikant größer sein als der des vorliegenden Festbettreaktors (2.6 cm), um die entstehende Wärmeströme der stark exothermen Reaktion gut radial aus dem Reaktor abzutransportieren zu können.
- Die Reaktorlänge muss deutlich länger sein als die 2 m der Technikumsanlage, insbesondere bei der Fahrweise der direkten DME-Reaktion mit geschichtetem Katalysatorbett. Durch einen längeren Reaktor steht mehr Wärmeübertragungsfläche zur Verfügung, wodurch die Wärme besser abtransportiert werden und folglich der Umsatz steigen kann. Dadurch wird der Abstand zum thermodynamischen Gleichgewicht verringert.

6 Zusammenfassung

Stets strengere Limitierungen von Emissionen erfordern Lösungen für eine zukünftige nachhaltige Energieversorgung zu entwickeln. Als potentielle Energiespeicher und alternative chemische Zwischenprodukte, die aus verschiedenen Ausgangsmaterialien zugänglich sind, gelten u.a. Methanol und DME. Methanol ist bereits einer der wichtigsten chemischen Grundstoffe für weitere Chemikalien, findet aber auch vermehrt Anwendung als alternativer Kraftstoff, z. B. in Brennstoffzellen. Aufgrund vergleichbarer physikalischer Eigenschaften von DME und LPG findet dies unter anderem in Haushalten zum Heizen und Kochen Anwendung, aber auch die Verwendung als Dieseladditiv oder Substitut wird vielfach untersucht. Erste LKW-Flottentests wurden u.a. in Schweden bereits erfolgreich durchgeführt.

DME ist ursprünglich ein Nebenprodukt der früher durchgeführten Hochdruck-Methanol-Synthese. Stand der Technik für die DME-Herstellung ist die Niederdruck-Methanol-Synthese gefolgt von einem weiteren Reaktor zur Dehydratisierung von Methanol zu DME. Als Rohstoff wird Kohle (China, Indien) oder Erdgas eingesetzt. Um die thermodynamische Limitierung der Methanol-Synthese sowie die Preiskopplung von DME an MeOH zu umgehen, hat die direkte DME-Synthese großes Interesse in Forschung und Industrie geweckt. Bei diesem einstufigen Verfahren soll in einem Reaktor aus Synthesegas direkt DME erzeugt werden. Es handelt sich dabei um eine stark exotherme, heterogen katalysierte Reaktion. Die derzeitigen Herausforderungen der direkten DME-Synthese liegen bei Fragestellungen zum Katalysator wie etwa die Annäherung an das Gleichgewicht für eine möglichst hohe Ausbeute, die Katalysatorhaltbarkeit sowie einer möglichst energieeffizienten Prozessführung.

Das vom BMBF geförderte Verbundprojekt „Integrierte Dimethylether-Synthese aus Methan und CO₂“ hat die Untersuchung der direkten DME-Synthese aus kohlenmonoxidreichem Synthesegas zum Gegenstand. Das Ziel, durch stoffliche und energetische Integration die CO₂-Emission des Gesamtprozesses um 30 % zu reduzieren und die Energieeffizienz um etwa 10 % zu erhöhen, konnte erreicht werden. Im Rahmen des Verbundprojektes umfasst die vorliegende Arbeit reaktionstechnische Untersuchungen der direkten DME-Synthese. Experimentelle Untersuchungen sollen Aufschluss über den Einfluss der Betriebsparameter wie Temperatur, Druck, Synthesegaszusammensetzung und Raumgeschwindigkeit auf die Reaktionen geben.

Ein weiteres Ziel ist die Entwicklung eines global-kinetischen Modells, das beide Reaktionsschritte ausreichend genau abbildet. Als experimentelles Setup dient ein Differentialkreislaufreaktor von Typ Berty, der vorab als idealer CSTR charakterisiert wird. Zur Validierung des Modells und weiterer Untersuchungen der Reaktionsschritte wird im Rahmen der Arbeit ein Festbettreaktor entwickelt, aufgebaut und in Betrieb

genommen. Mit Ausnahme der Länge ist dieser repräsentativ für ein Einzelrohr eines Rohrbündelreaktors und wird mittels Thermo-Öl temperiert. Diese Anlage im Technikumsmaßstab verfügt über einen Recyclestrom und vereinfachte Produkt-Aufbereitung und kann als Vorstufe zur Pilotierung angesehen werden.

Alle Experimente fanden mit dem im Rahmen des Verbundprojektes von der BASF entwickelten Katalysators statt, einer physikalischen Mischung aus einem Katalysator für die Methanol-Synthese auf Kupferbasis und einer sauren Komponente (Zeolith) für die Dehydratisierung von MeOH zu DME. In beiden Anlagen wurde sowohl die reine Kupferkomponente ohne Zeolith als auch die physikalische Mischung untersucht. Da die Methanolreaktion als erster und limitierender Reaktionsschritt zu DME gilt, lag ein weiteres Ziel darin, auch die Methanolreaktion unter Betriebsbedingungen der direkten DME-Synthese zu untersuchen. Diese liegen bei $T = 230 - 260\text{ °C}$, $p = 50 - 60\text{ bar}$, $SN = 1.5 - 2.2$, $x_{CO_2} = 3 - 6\text{ ‰}_{\text{mol}}$ und $GHSV = 3000 - 4000\text{ 1/h}$.

Neben der Charakterisierung als CSTR wurde den kinetischen Experimente im Laborreaktor vom Typ Berty die Untersuchung des Katalysators auf Porendiffusion vorangestellt. Während es bei einfachen Reaktionen für diese Untersuchung ausreichend ist, den Umsatz über die Reaktionstemperatur aufzutragen, ist es im Falle der direkten DME-Synthese von entscheidender Bedeutung die Produktverteilung zu beurteilen. Dass bei vergleichbarem Kohlenstoffumsatz das Verhältnis von DME- zu MeOH-Ausbeute mit steigender Partikelgröße abnimmt zeigt, dass nur die saure Katalysatorkomponente einer Diffusion unterliegt.

Die Experimente zur Temperaturabhängigkeit zeigen, dass die Methanolreaktion bereits ab $T = 240\text{ °C}$ stark vom thermodynamischen Gleichgewicht limitiert wird, aber erst in diesem Bereich die DME-Reaktion ausreichend schnell wird um Methanol zu DME umzusetzen. Um den Katalysator nicht zu schädigen, sollten Temperaturen größer 290 °C vermieden werden. Es ergibt sich somit ein schmaler, zu empfehlender Betriebsbereich für die Reaktion von $240 - 280\text{ °C}$.

Die Zusammensetzung des Eduktgases und somit die Variation der Stöchiometriezahl SN und des CO_2 -Gehaltes wurde bereits ausgiebig in der Literatur untersucht, jedoch mit teilweise widersprüchlichen Ergebnissen. Bis heute ist der Mechanismus der Methanol-Synthese noch nicht abschließend aufgeklärt, folglich auch nicht der Einfluss des Synthesegaszusammensetzung. Wie häufig in der Literatur beschrieben, zeigten auch die durchgeführten Experimente einen positiven Einfluss geringer Anteile an CO_2 ($< 8\text{ ‰}_{\text{mol}}$) auf die MeOH- und folglich auch DME-Reaktionsrate. Größere Anteile wirken sich durch stärkere Gleichgewichtslimitierung und zunehmende Deaktivierung negativ aus. Wie bereits aus der Reaktionsgleichung zu erwarten, ist für die Methanolreaktion das stöchiometrische Verhältnis $SN \approx 2$ zu empfehlen.

Im Gegensatz dazu kann bei der direkten DME-Synthese, je nach Berücksichtigung der parallel stattfindenden WGS-Reaktion, sowohl $SN = 1$ also auch $SN = 2$ das stöchiometrische Verhältnis darstellen. Da die Methanolreaktion jedoch den ersten und limitierenden Reaktionsschritt der direkten DME-Synthese darstellt, ist auch hier $SN \approx 2$ zu empfehlen, da anderenfalls nicht ausreichend MeOH für die Dehydratisierung

zur Verfügung steht. Mit steigender Stöchiometriezahl ist bei der direkten DME-Synthese lediglich ein Anstieg in der MeOH-Selektivität bei konstanter DME-Selektivität zu beobachten. Entsprechendes gilt für den CO₂-Gehalt.

Die experimentelle Variation des Prozessdrucks blieb mit dem zu erwartendem Verhalten einer volumenverringernenden Reaktion nach LeChatelier unauffällig. Mit steigendem Druck konnten folglich auch steigende Umsätze und Ausbeuten beobachtet werden.

Für die kinetische Modellierung wurde ein Reaktionssystem, bestehend aus der Methanol-Synthese aus CO, der WGS-Reaktion und der Dehydratisierung zu DME, aufgestellt. Hintergrund ist, dass experimentelle Untersuchungen der Methanolreaktion mit trockenem, CO₂-freiem Synthesegas ebenfalls einen signifikanten Umsatz zeigten. Der Abgleich der Laborexperimente mit kinetischen Ansätzen aus der Literatur bestätigt, dass Ansätze die nur die Methanolbildung aus CO₂ berücksichtigen (z. B. [BUSSCHE & FROMENT 1996]) ungeeignet sind, da diese die trockenen, CO₂-freien Versuchspunkte nicht abbilden können. Ansätze wie GRAAF ET AL. 1990 führen zu deutlich besseren, aber dennoch keinen zufriedenstellenden Ergebnissen.

Die Entwicklung eines neuen, möglichst einfachen global-kinetischen Modells ergab zwei hyperbolische Geschwindigkeitsansätze: einen für die MeOH-Reaktionen, die durch Kohlenmonoxid und Methanol gehemmt wird und einen für die DME-Reaktion, die durch MeOH, H₂O und DME gehemmt wird. Die rWGS wird mit entsprechendem Abstand zum thermodynamischen Gleichgewicht berücksichtigt.

Bei den Versuchen im Festbettreaktor spielt insbesondere das resultierende Temperaturprofil eine Rolle, da Hot-Spots aufgrund der exothermen Reaktion weitestgehend minimiert werden sollten um einer Katalysatorschädigung entgegen zu wirken. Mit Erhöhung der Reaktortemperatur steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeit und folglich wird mehr Wärme freigesetzt, die nur bis zu einem gewissen Grad aus dem Reaktor abgeführt werden kann. Steigt die Temperatur in der Mitte der Katalysatorschicht weiter an, so kann auch ein sinkender Umsatz beobachtet werden, da entweder die Gleichgewichtslimitierung oder Aktivitätsverlust eintritt. Für den Festbettreaktor ergibt sich somit eine noch niedrigere Maximaltemperatur von 260 °C für die Reaktorkühltemperatur, da in diesem Fall in der Reaktormitte bis 285 °C gemessen werden konnten.

Wie bereits im Laborreaktor, zeigten die Versuche im Festbettreaktor hinsichtlich der Eduktzusammensetzung, insbesondere x_{CO_2} , Auffälligkeiten. Der positive Effekt eines geringen Anteils an CO₂ konnte auch hier belegt werden, der sich besonders im Temperaturprofil der Methanol-Synthese niederschlägt. Bei etwa 4 %_{mol} CO₂ wurde eine maximale MeOH-Produktivität von knapp 20 mol/kg_{Kat}h sowie eine Verschiebung des Temperaturprofils beobachtet. Mit der Zugabe von CO₂ verlagert sich die maximal gemessene Temperatur in der Katalysatorschüttung deutlich gen Eintritt und nimmt dabei auch deutlich zu. Dies bestätigt die beschleunigende Wirkung von CO₂ auf die Methanolreaktion.

Die Untersuchung der Raumgeschwindigkeit zeigt, dass diese bei mind. 2400 1/h liegen sollte. Mit steigender Raumgeschwindigkeit wird das Temperaturprofil deutlich flacher und verschiebt sich Richtung Reaktorausstritt. Das Optimum liegt im Bereich 2400 – 4800 1/h

um den Abstand zum thermodynamischen Gleichgewicht zu minimieren, aber auch Neben- und Folgereaktionen zu unterbinden. Während bei CO₂-freien Experimenten, der Umsatz bei 4800¹/h nur etwa die Hälfte des thermodynamisch möglichen Gleichgewichts erreicht, beschleunigt die Zugabe von 4%_{mol} CO₂ die Reaktion so sehr, dass auch bei dieser hohen Raumgeschwindigkeit das Gleichgewicht erreicht wird. Dies hat wiederum entscheidende Auswirkungen auf das Temperaturprofil, da dieses bei Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtes (maximal möglicher Umsatz) am stärksten ausgeprägt ist. Bei CO₂-freien Versuchen ist dies bei einer Raumgeschwindigkeit von 2400¹/h, bei Versuchen mit CO₂ dagegen bei 4800¹/h zu beobachten. Folglich hat die Eduktzusammensetzung in Kombination mit der Raumgeschwindigkeit entscheidenden Einfluss auf das Wärmemanagement des Reaktors. Für die direkte DME-Reaktion bestätigt die Variation der Raumgeschwindigkeit, dass die Dehydratisierung schneller abläuft und die MeOH-Reaktion der limitierende Faktor ist.

Die Anwendung des entwickelten kinetischen Ansatzes in einem Festbettmodell, welches auch der Reaktorauslegung dient, zeigte, dass das Modell nur in einem sehr engen Betriebsfenster gültig ist, hier aber eine deutliche Verbesserung gegenüber der häufig zitierten Kinetik nach GRAAF ET AL. 1988 darstellt. Die Modellgültigkeit der Methanolkinetik erfordert einen geringen Anteil an CO₂, wovon aufgrund der geschilderten positiven Einflüsse auszugehen ist. Darüber hinaus ist eine möglichst hohe Raumgeschwindigkeit mit einem geringen Abstand zum thermodynamischen Gleichgewicht von Vorteil, da anderenfalls im Modell nicht berücksichtigte Folge- und Nebenreaktionen das experimentelle Ergebnis zu stark beeinflussen und die Abweichung zwischen Modell und Experiment zunehmen. Der Referenzpunkt ($GHSV = 4700$ ¹/h, $T = 250$ °C, $p = 50$ bar, $SN = 2.0$, $x_{CO_2, ein} = 4$ %_{mol}) kann mit der Genauigkeit der Kinetik wiedergegeben werden, die Parametervariation insbesondere bei geringer Raumgeschwindigkeit und CO₂-freiem Synthesegas dagegen nicht.

Das Modell der direkten DME-Synthese bildet den Reaktionsweg dagegen noch nicht richtig ab, was der Vergleich der experimentellen Produktgaszusammensetzung mit der Modellierten zeigt. Auffällig ist, dass die MeOH-Reaktion bei parallel stattfindender Dehydratisierung überschätzt wird. Dies belegt der Vergleich der experimentellen und modellierten Temperaturprofile. Für die Erweiterung des Modells sollte die Hemmung der MeOH-Reaktion durch DME und Wasser, aber auch das Verhalten bei sehr geringen MeOH-Konzentrationen weiter untersucht werden. Diese zeigten bei der bisherigen Modellentwicklung auf Basis der durchgeführten Laborexperimente keinen signifikanten Einfluss auf das kinetische Modell und die Anpassungsgüte.

Zur genauen Bestimmung werden weitere Versuche empfohlen, wie beispielsweise die Zugabe von zusätzlichem Wasser und DME bei der Untersuchung der reinen Methanolreaktion. Im Vordergrund sollten aber besonders instationäre Messungen in einem Festbettreaktor (integraler Rohrreaktor) stehen, um u. a. bei sehr geringen MeOH-Konzentrationen den Mechanismus der MeOH- und WGS-Reaktion besser abzubilden.

Die Modellentwicklung und -anwendung hat gezeigt, dass ein Modell basierend auf Messungen in einem CSTR frühzeitig validiert werden sollte, da diverse Parameter nur

im Festbettmodell einen signifikanten Einfluss haben (Reaktionsweg mit entsprechender Reaktionsenthalpie). Es hat sich jedoch gezeigt, dass ein einfacher, global-kinetischer Kombinationsansatz für das durchaus komplexe und weitreichende Reaktionsnetzwerk der Methanol- und der direkten DME-Synthese nicht zufriedenstellend ist. Um den experimentell beobachteten Einfluss von CO_2 im Modell abzubilden wird ein komplexerer Ansatz, welcher zwei Reaktionsmechanismen berücksichtigt empfohlen. Hierzu sind jedoch instationäre, kinetische Messungen notwendig, die im Berty-Reaktor nicht möglich sind.

Als Ausblick hinsichtlich der Modellierung aber auch der Entwicklung großtechnischer Reaktoren lässt sich folgendes zusammenfassen:

- Zukünftige Arbeiten sollten in erster Linie in der Untersuchung eines womöglich wechselnden Mechanismus der Methanol-Synthese oder parallel stattfindender Mechanismen mit einem differentiell betriebenen Rohrreaktor liegen.
- Optimierungsbedarf besteht insbesondere bei Erweiterung des Reaktionsnetzwerkes der MeOH-Synthese um die Etherbildung. Dies macht Messungen bei sehr geringeren Methanolkonzentrationen erforderlich, die mit dem vorhandenen Berty-Reaktor nicht realisierbar waren. Hierfür sind ebenfalls instationäre Experimente zu empfehlen.
- Für den Festbettreaktor sollte der Rohrrinnendurchmesser nicht signifikant größer sein, als in der entwickelten Technikumsanlage (2.6 cm) um den entstehenden Wärmestrom der stark exothermen Reaktion gut radial aus dem Reaktor abführen zu können. Durch einen längeren Reaktor steht mehr Wärmeübertragungsfläche zur Verfügung, wodurch die Wärme besser abtransportiert und folglich der Umsatz steigen kann. Dadurch kann der Abstand zum thermodynamischen Gleichgewicht verringert werden.

A Anhang

A.1 Übersicht Literaturkinetik

Tabelle A.1: Übersicht der Betriebsbedingungen der vorgestellten Literaturkinetiken für die MeOH-Synthese (FBR = Festbettreaktor, KLR = Kreislaufreaktor, k.A. = keine Angabe)

Betriebsparameter	[GRAAF ET AL. 1990]	[STRUIS & STUCKI 2001]	[LIM ET AL. 2009]	[BUSSCHE & FROMENT 1996]	[HENKEL 2011]
Katalysator	Cu/Zn/Al ₂ O ₃ (Haldor Topsøe)	Cu/Zn-Basis (Süd Chemie AG)	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ (synthetisiert)	Cu/Zn/Al ₂ O ₃ (ICI)	kommerziell (Süd Chemie AG)
Reaktor	KLR	FBR	FBR	FBR	KLR, Mikro-FBR
Katalysatormenge/ -volumen	k.A.	3 g bzw. 9 ml	1 g	1 ml	KLR: k.A. FBR: 75 – 300 mg
Korngröße	4.2 mm	2.5 mm	k.A.	0.125 – 0.25 mm, 0.3 – 0.7 mm	KLR: 6x4 mm FBR: 0.1 – 0.2 mm
Temperatur	210 – 245 °C	200, 230, 260 °C	230, 250, 280 °C	180 – 280 °C	KLR: 190 – 290 °C FBR: 210 – 250 °C
Druck	15 – 50 bar	30, 45, 60 bar	50 bar	15 – 51 bar	KLR: 40 – 75 bar FBR: 30 – 60 bar

Tabelle A.1: Übersicht der Betriebsbedingungen der vorgestellten Literaturkinetiken für die MeOH-Synthese (FBR = Festbettreaktor, KLR = Kreislaufreaktor, k.A. = keine Angabe) (Fortsetzung)

Betriebsparameter	[GRAAF ET AL. 1990]	[STRUIS & STUCKI 2001]	[LIM ET AL. 2009]	[BUSSCHE & FROMENT 1996]	[HENKEL 2011]
H ₂	62.5 – 90 % _{mol}	k.A.	3 – 16 % _{mol}	k.A.	KLR: 59.5, 73.5 % _{mol} FBR: 59.5 – 85 % _{mol}
CO	5.3 – 22 % _{mol}	k.A.	0 – 2 % _{mol}	k.A.	KLR: 6, 13 % _{mol} FBR: 2 – 13 % _{mol}
CO ₂	2 – 26 % _{mol}	k.A.	0 – 4 % _{mol}	k.A.	KLR: 8, 3.5 % _{mol} FBR: 1 – 24.5 % _{mol}
<i>SN</i>	1.3 – 8.5	1.05, 2.06, 2.88	1.2 – 2.3	k.A. p_{CO}/p_{CO_2} : 0 – 4.1	KLR: 3.7, 4.2 bei $CO_2/CO = 1.25, 0.27$ FBR: 1.5 – 16.8 bei $CO_2/CO = 0.1 – 5$
Inert	-	k.A.	Ar, He	Ar	CH ₄ KLR: 7, 19.5 % _{mol} FBR: 10, 19.5 % _{mol} N ₂ KLR: 3, 7 % _{mol} FBR: 0, 7 % _{mol}
Eduktmenge	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	KLR: k.A. FBR: 1 – 9 $\frac{Std}{h}$

Tabelle A.1: Übersicht der Betriebsbedingungen der vorgestellten Literaturkinetiken für die MeOH-Synthese (FBR = Festbettreaktor, KLR = Kreislaufreaktor, k.A. = keine Angabe) (Fortsetzung)

Betriebsparameter	[GRAAF ET AL. 1990]	[STRUIS & STUCKI 2001]	[LIM ET AL. 2009]	[BUSSCHE & FROMENT 1996]	[HENKEL 2011]
Katalysatorbelastung	$WHSV:$ $1 - 27 \frac{\text{m}^3}{\text{s kg}_{\text{Kat}}}$	$GHSV:$ $10000 \frac{1}{\text{h}}$	$GHSV:$ $2000 - 6000 \frac{\text{ml}}{\text{h g}_{\text{Kat}}}$	k.A.	$GHSV_{\text{KLR}}:$ $6.7, 13.3 \frac{\text{l}_{\text{Std}}}{\text{g}_{\text{Kat}} \text{ h}}$ $GHSV_{\text{FBR}}:$ $30 - 120 \frac{\text{l}_{\text{Std}}}{\text{g}_{\text{Kat}} \text{ h}}$
$E_{A, \text{MeOH aus CO}}$	$113 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$104 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$3666 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	-	-
$E_{A, \text{rWGS}}$	$153 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$124 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$141 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$95 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$61 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$E_{A, \text{MeOH aus CO}_2}$	$88 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$65 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$62 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$-37 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$47 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

Tabelle A.2: Übersicht der Betriebsbedingungen der vorgestellten Literaturkinetiken für die MeOH-Dehydratisierung zu DME (FBR = Festbettreaktor, KLR = Kreislaufreaktor, *int* = integral, *diff* = differentiell, k.A. = keine Angabe)

Betriebsparameter	[BERCIC & LEVEC 1992]	[MOLLAVALI ET AL. 2008]	[MIGLIORI ET AL. 2014]
Katalysator	$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Bayer)	$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (5 kommerzielle Anbieter)	H-MFI Zeolith (synthetisiert)
Reaktor	FBR _{int} , FBR _{diff}	FBR _{int} , FBR _{diff}	FBR _{int} , FBR _{diff}
Katalysatormenge	0.2 – 2.4 g	0.6 mg, 50.9 mg, 1 g	60 – 80 g
Korngröße	0.17, 0.37, 0.87 mm	0.09 – 0.125 mm	0.3 – 0.5 mm
Temperatur	290 – 360 °C	270 – 370 °C	145 – 190 °C
Druck	1.46 bar	1 – 16 bar	k.A.
MeOH	15 – 90 % _{mol}	80 – 100 % _{gew}	100 % _{mol}
H ₂ O	0 – 50 % _{mol}	0 – 20 % _{gew}	-
Inert	N ₂	N ₂	N ₂
Eduktmenge	65 $\frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$	0.55 $\frac{\text{ml}_{\text{MeOH}}}{\text{min}}$	3.3, 15.5 $\frac{\text{mmol}_{\text{MeOH}}}{\text{h}}$
Katalysatorbelastung	k.A.	WHSV: 26.07 $\frac{1}{\text{h}}$	WHSV: 1.3, 8.3 $\frac{1}{\text{h}}$
$E_{A, \text{DME}}$	144 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	57.7 $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	62.3 $\frac{\text{kJ}}{\text{g mol}}$

Tabelle A.3: Übersicht der Betriebsbedingungen der vorgestellten Literaturkinetiken für die direkte DME-Synthese (FBR = Festbettreaktor, KLR = Kreislaufreaktor, WSR = Wirbelschichtreaktor, k.A. = keine Angabe, $\text{CO}_x = \text{CO} + \text{CO}_2$)

Betriebsparameter	[NG ET AL. 1999]	[PYATNITSKII ET AL. 2009]	[NIE ET AL. 2005]	[LU ET AL. 2004]	[P. RATAMANALAYA ET AL. 2011]
Katalysator	Cu/Zn/Al ₂ O ₃ , γ - Al ₂ O ₃ (Norton Chemicals)	Bifunktional	kommerzieller MeOH- und Dehydratisierungs- Katalysator	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ , HZSM-5 (synthetisiert)	CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ , HZSM-5 (synthetisiert)
Mischungsverhältnis	2:1	1:1	1:1	5:1	4:1
Reaktor	KLR	FBR	FBR	WSR	FBR
Katalysatormenge/ -volumen	k.A.	bis zu 4 g	1.25 g	11 g bzw. 5 ml	k.A.
Korngröße	0.25 – 0.5 mm	k.A.	0.154 – 0.18 mm	0.15 mm	k.A.
Temperatur	250 °C	250 °C	220 – 260 °C	250, 260 270 °C	245 – 275 °C
Druck	50 bar	50 bar	29 – 72 bar	30, 40, 50 bar	20 – 50 bar
H ₂	18 – 72 % _{mol}	66 % _{mol}	43 – 70 % _{mol}	k.A.	k.A.
CO	CO _x = 18 % _{mol} ,	30 % _{mol}	13 – 43 % _{mol}	k.A.	k.A.
CO ₂	davon CO ₂ = 0 – 100 % _{mol} Standard: CO = 16.2 % _{mol} , CO ₂ = 1.8 % _{mol}	3 % _{mol}	2 – 8 % _{mol}	k.A.	k.A.

Tabelle A.3: Übersicht der Betriebsbedingungen der vorgestellten Literaturkinetiken für die direkte DME-Synthese (FBR = Festbettreaktor, KLR = Kreislaufreaktor, WSR = Wirbelschichtreaktor, k.A. = keine Angabe, $\text{CO}_x = \text{CO} + \text{CO}_2$)
(Fortsetzung)

Betriebsparameter	[NG ET AL. 1999]	[PYATNITSKII ET AL. 2009]	[NIE ET AL. 2005]	[LU ET AL. 2004]	[P. RATAMANALAYA ET AL. 2011]
<i>SN</i>	Standard: 3.9 $\text{CO}_x/\text{H}_2 = 1/1$ mit $\text{CO}_2/\text{CO} + \text{CO}_2 =$ 0 – 100	1.9	1.2 – 1.8	k.A. $\text{H}_2/\text{CO} =$ 0.8, 1.0, 2.1	k.A.
Inert	He	k.A.	N_2, CH_4	N_2	k.A.
Eduktmenge	k.A.	$0.5 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$	$0.12 - 0.24 \frac{\text{mol}}{\text{h}}$	k.A.	k.A.
Katalysatorbelastung	<i>GHSV</i> : $27500 \frac{1}{\text{h}}$	k.A.	<i>GHSV</i> : $1000 \frac{\text{mL}}{\text{h g}_{\text{Kat}}}$	<i>GHSV</i> : $3000 \frac{\text{mL}}{\text{h g}_{\text{Kat}}}$	k.A.
$E_{A, \text{MeOH aus CO}}$	-	-	$54 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$18 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$E_{A, \text{rWGS}}$	$95 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$95 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	-	-	$20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$
$E_{A, \text{MeOH aus CO}_2}$	$-37 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$-37 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$68 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$17 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	-
$E_{A, \text{DME}}$	$105 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$58 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$43 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$53 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	$70 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

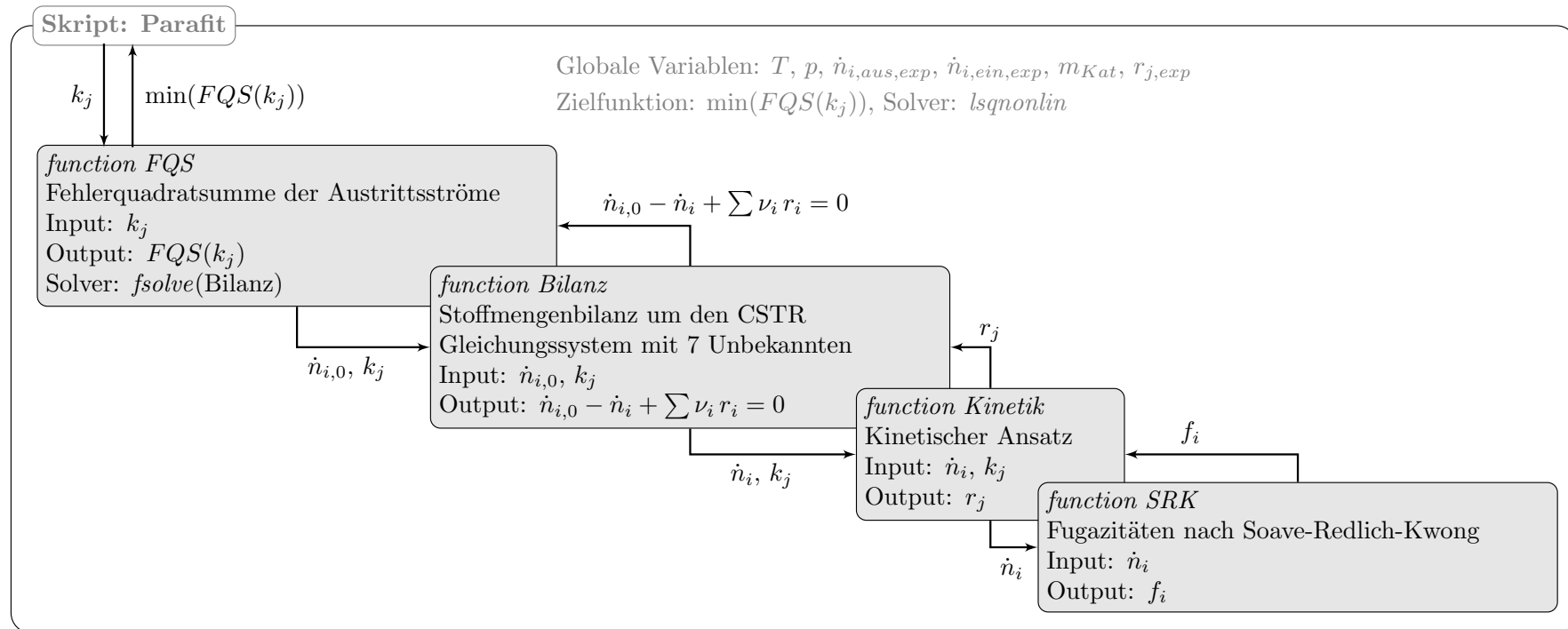


Abbildung A.1: Aufbau des Matlab Skripts zur Bestimmung der kinetischen Parameter k_j anhand der Lbaorergebnisse im Berty-Reaktor; FQS: Fehlerquadratsumme, CSTR: Idealer Rührkesselreaktor, SRK: Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung nach SOAVE 1972

Tabelle A.4: Neben $H_i = 1$ untersuchte Hemmterme H_i für die Entwicklung des global-kinetischen Ansatzes

MeOH-Synthese Gleichung (5.2)	DME-Synthese Gleichung (5.3)
$(1 + \text{CO})$	$(1 + \text{H}_2 + \text{MeOH})^2$
$(1 + \text{H}_2)$	$(1 + \text{H}_2\text{O} + \text{MeOH})^2$
$1 + \text{CO}_2$	$(1 + \text{CO}_2 + \text{MeOH})^2$
$(1 + \text{MeOH})$	$(1 + \text{CO} + \text{MeOH})^2$
$(1 + \text{CO} + \text{MEOH})$	$(1 + \text{H}_2\text{O} + \text{MeOH} + \text{CO})^2$
$(1 + \text{CO} + \text{MeOH})$	$(1 + \text{H}_2\text{O} + \text{MeOH} + \text{CO})^2$
$(1 + \text{CO} + \text{MeOH} + \text{H}_2\text{O})$	$(1 + \text{CO} + \text{MeOH} + \text{CO}_2)^2$
$(1 + \text{CO}_2)$	$(1 + \text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})^2$
$(1 + \text{CO}_2)^2$	$(1 + \text{CO}_2 + \text{MeOH} + \text{H}_2)^2$
$(1 + \text{H}_2)^2$	$(1 + \text{H}_2\text{O} + \text{MeOH} + \text{CO} + \text{H}_2)^2$
$(1 + \text{H}_2\text{O})^2$	$(1 + \text{MeOH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + \text{CO})^2$
$(1 + \text{MeOH})^2$	$(1 + \text{CO})(1 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O})$
$(1 + \text{DME})^2$	$(1 + \text{DME})$
	$(1 + \text{MeOH} + \text{H}_2\text{O})$
	$(1 + \text{MeOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{DME})$
	$(1 + \text{MeOH} + \text{H}_2\text{O})^2$
	$(1 + \text{MeOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{DME})^2$
	$(1 + \text{MeOH})(1 + \text{H}_2\text{O})$
	$(1 + \text{MeOH} + \text{H}_2\text{O})(1 + \text{DME})$
	$(1 + \text{MeOH})(1 + \text{H}_2\text{O} + \text{DME})$
	$(1 + \text{MeOH} + \text{DME})^2(1 + \text{H}_2\text{O})$
	$(1 + \text{MeOH} + \text{DME})(1 + \text{H}_2\text{O})$
	$(1 + \text{MeOH} + \text{DME})(1 + \text{H}_2\text{O})^2$
	$((1 + \text{MeOH})(1 + \text{H}_2\text{O}))^2$
	$(1 + \text{MeOH} + \text{H}_2\text{O})^3$

A.3 Differentialkreislaufreaktor vom Typ Berty

A.3.1 Fehlerbetrachtung Abweichung vom CSTR-Idealverhalten

Weicht der Differentialkreislaufreaktors (DKR) vom Typ Berty vom idealen Rührkesselreaktor (CSTR) ab, bringt dies einen Fehler in der Umsatzbestimmung mit sich. Mittels nachfolgender Rechnung, kann dieser vereinfachend abgeschätzt werden. Nach MÜLLER-ERLWEIN 2007 und HAGEN 2012 kann für einen idealen CSTR und volumenbeständiger Reaktionen erster Ordnung der Umsatz X nach den Gleichungen (A.1). Für einen Rohrreaktor mit idealer Pfropfenströmung (PFR) gilt unter sonst gleichen Annahmen Gleichung (A.2). Diese beiden Gleichungen stellen die Grenzwerte der allgemeinen Gleichung für eine Rührkesselkaskade nach Gleichung (A.3) dar. Für $N \rightarrow \infty$ ergibt sich aus Gleichung (A.3) die Gleichung des PFR. Für $N = 1$ ergibt sich entsprechend die Gleichung (A.1) für einen CSTR.

Da_I ist die Damköhlerzahl erster Ordnung und stellt physikalisch das Verhältnis des in der Reaktion umgesetzten Stoffstroms des Einsatzstoffes (chemische Reaktionsrate) zu dem durch Strömung abgeführten Stoffstrom (Konvektion) dar. Unter der genannten Annahme gilt mit der Verweilzeit τ und der Geschwindigkeitskonstanten k gilt $Da_I = k \tau$. [HAGEN 2012]:

$$X_{CSTR} = \frac{k\tau}{1 + k\tau} = \frac{Da_I}{1 + Da_I} \quad (\text{A.1})$$

$$X_{PFR} = 1 - e^{-k\tau} = 1 - e^{-Da_I} \quad (\text{A.2})$$

$$X_N = 1 - \left(\frac{N}{N + k\tau} \right)^N = 1 - \left(\frac{N}{N + Da_I} \right)^N. \quad (\text{A.3})$$

Durch Auflösen der Gleichung (A.3) und Gleichung (A.1) jeweils nach Da_I lässt sich anhand der Damköhlerzahl die Abweichung vom idealen Rührkesselverhalten als relativer Fehler der Form $(Da_{I,N} - Da_{I,CSTR})/Da_{I,CSTR}$ berechnen. Dies quantifiziert den Umsatzfehler des CSTR-Laborreaktors aufgrund nicht-idealem Verhalten. In Abbildung A.2 ist dieser relative Fehler für verschiedene Umsätze X_{CSTR} grafisch dargestellt. Für einen Umsatz von $X_{CSTR} = 0.5$ und einer Abweichung die einer Rührkesselzahl von $N = 1.2$ entspricht, liegt der relative Fehler bei ca. 5%.

Da besonders bei den Berty-Experimenten ein möglichst geringer Umsatz angestrebt ist, beschränkt sich der Fehler durch nicht-ideales Verhalten im Rahmen der durchgeführten Experimente im Berty-Reaktor demnach auf wenige Prozent.

$$Da_{I,N} = N \cdot (1 - X_N)^{-\frac{1}{N}} - N \quad (\text{A.4})$$

$$Da_{I,CSTR} = \frac{X_{CSTR}}{1 - X_{CSTR}} \quad (\text{A.5})$$

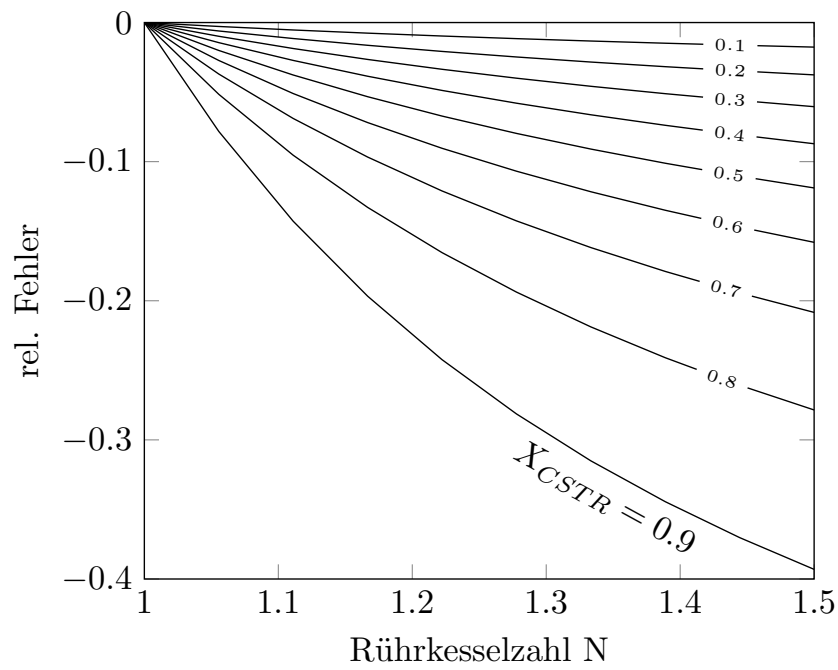


Abbildung A.2: Relativer Fehler $(Da_{I,N} - Da_{I,CSTR})/Da_{I,CSTR}$ der berechneten Damköhlerzahl Da_I aufgrund der Abweichung vom idealen Rührkesselverhalten ($N \neq 1$) in Abhängigkeit des Umsatzes

A.3.2 Laborexperimente für die Parameteridentifizierung und Optimierung

Tabelle A.5: Versuchsübersicht Laborexperimente MeOH-Synthese im DKR vom Typ Bertly ($m_{\text{Cu-Kat}} = 6.6 \text{ g}$)

Nr.	T K	p bar	\dot{n}_{Edukt} $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$	$GHSV$ $\frac{1}{\text{h}}$	SN -	Reaktoreintritt				Reaktoraustritt						
						x_{CO} %mol	x_{H_2} %mol	x_{CO_2} %mol	x_{N_2} %mol	x_{CO} %mol	x_{H_2} %mol	x_{CO_2} %mol	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ %mol	x_{MeOH} %mol	x_{N_2} %mol	x_{DME} %mol
1	503	50	0.24	2896	2.00	31.3	62.5	0	6.3	29.1	57.9	0.1	0.0	4.8	8.0	0.0
2	513	50	0.24	2896	2.00	31.3	62.5	0	6.3	28.5	56.7	0.3	0.0	6.8	7.6	0.1
3	523	50	0.24	2896	2.00	31.3	62.5	0	6.3	26.7	54.4	0.7	0.0	8.8	9.3	0.1
4	533	50	0.24	2896	2.00	31.3	62.5	0	6.3	26.4	53.5	1.0	0.0	9.8	9.0	0.2
5	543	50	0.24	2896	2.00	31.3	62.5	0	6.3	25.0	53.8	1.6	0.0	10.3	8.9	0.4
6	563	50	0.24	2896	2.00	31.3	62.5	0	6.3	26.5	53.6	1.0	0.0	9.8	8.9	0.2
7	543	50	0.24	2896	2.00	31.3	62.5	0	6.3	24.5	53.7	2.2	0.0	9.2	10.0	0.3
8	543	50	0.24	2896	3.00	20.8	62.5	0	16.7	15.9	57.0	0.9	0.0	5.5	20.5	0.2
9	543	50	0.24	2896	1.50	31.3	46.9	0	21.9	26.2	40.0	1.5	0.0	6.2	25.8	0.2
10	523	50	0.24	2903	2.00	31.3	62.5	0	6.3	27.6	52.2	0.7	0.0	8.7	10.6	0.2
11	523	50	0.24	2903	2.00	31.3	62.5	0	6.3	27.6	52.4	0.7	0.0	7.9	11.1	0.2
12	523	50	0.24	2903	1.94	20.9	56.7	5.5	16.9	16.4	44.0	6.6	0.0	8.9	23.9	0.1
13	523	50	0.24	2903	1.94	20.9	56.7	5.5	16.9	16.2	43.1	6.4	0.0	9.0	25.1	0.1
14	523	50	0.24	2903	1.94	20.9	56.7	5.5	16.9	16.5	44.3	6.5	0.0	8.6	24.0	0.1
15	523	50	0.24	2903	2.00	31.3	62.5	0	6.3	27.3	52.3	0.7	0.0	8.2	11.4	0.2
16	523	50	0.24	2903	2.00	31.3	62.5	0	6.3	26.9	52.2	0.6	0.0	8.8	11.2	0.2

Tabelle A.5: Versuchsübersicht Laborexperimente MeOH-Synthese im DKR vom Typ Berty ($m_{\text{Cu-Kat}} = 6.6 \text{ g}$) (Fortsetzung)

Nr.	T K	p bar	\dot{n}_{Edukt} $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$	$GHSV$ $\frac{1}{\text{h}}$	SN -	Reaktoreintritt				Reaktoraustritt						
						x_{CO} %mol	x_{H_2} %mol	x_{CO_2} %mol	x_{N_2} %mol	x_{CO} %mol	x_{H_2} %mol	x_{CO_2} %mol	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ %mol	x_{MeOH} %mol	x_{N_2} %mol	x_{DME} %mol
17	524	64	0.24	2955	2.00	30.7	61.4	0	7.9	24.4	49.9	0.7	0.0	12.0	12.7	0.2
18	525	36	0.24	2902	2.00	31.3	62.5	0	6.3	28.8	58.4	0.5	0.0	4.4	7.6	0.1
19	535	50	0.24	2902	2.02	20.9	57.2	5.0	16.9	16.5	48.5	6.3	0.0	4.8	23.7	0.1
20	528	49	0.34	4137	1.82	30.3	54.9	0	14.8	27.4	49.1	0.6	0.0	5.3	17.4	0.1
21	528	49	0.34	4137	1.82	30.3	54.9	0	14.8	27.5	49.0	0.6	0.0	5.6	17.3	0.1
22	528	50	0.24	2930	1.82	33.1	60.4	0	6.5	29.3	52.9	0.7	0.0	8.4	8.4	0.2
23	528	50	0.23	2849	1.83	19.6	53.0	6.1	21.3	14.9	45.5	7.3	0.1	7.1	25.0	0.1
24	528	50	0.23	2849	1.83	19.6	53.0	6.1	21.3	14.9	45.5	7.2	0.1	7.3	24.9	0.1
25	528	51	0.23	2849	1.83	19.6	53.0	6.1	21.3	14.9	45.7	7.3	0.1	7.0	24.9	0.1
26	508	51	0.23	2849	1.83	19.6	53.0	6.1	21.3	13.8	44.7	7.7	0.2	7.3	26.4	0.0
27	508	51	0.23	2849	1.83	19.6	53.0	6.1	21.3	13.8	44.6	7.7	0.1	7.5	26.3	0.0
28	513	51	0.24	2914	1.83	16.3	47.1	6.1	30.6	11.9	39.5	7.0	0.2	6.6	34.7	0.0
29	513	50	0.24	2914	1.83	16.3	47.1	6.1	30.6	11.9	39.5	7.0	0.1	6.7	34.8	0.0
30	498	50	0.24	2914	1.83	16.3	47.1	6.1	30.6	11.6	39.0	7.1	0.1	6.8	35.4	0.0
31	498	50	0.24	2914	1.83	16.3	47.1	6.1	30.6	11.6	39.1	7.1	0.1	6.9	35.3	0.0
32	528	50	0.24	2901	1.85	18.1	50.8	6.1	25.1	13.3	43.7	7.0	0.1	7.0	28.7	0.1
33	528	50	0.24	2901	1.85	18.1	50.8	6.1	25.1	13.3	43.6	7.0	0.1	7.4	28.6	0.1
34	528	50	0.42	5177	2.05	15.7	50.6	6.1	27.6	11.9	46.2	6.8	0.0	4.0	31.1	0.0

Tabelle A.5: Versuchsübersicht Laborexperimente MeOH-Synthese im DKR vom Typ Berty ($m_{\text{Cu-Kat}} = 6.6 \text{ g}$) (Fortsetzung)

Nr.	T K	p bar	\dot{n}_{Edukt} $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$	$GHSV$ $\frac{1}{\text{h}}$	SN -	Reaktoreintritt				Reaktoraustritt						
						x_{CO} %mol	x_{H_2} %mol	x_{CO_2} %mol	x_{N_2} %mol	x_{CO} %mol	x_{H_2} %mol	x_{CO_2} %mol	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ %mol	x_{MeOH} %mol	x_{N_2} %mol	x_{DME} %mol
35	528	58	0.24	2901	1.85	18.1	50.8	6.1	25.1	12.5	42.9	7.3	0.1	7.4	29.7	0.1
36	529	40	0.24	2901	1.85	18.1	50.8	6.1	25.1	14.6	46.3	6.9	0.0	4.3	27.8	0.1
37	528	51	0.24	2954	2.21	14.1	50.7	6.1	29.2	9.8	45.3	6.7	0.1	5.3	32.6	0.0
38	528	51	0.24	2954	2.21	14.1	50.7	6.1	29.2	9.9	45.4	6.7	0.1	5.2	32.5	0.0
39	528	51	0.24	2955	2.04	15.8	50.6	6.1	27.5	11.1	44.9	6.8	0.1	6.2	30.8	0.1
40	529	51	0.24	2955	2.04	15.8	50.6	6.1	27.5	11.3	45.1	6.9	0.1	5.5	31.1	0.0
41	529	50	0.24	2969	2.96	9.2	51.0	6.0	33.9	6.3	47.9	6.2	0.0	3.3	36.4	0.0
42	528	48	0.24	2969	2.96	9.2	51.0	6.0	33.9	6.6	47.6	6.2	0.0	3.7	36.0	0.0
43	529	48	0.24	2958	1.50	23.6	50.6	6.1	19.7	18.9	44.4	7.5	0.0	5.3	23.8	0.1
44	529	48	0.24	2958	1.50	23.6	50.6	6.1	19.7	19.1	44.0	7.5	0.0	5.6	23.8	0.1
45	528	48	0.24	2963	3.49	6.7	50.6	6.0	36.7	4.8	48.0	5.9	0.0	3.0	38.3	0.0

Tabelle A.6: Versuchsübersicht Laborexperimente direkte DME-Synthese im DKR vom Typ Berty ($m_{\text{Cu-Kat}} = 2.3 \text{ g}$, $m_{\text{Zeolith}} = 2.6 \text{ g}$)

Nr.	T K	p bar	\dot{n}_{Edukt} $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$	$GHSV$ $\frac{1}{\text{h}}$	SN -	Reaktoreintritt				Reaktorausstritt						
						x_{CO} %mol	x_{H_2} %mol	x_{CO_2} %mol	x_{N_2} %mol	x_{CO} %mol	x_{H_2} %mol	x_{CO_2} %mol	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ %mol	x_{MeOH} %mol	x_{N_2} %mol	x_{DME} %mol
46	528	50	0.34	5546	1.82	30.3	54.9	0	14.8	20.6	51.2	3.2	0.3	2.9	18.1	3.8
47	528	50	0.34	5546	1.82	30.3	54.9	0	14.8	21.5	50.9	3.1	0.4	2.3	17.8	3.9
48	528	50	0.33	5373	1.82	19.6	53.0	6.1	21.3	12.3	49.8	8.6	0.6	1.9	24.5	2.3
49	528	50	0.33	5373	1.82	19.6	53.0	6.1	21.3	13.1	49.2	8.5	0.6	2.1	24.2	2.3
50	477	51	0.33	5373	1.82	19.6	53.0	6.1	21.3	18.2	52.5	6.2	0.2	0.9	21.8	0.1
51	508	51	0.33	5373	1.82	19.6	53.0	6.1	21.3	15.5	49.8	7.4	0.4	2.4	23.4	1.1
52	528	36	0.33	5372	1.85	19.6	53.2	6.0	21.3	15.4	50.7	7.5	0.4	1.2	23.0	1.8
53	528	36	0.33	5372	1.85	19.6	53.2	6.0	21.3	15.4	50.6	7.5	0.4	1.3	22.9	1.9
54	528	60	0.33	5372	1.85	19.6	53.2	6.0	21.3	12.4	48.4	8.6	0.4	2.9	24.7	2.6
55	528	51	0.33	5372	1.85	19.6	53.2	6.0	21.3	13.5	49.3	8.2	0.4	2.2	24.0	2.3
56	539	51	0.33	5373	1.79	19.6	52.8	6.3	21.3	13.0	49.1	9.0	0.5	1.7	24.4	2.8
57	539	50	0.33	5373	1.79	19.6	52.8	6.3	21.3	13.2	48.4	8.8	1.1	1.8	24.0	2.7
58	549	49	0.33	5373	1.79	19.6	52.8	6.3	21.3	13.2	48.8	9.1	0.7	1.2	24.2	2.8
59	549	50	0.33	5373	1.79	19.6	52.8	6.3	21.3	13.0	48.9	8.9	0.7	1.4	24.0	3.0
60	569	51	0.33	5372	1.85	19.6	53.2	6.0	21.3	13.1	50.3	8.5	0.4	1.0	23.7	3.0
61	528	50	0.33	5372	1.85	19.6	53.2	6.0	21.3	13.8	49.2	8.1	0.5	2.2	23.7	2.5
62	528	51	0.33	5372	1.85	19.6	53.2	6.0	21.3	13.8	49.0	8.0	0.5	2.4	23.8	2.5
63	528	50	0.32	5313	2.04	19.8	61.4	6.9	11.8	13.4	58.3	9.2	0.5	2.6	13.7	2.4

Tabelle A.6: Versuchsübersicht Laborexperimente direkte DME-Synthese im DKR vom Typ Berty ($m_{\text{Cu-Kat}} = 2.3 \text{ g}$, $m_{\text{Zeolith}} = 2.6 \text{ g}$)
(Fortsetzung)

Nr.	T K	p bar	\dot{n}_{Edukt} $\frac{\text{mmol}}{\text{s}}$	$GHSV$ $\frac{1}{\text{h}}$	SN -	Reaktoreintritt				Reaktoraustritt						
						x_{CO} %mol	x_{H_2} %mol	x_{CO_2} %mol	x_{N_2} %mol	x_{CO} %mol	x_{H_2} %mol	x_{CO_2} %mol	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ %mol	x_{MeOH} %mol	x_{N_2} %mol	x_{DME} %mol
64	528	50	0.33	5341	2.03	16.6	56.3	7.5	19.7	11.7	52.7	9.2	0.5	2.3	22.2	1.9
65	528	51	0.33	5341	2.03	16.6	56.3	7.5	19.7	11.9	52.8	9.3	0.5	2.0	22.2	1.9
66	528	50	0.33	5340	2.19	14.9	56.3	7.5	21.4	10.4	53.0	8.9	0.6	2.1	23.9	1.7
67	528	50	0.33	5340	2.19	14.9	56.3	7.5	21.4	10.3	52.6	8.9	0.5	2.4	23.9	1.8
68	528	50	0.33	5363	1.50	24.3	52.7	6.5	16.5	18.8	48.3	9.0	0.4	2.5	18.9	2.5
69	528	51	0.33	5363	1.50	24.3	52.7	6.5	16.5	18.8	48.3	9.0	0.3	2.4	19.0	2.5
70	528	50	0.33	5373	1.77	19.6	52.6	6.5	21.3	14.8	48.9	8.5	0.3	2.0	23.9	2.0
71	528	50	0.33	5373	1.77	19.6	52.6	6.5	21.3	14.7	49.0	8.5	0.4	2.0	23.7	2.0
72	528	50	0.34	5546	1.82	30.3	54.9	0	14.8	24.6	52.1	2.3	0.3	1.5	17.3	2.2
73	528	50	0.34	5546	1.82	30.3	54.9	0	14.8	24.3	51.5	2.3	0.3	2.0	17.1	2.8

A.4 Festbettreaktor

Tabelle A.7: Versuchsübersicht MeOH-Synthese im Festbettreaktor ($m_{\text{Cu-Kat}} = 670 \text{ g}$, $m_{\text{Inert}} = 430 \text{ g}$, Rcl = Recycle)

Nr.	T K	p bar	$GHSV$ $\frac{1}{\text{h}}$	Reaktoreintritt						Reaktoraustritt						
				x_{CO} %mol	x_{H_2} %mol	x_{CO_2} %mol	x_{N_2} %mol	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ %mol	x_{Rcl} %mol	x_{CO} %mol	x_{H_2} %mol	x_{CO_2} %mol	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ %mol	x_{MeOH} %mol	x_{N_2} %mol	x_{DME} %mol
1	250	50	2400	19.9	40.3	0.0	39.8	0.0	0	12.7	31.0	1.3	0.1	9.4	44.7	0.3
3	250	50	4800	19.9	40.3	0.0	39.8	0.0	0	15.9	35.5	0.6	0.0	2.0	45.8	0.1
4	250	50	2400	19.9	40.3	0.0	39.8	0.0	0	13.2	31.2	1.2	0.1	7.6	46.2	0.2
5	250	50	2400	19.9	40.3	0.0	39.8	0.0	0	13.0	31.1	1.2	0.0	8.7	45.4	0.2
6	250	50	2400	19.9	40.3	0.0	39.8	0.0	0	13.1	31.6	1.3	0.0	7.8	45.5	0.3
7	250	50	4800	19.9	40.3	0.0	39.8	0.0	0	15.5	34.3	0.5	0.0	4.8	44.7	0.1
8	250	50	1200	19.9	40.3	0.0	39.8	0.0	0	12.0	30.5	2.1	0.0	5.2	49.4	0.4
9	250	50	4800	15.2	41.2	3.6	40.0	0.0	0	10.2	30.8	4.3	0.1	5.9	48.6	0.1
10	250	50	4727	20.0	39.9	0.0	40.0	0.0	0	17.3	37.0	0.5	0.1	2.7	42.3	0.1
11	250	65	4727	19.9	40.0	0.0	40.1	0.0	0	15.6	35.3	0.7	0.1	5.2	42.8	0.1
12	250	35	4727	19.9	40.0	0.0	40.1	0.0	0	18.6	38.5	0.3	0.0	1.8	40.7	0.1
13	250	50	4727	19.9	40.0	0.0	40.1	0.0	0	17.1	38.6	0.5	0.0	1.4	42.2	0.1
14	230	50	4727	19.9	40.0	0.0	40.1	0.0	0	19.4	41.0	0.0	0.0	0.4	39.1	0.0
15	260	50	4727	19.9	40.0	0.0	40.1	0.0	0	16.5	37.7	0.8	0.0	4.3	40.3	0.1
16	240	50	4727	19.9	40.0	0.0	40.1	0.0	0	18.4	39.7	0.2	0.0	1.6	40.1	0.0
17	250	50	2371	19.9	40.2	0.0	40.0	0.0	0	14.4	35.0	1.0	0.1	5.8	43.2	0.2

Tabelle A.7: Versuchsübersicht MeOH-Synthese im Festbettreaktor ($m_{\text{Cu-Kat}} = 670$ g, $m_{\text{Inert}} = 430$ g, Rcl = Recycle) (Fortsetzung)

Nr.	T K	p bar	$GHSV$ $\frac{1}{\text{h}}$	Reaktoreintritt						Reaktoraustritt						
				x_{CO} %mol	x_{H_2} %mol	x_{CO_2} %mol	x_{N_2} %mol	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ %mol	x_{Rcl} %mol	x_{CO} %mol	x_{H_2} %mol	x_{CO_2} %mol	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ %mol	x_{MeOH} %mol	x_{N_2} %mol	x_{DME} %mol
18	250	50	4727	19.9	40.0	0.0	40.1	0.0	0	16.7	37.0	0.4	0.0	4.2	41.5	0.1
19	250	50	4738	7.2	43.4	9.4	40.0	0.0	0	4.6	41.6	9.5	0.4	2.9	40.9	0.0
20	250	50	4738	7.2	43.4	9.4	40.0	0.0	0	4.7	41.9	9.5	0.4	2.3	41.1	0.0
21	250	50	4732	8.7	52.3	11.4	27.6	0.0	0	5.0	48.6	11.1	0.9	5.8	28.4	0.0
22	250	50	4727	19.9	40.0	0.0	40.1	0.0	0	17.4	36.0	0.1	0.0	3.9	42.4	0.0
23	250	50	4730	17.8	48.2	3.9	30.0	0.0	0	12.5	40.7	4.2	0.2	8.1	34.3	0.0
24	250	50	4730	17.8	48.2	3.9	30.0	0.0	0	11.9	39.8	4.2	0.2	9.8	34.0	0.0
25	250	50	2380	17.7	48.2	4.0	30.0	0.0	0	10.5	37.2	4.3	0.3	14.3	33.1	0.0
26	250	50	4690	17.7	48.0	3.9	29.0	1.3	0	10.6	41.5	5.5	0.3	9.1	32.9	0.0
27	250	50	2372	17.7	48.4	3.9	30.0	0.0	0	10.9	36.8	3.5	0.5	14.4	33.7	0.0
28	250	50	2374	19.9	40.1	0.0	40.0	0.0	0	16.6	35.0	0.4	0.0	3.4	44.3	0.1
29	250	65	4800	17.7	48.4	3.9	30.0	0.0	0	10.7	39.0	4.2	0.2	10.7	34.9	0.1
30	250	35	4800	17.7	48.4	3.9	30.0	0.0	0	14.5	43.9	3.7	0.1	5.3	32.5	0.0
31	250	50	5315	16.8	48.6	3.8	31.6	0.0	11	12.1	40.4	4.7	0.2	7.3	35.3	0.0
32	250	50	5288	20.1	40.2	0.0	39.7	0.0	10	17.4	36.6	0.2	0.0	3.0	42.7	0.0

Tabelle A.8: Versuchsübersicht direkte DME-Synthese im Festbettreaktor (MeOH-Schicht: $m_{\text{Cu-Kat}} = 85 \text{ g}$, $m_{\text{Inert}} = 85 \text{ g}$, DME-Schicht: $m_{\text{Cu-Kat}} = 190 \text{ g}$, $m_{\text{Zeolith}} = 210 \text{ g}$)

Nr.	T [K]	p [bar]	$GHSV$ [$\frac{1}{h}$]	Reaktoreintritt					Reaktoraustritt						
				x_{CO} [% $_{mol}$]	x_{H_2} [% $_{mol}$]	x_{CO_2} [% $_{mol}$]	x_{N_2} [% $_{mol}$]	SN [-]	x_{CO} [% $_{mol}$]	x_{H_2} [% $_{mol}$]	x_{CO_2} [% $_{mol}$]	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ [% $_{mol}$]	x_{MeOH} [% $_{mol}$]	x_{N_2} [% $_{mol}$]	x_{DME} [% $_{mol}$]
1	260	50	1309	22.9	62.0	5.0	10.0	2.04	7.1	56.8	12.7	0.0	1.5	13.7	7.9
2	260	50	2462	23.0	61.9	5.1	10.1	2.03	11.2	58.9	10.3	0.0	1.0	13.0	5.6
3	260	50	1631	22.9	62.1	5.0	10.0	2.04	8.9	57.2	11.2	0.8	2.4	13.1	6.0
4	250	50	1631	22.9	62.1	5.0	10.0	2.04	9.2	53.4	10.5	0.9	5.2	12.4	8.1
5	250	36	1631	22.9	62.1	5.0	10.0	2.04	12.8	57.5	9.4	0.5	3.0	12.0	4.7
6	250	60	1631	22.9	62.1	5.0	10.0	2.04	7.8	53.0	11.1	1.1	6.6	13.2	6.8
7	230	50	1631	22.9	62.1	5.0	10.0	2.04	11.2	52.0	8.6	0.8	10.8	12.8	3.6

Literatur

ARCOUMANIS ET AL. 2008

ARCOUMANIS, C. ; BAE, C. ; CROOKES, R. ; KINOSHITA, E.: *The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review*. Fuel 87.7 (Juni 2008), S. 1014–1030.

ASKGAARD ET AL. 1995

ASKGAARD, T. ; NORSKOV, J. ; OVESEN, C. ; STOLTZE, P.: *A Kinetic Model of Methanol Synthesis*. Journal of Catalysis 156.2 (Okt. 1995), S. 229–242.

AZIZI ET AL. 2014

AZIZI, Z. ; REZAEIMANESH, M. ; TOHIDIAN, T. ; RAHIMPOUR, M. R.: *Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 82 (Aug. 2014), S. 150–172.

BAERNS ET AL. 1999

BAERNS, M. ; HOFMANN, H. ; RENKEN, A. ; BAERNS, M.: *Chemische Reaktionstechnik*. 3., durchges. Aufl. Lehrbuch der technischen Chemie hrsg. von M. Baerns; Bd. 1. Weinheim: Wiley-VCH, 1999. ISBN: 3-527-30841-5.

BARBOSA ET AL. 2008

BARBOSA, F. S. R. ; RUIZ, V. S. O. ; MONTEIRO, J. L. F. ; AVILLEZ, R. R. de ; BORGES, L. E. P. ; APPEL, L. G.: *The Deactivation Modes of Cu/ZnO/Al₂O₃ and HZSM-5 Physical Mixture in the One-Step DME Synthesis*. Catalysis Letters 126.1-2 (Nov. 2008), S. 173–178.

BASF SE 2015

BASF SE: *Chemische Prozesse - Verbundprojekt: Integrierte Dimethylethersynthese aus Methan und CO₂ - DMEEEXCO₂ : Abschlussbericht : Berichtszeitraum: 01.02.2012-31.01.2015*. (2015).

BERCIC & LEVEC 1992

BERCIC, G. ; LEVEC, J.: *Intrinsic and global reaction rate of methanol dehydration over γ -Al₂O₃ pellets*. Industrial & Engineering Chemistry Research 31.4 (Apr. 1992), S. 1035–1040.

BERTAU ET AL. 2014

BERTAU, M. ; OFFERMANN, H. ; PLASS, L. ; SCHMIDT, F. ; WERNICKE, H.-J. ; ASINGER, F., Hrsg.: *Methanol: the basic chemical and energy feedstock of the future: Asinger's vision today ; based on "Methanol - Chemie- und Energierohstoff: Die Mobilisation der Kohle" by Friedrich Asinger published in 1986.* Berlin: Springer, 2014. ISBN: 978-3-642-39709-7.

BLASZKOWSKI & SANTEN 1997

BLASZKOWSKI, S. R. ; SANTEN, R. A. van: *Theoretical Study of the Mechanism of Surface Methoxy and Dimethyl Ether Formation from Methanol Catalyzed by Zeolitic Protons.* The Journal of Physical Chemistry B 101.13 (März 1997), S. 2292–2305.

BP 2016

: *BP Statistical Review of World Energy.* BP p.l.c., Juni 2016.

BUSSCHE & FROMENT 1996

BUSSCHE, K. M. V. ; FROMENT, G. F.: *A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst.* Journal of Catalysis 161.1 (1996), S. 1–10.

CHINCHEN ET AL. 1987

CHINCHEN, G. ; DENNY, P. ; PARKER, D. ; SPENCER, M. ; WHAN, D.: *Mechanism of methanol synthesis from CO₂/CO/H₂ mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: use of ¹⁴C-labelled reactants.* Applied Catalysis 30.2 (Apr. 1987), S. 333–338.

DADGAR ET AL. 2016

DADGAR, F. ; MYRSTAD, R. ; PFEIFER, P. ; HOLMEN, A. ; VENVIK, H. J.: *Direct dimethyl ether synthesis from synthesis gas: The influence of methanol dehydration on methanol synthesis reaction.* Catalysis Today 270 (Juli 2016), S. 76–84.

DITTMAR ET AL. 2013

DITTMAR, B. ; BEHRENS, A. ; SCHÖDEL, N. ; RÜTTINGER, M. ; FRANCO, T. ; STRACZEWSKI, G. ; DITTMAYER, R.: *Methane steam reforming operation and thermal stability of new porous metal supported tubular palladium composite membranes.* International Journal of Hydrogen Energy 38.21 (Juli 2013), S. 8759–8771.

ERTL ET AL. 1997

ERTL, G. ; KNÖZINGER, H. ; WEITKAMP, J., Hrsg.: *Handbook of heterogeneous catalysis.* Weinheim: VCH, 1997. ISBN: 3-527-29212-8.

FARSI ET AL. 2011

FARSI, M. ; ESLAMLOUEYAN, R. ; JAHANMIRI, A.: *Modeling, simulation and control of dimethyl ether synthesis in an industrial fixed-bed reactor*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 50.1 (Jan. 2011), S. 85–94.

FICHTL ET AL. 2015

FICHTL, M. B. ; SCHLERETH, D. ; JACOBSEN, N. ; KASATKIN, I. ; SCHUMANN, J. ; BEHRENS, M. ; SCHLÖGL, R. ; HINRICHSEN, O.: *Kinetics of deactivation on Cu/ZnO/Al₂O₃ methanol synthesis catalysts*. Applied Catalysis A: General 502 (Aug. 2015), S. 262–270.

FLEISCH ET AL. 2012

FLEISCH, T. ; BASU, A. ; SILLS, R.: *Introduction and advancement of a new clean global fuel: The status of DME developments in China and beyond*. Journal of Natural Gas Science and Engineering 9 (Nov. 2012), S. 94–107.

FUJIMOTO ET AL. 2007

FUJIMOTO, K. ; OHNO, Y. ; GOTO, S. ; KAJITANI, S. ; KONNO, M. ; SHIKADA, T. ; SUZUKI, S., Hrsg.: *DME Handbook*. Tokyo: Japan DME Forum, 2007. ISBN: 978-4-9903839-0-9 C3050.

FUJIMOTO ET AL. 2011

FUJIMOTO, K. ; OHNO, Y. ; KAJITANI, S. ; MIKITA, Y. ; OGUMA, M. ; YAGI, H. ; YANAGAWA, T., Hrsg.: *DME Handbook Supplement*. Tokyo: Japan DME Forum, 2011. ISBN: 978-4-9903839-1-6 C3050.

GATES & JOHANSON 1971

GATES, B. C. ; JOHANSON, L. N.: *Langmuir-hinshelwood kinetics of the dehydration of methanol catalyzed by cation exchange resin*. AIChE Journal 17.4 (Juli 1971), S. 981–983.

GENGER 2000

GENGER, T.: *Mikrokinetische Untersuchungen zur Methanol-Synthese an Cu-Trägerkatalysatoren*. Dissertation. Bochum: Ruhr-Universität Bochum, 2000.

GRAAF ET AL. 1990

GRAAF, G. ; SCHOLTENS, H. ; STAMHUIS, E. ; BEENACKERS, A.: *Intra-particle diffusion limitations in low-pressure methanol synthesis*. Chemical Engineering Science 45.4 (1990), S. 773–783.

GRAAF ET AL. 1986

GRAAF, G. ; SIJTSEMA, P. ; STAMHUIS, E. ; JOOSTEN, G.: *Chemical equilibria in methanol synthesis*. Chemical Engineering Science 41.11 (1986), S. 2883–2890.

GRAAF ET AL. 1988

GRAAF, G. ; STAMHUIS, E. ; BEENACKERS, A.: *Kinetics of low-pressure methanol synthesis*. Chemical Engineering Science 43.12 (1988), S. 3185–3195.

GRUNWALDT ET AL. 2000

GRUNWALDT, J.-D. ; MOLENBROEK, A. ; TOPSØE, N.-Y. ; TOPSØE, H. ; CLAUSEN, B.: *In Situ Investigations of Structural Changes in Cu/ZnO Catalysts*. Journal of Catalysis 194.2 (Sep. 2000), S. 452–460.

HA ET AL. 2011

HA, K.-S. ; LEE, Y.-J. ; BAE, J. W. ; KIM, Y. W. ; WOO, M. H. ; KIM, H.-S. ; PARK, M.-J. ; JUN, K.-W.: *New reaction pathways and kinetic parameter estimation for methanol dehydration over modified ZSM-5 catalysts*. Applied Catalysis A: General 395.1-2 (März 2011), S. 95–106.

HADIPOUR A & SOHRABI M 2007

HADIPOUR A ; SOHRABI M: *Kinetic Parameters and Dynamic Modeling of a Reactor for Direct Conversion of Synthesis Gas to Dimethyl Ether*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 13.4 (2007), S. 558–565.

HAGEN 2012

HAGEN, J.: *Chemiereaktoren: Auslegung und Simulation*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. ISBN: 978-3-527-66100-8.

HANSEN & HØJLUND NIELSEN 2008

HANSEN, J. ; HØJLUND NIELSEN, P.: *Methanol Synthesis. Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Hrsg. von G. ERTL ; H. KNÖZINGER ; F. SCHÜTH ; J. WEITKAMP. Wiley-VCH, 2008. ISBN: 978-3-527-61004-4.

HARO ET AL. 2013

HARO, P. ; TRIPPE, F. ; STAHL, R. ; HENRICH, E.: *Bio-syngas to gasoline and olefins via DME – A comprehensive techno-economic assessment*. Applied Energy 108 (Aug. 2013), S. 54–65.

HENKEL 2011

HENKEL, T.: *Modellierung von Reaktion und Stofftransport in geformten Katalysatoren am Beispiel der Methanolsynthese*. Dissertation. München: TU München, 2011.

HESSELBARTH 2006

HESSELBARTH, B.: *Studien zum realen Verhalten von Differenzialkreislaufreaktoren für reaktionskinetische Untersuchungen heterogen-gaskatalytischer Reaktionen an körnigen Partikeln*. Habilitationsschrift. Halle a. d. Saale: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Jan. 2006.

HESELBARTH & ADLER 2004a

HESELBARTH, B. ; ADLER, R.: *Differenzialkreislaufreaktoren zur Gewinnung reaktionskinetischer Daten für festbettkatalytische Reaktionen– Teil 1: Ausführung und Einsatz*. Chemie Ingenieur Technik 76.7 (Juli 2004), S. 914–924.

HESELBARTH & ADLER 2004b

HESELBARTH, B. ; ADLER, R.: *Differenzialkreislaufreaktoren zur Gewinnung reaktionskinetischer Daten für festbettkatalytische Reaktionen– Teil 2: Theorie und Realverhalten*. Chemie Ingenieur Technik 76.8 (Aug. 2004), S. 1096–1105.

HU ET AL. 2005

HU, J. ; WANG, Y. ; CAO, C. ; ELLIOTT, D. C. ; STEVENS, D. J. ; WHITE, J. F.: *Conversion of Biomass Syngas to DME Using a Microchannel Reactor*. Industrial & Engineering Chemistry Research 44.6 (März 2005), S. 1722–1727.

HUANG ET AL. 2015

HUANG, M.-H. ; LEE, H.-M. ; LIANG, K.-C. ; TZENG, C.-C. ; CHEN, W.-H.: *An experimental study on single-step dimethyl ether (DME) synthesis from hydrogen and carbon monoxide under various catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy 40.39 (Okt. 2015), S. 13583–13593.

IEA 2016a

: *Key world energy statistics*. International Energy Agency (IEA), Sep. 2016.

IEA 2016b

: *Monthly oil statistics*. Paris, Frankreich: International Energy Agency (IEA), Juli 2016.

JESS ET AL. 2009

JESS, A. ; KRAGL, U. ; WASSERSCHIED, P.: *Chemical technology: an integral textbook*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. ISBN: 978-3-527-30446-2.

KHOSHBIN & HAGHIGHI 2013

KHOSHBIN, R. ; HAGHIGHI, M.: *Direct syngas to DME as a clean fuel: The beneficial use of ultrasound for the preparation of CuO–ZnO–Al₂O₃/HZSM-5 nanocatalyst*. Chemical Engineering Research and Design 91.6 (Juni 2013), S. 1111–1122.

KLIER ET AL. 1982

KLIER, K. ; CHATIKAVANIJ, V. ; HERMAN, R. ; SIMMONS, G.: *Catalytic synthesis of methanol from CO/H₂: IV. The effects of carbon dioxide*. Journal of Catalysis 74.2 (Apr. 1982), S. 343–360.

KUECHEN & HOFFMANN 1993

KUECHEN, C. ; HOFFMANN, U.: *Investigation of simultaneous reaction of carbon monoxide and carbon dioxide with hydrogen on a commercial copper/zinc oxide catalyst*. Chemical Engineering Science 48.22 (1993), S. 3767–3776.

LEDOUX ET AL. 1989

LEDOUX, P. ; PICHARDO, R. ; KOVENKLIOGLU, S.: *Effect of Pore Diffusion in Methanol Synthesis*. Chemical Engineering Communications 76.1 (Feb. 1989), S. 179–193.

LEE ET AL. 1993

LEE, J. ; LEE, K. ; LEE, S. ; KIM, Y.: *A Comparative Study of Methanol Synthesis from CO₂/H₂ and CO/H₂ over a Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst*. Journal of Catalysis 144.2 (Dez. 1993), S. 414–424.

LIM ET AL. 2009

LIM, H. ; PARK, M. ; KANG, S. ; CHAE, H. ; BAE, J. ; JUN, K.: *Modeling of the Kinetics for Methanol Synthesis using Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ Catalyst: Influence of Carbon Dioxide during Hydrogenation*. Industrial & Engineering Chemistry Research 48.23 (Sep. 2009), S. 10448–10455.

LINDE 2016a

LINDE: *Website Linde AG Engineering Division - Isothermal Reactor*. Okt. 2016.

LINDE 2016b

LINDE: *Website Linde AG Engineering Division - Methanol*. Okt. 2016.

LINDE AG 2015

LINDE AG: *Chemische Prozesse - Verbundprojekt: Integrierte Dimethylethersynthese aus Methan und CO₂ - Teilprojekt 6 - Abschlussbericht - Laufzeit des Vorhabens: 01.02.2012-31.01.2015*. (2015).

LIU ET AL. 1985

LIU, G. ; WILLCOX, D. ; GARLAND, M. ; KUNG, H.: *The role of CO₂ in methanol synthesis on Cu/Zn oxide: An isotope labeling study*. Journal of Catalysis 96.1 (Nov. 1985), S. 251–260.

LOMMERTS ET AL. 2000

LOMMERTS, B. ; GRAAF, G. ; BEENACKERS, A.: *Mathematical modeling of internal mass transport limitations in methanol synthesis*. Chemical Engineering Science 55.23 (Dez. 2000), S. 5589–5598.

LU ET AL. 2004

LU, W.-Z. ; TENG, L.-H. ; XIAO, W.-D.: *Simulation and experiment study of dimethyl ether synthesis from syngas in a fluidized-bed reactor*. Chemical Engineering Science 59.22-23 (Nov. 2004), S. 5455–5464.

LUU ET AL. 2016

LUU, M. T. ; MILANI, D. ; WAKE, M. ; ABBAS, A.: *Analysis of di-methyl ether production routes: Process performance evaluations at various syngas compositions*. Chemical Engineering Science 149 (Juli 2016), S. 143–155.

MATZEN & DEMIREL 2016

MATZEN, M. ; DEMIREL, Y.: *Methanol and dimethyl ether from renewable hydrogen and carbon dioxide: Alternative fuels production and life-cycle assessment*. Journal of Cleaner Production 139 (Dez. 2016), S. 1068–1077.

MCKONE ET AL. 2015

MCKONE, T. ; RICE, D. ; GINN, T. ; BASTAN, M. ; LEVY, A. ; LENHART, A. ; APPLESTEIN SYZ, B. ; BOUDREAUX, R.: *California Dimethyl Ether Multimedia Evaluation (Tier I)*. The University of California, Davis; The University of California, Berkeley; California Environmental Protection Agency Multimedia Working Group, Feb. 2015.

MCNEIL ET AL. 1989

MCNEIL, M. A. ; SCHACK, C. J. ; RINKER, R. G.: *Methanol synthesis from hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide over a CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst*. Applied Catalysis 50.1 (Mai 1989), S. 265–285.

MIGLIORI ET AL. 2014

MIGLIORI, M. ; ALOISE, A. ; CATIZZONE, E. ; GIORDANO, G.: *Kinetic Analysis of Methanol to Dimethyl Ether Reaction over H-MFI Catalyst*. Industrial & Engineering Chemistry Research 53.38 (Sep. 2014), S. 14885–14891.

MOLLAVALI ET AL. 2008

MOLLAVALI, M. ; YARIPOUR, F. ; ATASHI, H. ; SAHEBDELFAR, S.: *Intrinsic Kinetics Study of Dimethyl Ether Synthesis from Methanol on γ -Al₂O₃ Catalysts*. Industrial & Engineering Chemistry Research 47.9 (Mai 2008), S. 3265–3273.

MONNIN & ZANDER 2016

MONNIN, T. ; ZANDER, H.-J.: *fermii - 2D Festbettreaktormodell*. Pullach, 2016.

MOULIJN ET AL. 2001

MOULIJN, J. ; DIEPEN, A. van ; KAPTEIJN, F.: *Catalyst deactivation: is it predictable?*: Applied Catalysis A: General 212.1-2 (Apr. 2001), S. 3–16.

MÜLLER & HÜBSCH 2000

MÜLLER, M.; HÜBSCH, U.: *Dimethyl Ether. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Hrsg. von WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Juni 2000. ISBN: 978-3-527-30673-2.

MÜLLER-ERLWEIN 2007

MÜLLER-ERLWEIN, E.: *Chemische Reaktionstechnik*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2007. ISBN: 978-3-8351-0187-6.

NG ET AL. 1999

NG, K.; CHADWICK, D.; TOSELAND, B.: *Kinetics and modelling of dimethyl ether synthesis from synthesis gas*. Chemical Engineering Science 54.15–16 (Juli 1999), S. 3587–3592.

NIE ET AL. 2005

NIE, Z.; LIU, H.; LIU, D.; YING, W.; FANG, D.: *Intrinsic Kinetics of Dimethyl Ether Synthesis from Syngas*. Journal of Natural Gas Vol. 14.1 (2005), S. 22–28.

NIST Chemistry WebBook 2015

: NIST Chemistry WebBook. 2015.

NITROGEN+SYNGAS 2012

NITROGEN+SYNGAS: *Methanol plants keep getting bigger*. Nitrogen+Syngas 316. March/April (2012), S. 50–61.

OLAH ET AL. 2009

OLAH, G.; GOEPPERT, A.; PRAKASH, G.: *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. ISBN: 978-3-527-32422-4.

ORDOMSKY ET AL. 2014

ORDOMSKY, V.; CAI, M.; SUSHKEVICH, V.; MOLDOVAN, S.; ERSEN, O.; LANCELOT, C.; VALTCHEV, V.; KHODAKOV, A.: *The role of external acid sites of ZSM-5 in deactivation of hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalyst for direct dimethyl ether synthesis from syngas*. Applied Catalysis A: General 486 (Sep. 2014), S. 266–275.

OTT ET AL. 2012

OTT, J.; GRONEMANN, V.; PONTZEN, F.; FIEDLER, E.; GROSSMANN, G.; KERSEBOHM, D. B.; WEISS, G.; WITTE, C.: *Methanol. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Hrsg. von WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Okt. 2012. ISBN: 978-3-527-30673-2.

OVESEN ET AL. 1997

OVESEN, C. ; CLAUSEN, B. ; SCHIØTZ, J. ; STOLTZE, P. ; TOPSØE, H. ; NØRSKOV, J.: *Kinetic Implications of Dynamical Changes in Catalyst Morphology during Methanol Synthesis over Cu/ZnO Catalysts*. Journal of Catalysis 168.2 (Juni 1997), S. 133–142.

OYAMA ET AL. 2012

OYAMA, S. T. ; HACARLIOGLU, P. ; GU, Y. ; LEE, D.: *Dry reforming of methane has no future for hydrogen production: Comparison with steam reforming at high pressure in standard and membrane reactors*. International Journal of Hydrogen Energy 37.13 (Juli 2012), S. 10444–10450.

P. RATAMANALAYA ET AL. 2011

P. RATAMANALAYA ; S. LIMTRAKUL ; T. VATANATHAM ; P. A. RAMACHANDRAN: *Kinetics Study of Direct Dimethyl Ether Synthesis*. Hatyai, Songkhla Thailand, Nov. 2011.

PERRY ET AL. 1997

PERRY, R. H. ; GREEN, D. W. ; MALONEY, J. O., Hrsg.: *Perry's chemical engineers' handbook*. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1997. ISBN: 978-0-07-049841-9.

PETER 2012

PETER, M.: *Mechanistic modeling of reaction kinetics and dynamic changes in catalyst morphology on a mesoscopic scale*. Dissertation. München: Technische Universität München, Juni 2012.

PYATNITSKII ET AL. 2009

PYATNITSKII, Y. I. ; STRIZHAK, P. E. ; LUNEV, N. K.: *Kinetic modeling for the conversion of synthesis gas to dimethyl ether on a mixed Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst with γ -Al₂O₃*. Theoretical and Experimental Chemistry 45.5 (2009), S. 325–330.

REID 1987

REID, R. C.: *The properties of gases and liquids*. 4th ed. New York: McGraw-Hill, 1987. ISBN: 0-07-051799-1.

REIMERT ET AL. 2011

REIMERT, R. ; MARSCHNER, F. ; RENNER, H.-J. ; BOLL, W. ; SUPP, E. ; BREJC, M. ; LIEBNER, W. ; SCHAUB, G.: *Gas Production, 2. Processes*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Hrsg. von WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Okt. 2011. ISBN: 978-3-527-30673-2.

RENK 2009

RENK, C.: *Die Einstufige Dimethylether-Synthese aus Synthesegas - Experimentelle und theoretische Betrachtungen zur einstufigen DME-Synthese mit Synthesegas aus der Flugstrom-Druckvergasung von Biomasse*. Dissertation. Karlsruhe: Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft, Okt. 2009.

RESCHETILOWSKI 2015

RESCHETILOWSKI, W.: *Einführung in die Heterogene Katalyse*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. ISBN: 978-3-662-46984-2.

RIBEIRO ET AL. 2010

RIBEIRO, A. ; NETO, P. ; PINHO, C.: *Mean Porosity and Pressure Drop Measurements in Packed Beds of Monosized Spheres: Side Wall Effects*. International Review of Chemical Engineering (I.RE.C.H.E.) Vol. 2.N. 1 (Jan. 2010), S. 40–46.

SAHIBZADA ET AL. 1998

SAHIBZADA, M. ; METCALFE, I. ; CHADWICK, D.: *Methanol Synthesis from CO/CO₂/H₂ over Cu/ZnO/Al₂O₃ at Differential and Finite Conversions*. Journal of Catalysis 174.2 (1998), S. 111–118.

SCHÖDEL ET AL. 2014a

SCHÖDEL, N. ; HAIDEGGER, E. ; SCHMIGALLE, H. ; BEHRENS, A. ; GÖKE, V. ; THALLER, C. ; SCHMADERER, H.: »Direct synthesis of DME at equilibrium«. US 2015/0018592 A1. Juli 2014.

SCHÖDEL ET AL. 2014b

SCHÖDEL, N. ; HAIDEGGER, E. ; SCHMIGALLE, H. ; BEHRENS, A. ; GÖKE, V. ; THALLER, C. ; SCHMADERER, H.: »Verfahren zur Herstellung von Dimethylether aus Methan«. PCT/EP2013/000102. Dez. 2014.

SCHÖDEL ET AL. 2015

SCHÖDEL, N. ; HAIDEGGER, E. ; SCHMIGALLE, H. ; THALLER, C. ; SCHMADERER Dr., H. ; TOTA Dr., A.: »Direct Dimethyl ether synthesis from synthesis gas«. US 2015/0018582 A1. Jan. 2015.

SCHULZ ET AL. 2013

SCHULZ, L. ; JENTYS, A. ; LERCHER, J. A.: *Abschlussbericht zum BMWi Projekt "Dry Ref", Teilbereich Technische Universität München : [Verbundvorhaben: DryRef - Energieeffiziente Katalyse bei der Trockenreformierung, Teilprojekt: Katalysatorentwicklung und Kinetik]*. (2013).

SCHWAB ET AL. 2015

SCHWAB, E. ; MILANOV, A. ; SCHUNK, S. A. ; BEHRENS, A. ; SCHÖDEL, N.: *Dry Reforming and Reverse Water Gas Shift: Alternatives for Syngas Production?*: Chemie Ingenieur Technik 87.4 (Apr. 2015), S. 347–353.

SEMELSBERGER ET AL. 2006

SEMELSBERGER, T. A. ; BORUP, R. L. ; GREENE, H. L.: *Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel*. Journal of Power Sources 156.2 (Juni 2006), S. 497–511.

SEYFERT & LUFT 1985

SEYFERT, W. ; LUFT, G.: *Untersuchungen zur Methanol-Synthese im Mitteldruckbereich*. Chemie Ingenieur Technik 57.5 (1985), S. 482–483.

SHIM ET AL. 2009

SHIM, H. M. ; LEE, S. J. ; YOO, Y. D. ; YUN, Y. S. ; KIM, H. T.: *Simulation of DME synthesis from coal syngas by kinetics model*. Korean Journal of Chemical Engineering 26.3 (Mai 2009), S. 641–648.

SIERRA ET AL. 2010a

SIERRA, I. ; EREÑA, J. ; AGUAYO, A. T. ; ARANDES, J. M. ; BILBAO, J.: *Regeneration of CuO-ZnO-Al₂O₃/gamma-Al₂O₃ catalyst in the direct synthesis of dimethyl ether*. Applied Catalysis B: Environmental 94.1-2 (Feb. 2010), S. 108–116.

SIERRA ET AL. 2011

SIERRA, I. ; EREÑA, J. ; AGUAYO, A. T. ; ARANDES, J. M. ; OLAZAR, M. ; BILBAO, J.: *Co-feeding water to attenuate deactivation of the catalyst metallic function (CuO-ZnO-Al₂O₃) by coke in the direct synthesis of dimethyl ether*. Applied Catalysis B: Environmental (Mai 2011).

SIERRA ET AL. 2010b

SIERRA, I. ; EREÑA, J. ; AGUAYO, A. T. ; OLAZAR, M. ; BILBAO, J.: *Deactivation Kinetics for Direct Dimethyl Ether Synthesis on a CuO-ZnO-Al₂O₃ γ-Al₂O₃ Catalyst*. Industrial & Engineering Chemistry Research 49.2 (Jan. 2010), S. 481–489.

SOAVE 1972

SOAVE, G.: *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*. Chemical Engineering Science 27.6 (Juni 1972), S. 1197–1203.

STELZER ET AL. 1998

STELZER, J. ; PAULUS, M. ; HUNGER, M. ; WEITKAMP, J.: *Hydrophobic properties of all-silica zeolite beta*. Microporous and Mesoporous Materials 22.1-3 (Juni 1998), S. 1–8.

STIEFEL 2010

STIEFEL, M.: *Dimethylether-Direktsynthese aus kohlenmonoxidreichem Synthesegas*. Dissertation. Heidelberg: Ruprecht-Karls-Universität, Okt. 2010.

STRUIS & STUCKI 2001

STRUIS, R.; STUCKI, S.: *Verification of the membrane reactor concept for the methanol synthesis*. Applied Catalysis A: General 216.1-2 (Aug. 2001), S. 117–129.

STULL ET AL. 1969

STULL, D. R.; WESTRUM, E. F.; SINKE, G. C.: *The chemical thermodynamics of organic compounds*. New York: Wiley, 1969.

SU ET AL. 2013

SU, L.-W.; LI, X.-R.; SUN, Z.-Y.: *The consumption, production and transportation of methanol in China: A review*. Energy Policy 63 (Dez. 2013), S. 130–138.

TAKEISHI 2010

TAKEISHI, K.: *Dimethyl ether and catalyst development for production from syngas*. Biofuels 1.1 (Jan. 2010), S. 217–226.

THALLER ET AL. 2013

THALLER, C.; SCHMADERER Dr., H.; TOTA Dr., A.; SCHÖDEL Dr., N.; HAIDEGGER Dr., E.; SCHMIGALLE, H.: »Verfahren zur direkten Dimethylethersynthese aus Synthesegas«. DE102012001804A. Aug. 2013.

THE MATHWORKS 2013

THE MATHWORKS, I.: *Matlab R2013b*. 2013.

TWIGG 1989

TWIGG, M. V., Hrsg.: *Catalyst handbook*. 2. ed. London: Wolfe, 1989. ISBN: 978-0-7234-0857-4.

USMAN ET AL. 2015

USMAN, M.; WAN DAUD, W.; ABBAS, H. F.: *Dry reforming of methane: Influence of process parameters - A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 45 (Mai 2015), S. 710–744.

VAKILI & ESLAMLOUEYAN 2012

VAKILI, R.; ESLAMLOUEYAN, R.: *Optimal design of an industrial scale dual-type reactor for direct dimethyl ether (DME) production from syngas*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 62 (Dez. 2012), S. 78–88.

VANOYE ET AL. 2013

VANOYE, L. ; FAVRE-RÉGUILLON, A. ; MUNNO, P. ; RODRÍGUEZ, J. ; DUPUY, S. ; PALLIER, S. ; PITAULT, I. ; DE BELLEFON, C.: *Methanol dehydration over commercially available zeolites: Effect of hydrophobicity*. Catalysis Today 215 (Okt. 2013), S. 239–242. ISSN: 09205861.

VOLVO 2010

: *Volvo Bio-DME: Unique field test in commercial operations*. Broschüre. Schweden: Volvo Truck Corporation, 2010.

WERNER 2007

WERNER, S.: *Aufbau und Inbetriebnahme eines Reaktors (BERTY-Typ) zur Durchführung von kontinuierlichen Gasphasenreaktionen*. Diplomarbeit. Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, Okt. 2007.

WILKINSON ET AL. 2016

WILKINSON, S. ; WATER, L. van de ; MILLER, B. ; SIMMONS, M. ; STITT, E. ; WATSON, M.: *Understanding the generation of methanol synthesis and water gas shift activity over copper-based catalysts – A spatially resolved experimental kinetic study using steady and non-steady state operation under CO/CO₂/H₂ feeds*. Journal of Catalysis 337 (Mai 2016), S. 208–220.

XU ET AL. 1997

XU, M. ; LUNSFORD, J. H. ; GOODMAN, D. ; BHATTACHARYYA, A.: *Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts*. Applied Catalysis A: General 149.2 (Feb. 1997), S. 289–301.

YANG & HOUGEN 1950

YANG, K. H. ; HOUGEN, O. A.: *Determination of mechanism of catalyzed gaseous reactions*. Chemical Engineering Progress 46.3 (1950), S. 146–157.

ZANDER 1999

ZANDER, H.-J.: *Dynamische Modellierung reaktionskinetischer Systeme mit neuronalen Netzen und hybriden Modellen*. Als Ms. gedr. Berichte aus der Verfahrenstechnik. Aachen: Shaker, 1999. ISBN: 978-3-8265-6808-4.

ZANDER ET AL. 2014

ZANDER, H.-J. ; BLOCH, G. ; MONNIN, T.: *Fixed-Bed Reactor Optimization for the Synthesis of Dimethyl Ether Using a 2D Model*. Chemie Ingenieur Technik 86.4 (Apr. 2014), S. 550–553. ISSN: 0009286X.

ZHANG ET AL. 2001

ZHANG, H.-t.; CAO, F.-h.; LIU, D.-h.; FANG, D.-y.: *Thermodynamic Analysis for Synthesis of Dimethyl Ether and Methanol from Synthesis Gas*. Journal of east china university of science and technology 2 (2001), S. 198–201.