

Experimentelle und theoretische Betrachtungen der Methanol- und direkten DME-Synthese im Labor- und Technikums-Maßstab

Isabel Kiendl^{1,2,*}, Harald Schmaderer², Nicole Schödel² und Harald Klein¹

DOI: 10.1002/cite.201900164

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

Die Entwicklung großtechnischer chemischer Prozesse kann insbesondere bei stark exothermen, heterogen katalysierten Reaktionen Herausforderungen und reaktionstechnische Limitierungen mit sich bringen. Am Beispiel zweier Reaktionen, der Methanol- und der direkten Dimethylether-Synthese, wird dies experimentell gezeigt. Hierzu dient der Vergleich der Ergebnisse aus Versuchsreihen in zwei verschiedenen Reaktorgrößen: Labor- und Technikums-Maßstab. Die vorgestellten Versuchsreihen umfassen die Variation zweier entscheidender Betriebsparameter: der Reaktionstemperatur und dem CO₂-Anteil am Reaktoreintritt.

Schlagwörter: Differentialkreislaufreaktor, Dimethylether, Methanol, Miniplant

Eingegangen: 09. Oktober 2019; *akzeptiert:* 17. April 2020

Investigation of Methanol and Direct Dimethyl Ether Synthesis in Laboratory and Technical Scale

Engineering of strongly exothermic heterogeneously catalyzed reactions to industrial size is challenging. Synthesis of methanol and direct dimethyl ether synthesis serve as example for such type of reactions and related experimental results are described. Results from laboratory as well as technical scale are provided. The experiments show the variation of two main operational parameters: reaction temperature and CO₂ content at reactor inlet.

Keywords: Continuous stirred tank reactor, Dimethylether, Methanol, Miniplant

1 Einleitung und Motivation

Die großtechnische Umsetzung neu entwickelter chemischer Syntheseprozesse ist mit verfahrenstechnischen Herausforderungen verknüpft und erfordert u. a. umfangreiche Untersuchungen in Labor und Technikum. Die vorliegende Arbeit beleuchtet dies am Beispiel der heterogen katalysierten Methanol(MeOH)-Synthese und direkten Dimethylether (DME)-Synthese insbesondere im Hinblick auf die starke Exothermie beider Reaktionen.

Der Katalysator für die direkte DME-Synthese besteht häufig aus einer physikalischen Mischung eines Methanol-Katalysators mit einer sauren Komponente. Für ein besseres Verständnis der katalytischen Reaktion ist es hilfreich, die Katalysatorkomponenten u. a. auch getrennt voneinander zu untersuchen. Im Folgenden wird der Einfluss signifikanter Betriebsparameter sowohl auf das bifunktionale Katalysatorgemisch als auch allein auf die Methanol-Synthese katalysierende Komponente untersucht. Die Reaktionstemperatur und der CO₂-Anteil im Eduktgas sind signifikante Parameter. Die Variation wird sowohl im Labor als auch im

Technikum (Miniplant) durchgeführt. Bereits hier zeigen sich Limitierungen der großtechnischen Umsetzung, die berücksichtigt werden müssen.

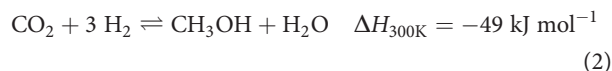
2 Stand des Wissens

Kommerziell wird Methanol aus Synthesegas u. a. im sogenannten Niederdruckprozess hergestellt. Dieser findet bei 50–100 bar und 200–300 °C an einem Kupferoxid-Katalysator statt. Es liegen drei Reaktionsgleichungen zu Grunde: die MeOH-Bildung aus CO in Gl. (1), die Bildung aus CO₂

¹Dr. Isabel Kiendl, Prof. Dr. Harald Klein
Technische Universität München, Lehrstuhl für Anlagen und Prozesstechnik, Boltzmannstraße 15, 85748 Garching, Deutschland.

²Dr. Isabel Kiendl, Dr. Harald Schmaderer, Dr. Nicole Schödel
isabel.kiendl@linde.com
Linde Aktiengesellschaft, Dr.-Carl-von-Linde-Straße 6–14, 82049 Pullach, Deutschland.

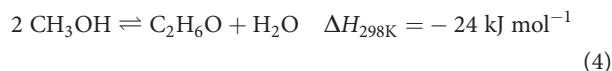
in Gl. (2) und die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion (reverse WGS) in Gl. (3) [1, 2].



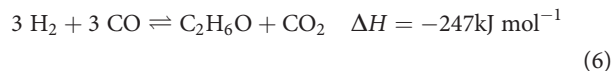
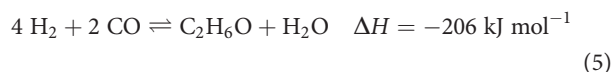
Da es sich bei Gl. (1) und (2) um stark exotherme, thermodynamisch limitierte Reaktionen handelt, muss immer ein Kompromiss zwischen Reaktionsrate und ausreichender Wärmeabfuhr gefunden werden.

Großtechnisch werden für die Synthese häufig Rohrbündelreaktoren eingesetzt, die je nach Bauart eine Vielzahl von Einzelrohren 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 [3].

Die Synthese von DME kann ein- oder zweistufig erfolgen. Stand der Technik ist die zweistufige Synthese, in der zunächst MeOH aus Synthesegas erzeugt wird und in einer zweiten Stufe das MeOH nach Gl. (4) zu DME dehydriert wird.



In der einstufigen Synthese wird bei 200–300 °C und bis zu 70 bar an einem bifunktionalen Katalysator Synthesegas direkt zu DME umgesetzt. Es finden somit alle oben beschriebenen Reaktionen parallel in einem Reaktor statt. Je nach Berücksichtigung der WGS-Reaktion ergibt sich daraus für die Direktsynthese die Bruttoreaktion nach Gl. (5) (ohne reverse WGS) oder die Bruttoreaktion nach Gl. (6) (mit WGS). Welcher der beiden Reaktionsschritte abläuft, hängt vom H₂/CO-Verhältnis des Synthesegases ab [4].



Als Katalysator der direkten DME-Synthese wird meist eine physikalische Mischung aus Katalysatoren für die MeOH-Synthese und MeOH-Dehydrierung eingesetzt. Letztere sind hauptsächlich Aluminiumoxid und Aluminiumsilikat, aber auch Zeolithe geraten zunehmend in den Fokus [5–7].

Durch die gekoppelte Reaktion wird die Gleichgewichtslimitierung der MeOH-Synthese aufgehoben und es sind höhere Umsätze im Vergleich zur zweistufigen DME-Synthese möglich [8]. Technische Herausforderungen sind die Haltbarkeit des Katalysatorsystems und das Wärmemanagement des Reaktors. Letzteres soll das thermische

Durchgehen des Reaktors vermeiden und den temperaturempfindlichen Katalysator schützen.

Eine weitere Herausforderung großtechnischer Anwendungen gegenüber dem Labor kann u. a. eine verlängerte Reaktionszeit sein, die die Nebenproduktbildung begünstigt und zu reduzierter Produktausbeute und Selektivität führen kann [9]. Die Herausforderung liegt darin, ein Optimum hinsichtlich Kinetik, Thermodynamik, Selektivität und Katalysatorstandzeit durch entsprechende Anpassung des Stoff- und Wärmetransportes im Katalysatorbett zu erreichen. Hierfür müssen Chemie und relevante Prozessparameter verstanden werden.

3 Methoden

3.1 Differentialkreislaufreaktor vom Typ Berty (DKR)

Unabhängig von der großtechnischen Reaktorbauform kann ein Differentialkreislaufreaktor (DKR) im Labor eingesetzt werden, um Aufschluss über das Reaktionsverhalten zu geben und insbesondere kinetische Parameter zu ermitteln. Charakteristisch für diesen gradientenfrei arbeitenden Reaktor ist der differentielle Umsatz, wodurch die katalytische Aktivität und die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten R_i direkt messtechnisch zugänglich sind. Eine Skizze des verwendeten DKR vom Typ Berty ist in Abb. 1 dargestellt.

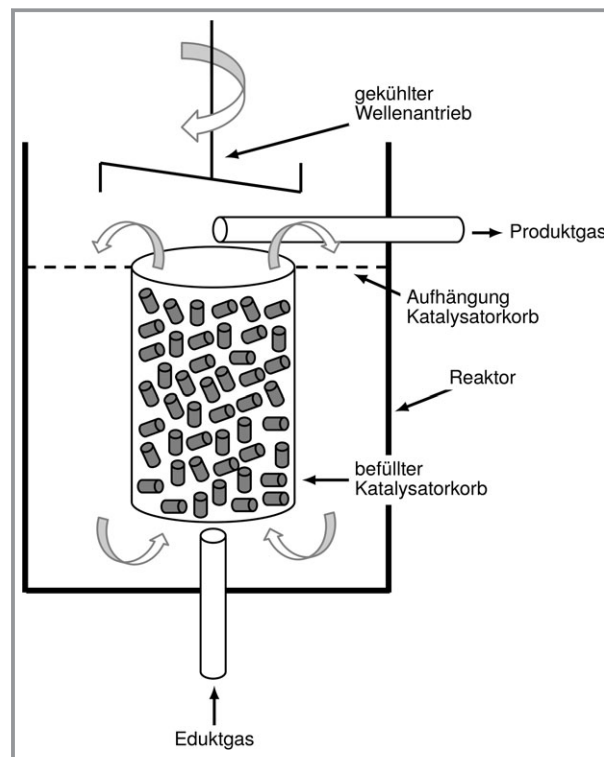


Abbildung 1. Skizze eines DKR vom Typ Berty der verwendeten Laboranlage.

Das Eduktgas strömt von unten in den Reaktionsraum mit einem Katalysatorkorb mit einem Volumen von 6 mL. Durch eine innen liegende Turbine wird ein interner Kreislaufstrom erzeugt. Das Reaktionsgas durchläuft mehrmals die Katalysatormischung und das freie Reaktorvolumen, bevor es den Reaktor seitlich wieder verlässt. Der Reaktor wird durch einen elektrischen Heizmantel temperiert und die Temperatur wird durch zwei Thermo-elemente (direkt ober- und unterhalb der Katalysatorschüttung) erfasst.

3.2 Festbett-Rohrreaktor im Technikums-Maßstab

Im Gegensatz zum Laborreaktor handelt es sich beim Technikumsreaktor (Miniplant) um einen Festbett-Rohrreaktor, da dies für die kommerzielle Realisierung der direkten DME-Synthese die technisch relevante Form darstellt. Wie die Skizze in Abb. 2 zeigt, ist der verwendete Reaktor doppelwandig mit innenliegendem Katalysator und einer Temperierung im Ringspalt mittels Thermoöl ausgeführt. Der Reaktor hat einen Innendurchmesser von 24,8 mm, eine Länge von 1990 mm und verfügt über 10 axial verteilte Temperaturmessstellen, mit denen die Temperatur exakt in der Rohrmitte über die gesamte Länge gemessen werden kann.

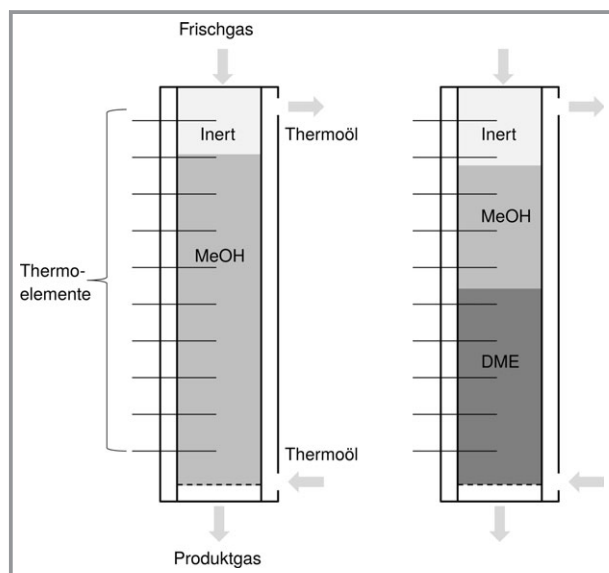


Abbildung 2. Skizze des Festbett-Rohrreaktors im Technikums-Maßstab (Miniplant) mit entsprechenden Katalysatorbefüllungen.

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. In diesem Reaktor wird der MeOH-Katalysator mit Inertmaterial gemischt (s. Abb. 2, links). Dies soll Hotspots entgegenwirken und das Temperaturprofil mit den DME-Versuchen

vergleichbar machen. Für die DME-Experimente wird eine physikalische Mischung des MeOH-Katalysators mit der sauren Komponente verwendet. Dieser Schüttung wird eine weitere Schüttung des mit Inertmaterial gemischten MeOH-Katalysators vorangestellt (s. Abb. 2, rechts).

Der Durchmesser dieses Reaktorrohres kann einem möglichen Einzelrohr der großtechnischen Rohrbündelbauweise entsprechen und eignet sich demnach zur Untersuchung und Validierung eines möglichen Wärmemanagements. Das Erreichen des maximal möglichen, thermodynamischen Gleichgewichtsumsatzes ist hierfür nicht im Fokus. Um Rand- bzw. Wandeffekte zu minimieren, sollte das Verhältnis von Reaktordurchmesser zu Pelletdurchmesser bei mindestens 10 liegen [10].

3.3 Versuchsdurchführung und Auswertung

Alle Gase werden durch Flaschen oder Bündel bereitgestellt. Die Gasdosierung erfolgt jeweils über Massedurchflussregler. Das Eduktgemisch wird vor dem Eintritt in den jeweiligen Reaktor elektrisch vorgewärmt. Nach Austritt aus den Reaktoren wird das Gas abgekühlt, entspannt und analysiert. Die Produktgasmenge wird durch eine Gasuhr (im DKR) bzw. Coriolis-Sensoren (im Technikum) erfasst. Die anfallende Flüssigkeitsmenge wird in beiden Fällen gewogen.

Charakteristische Kenngröße für die Zusammensetzung des Synthesegases ist die Stöchiometriezahl SN , die nach Gl. (7) definiert ist. Die SN setzt die Konzentrationen von Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid ins Verhältnis und sollte für die MeOH-Synthese bei mindestens 2,0 liegen.

$$SN = \frac{[H_2] - [CO_2]}{[CO] + [CO_2]} \quad (7)$$

Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Bezeichnung der Raumgeschwindigkeit (engl. gas hourly space velocity, $GHSV$) ist in Gl. (8) definiert. Diese beschreibt für beide Anlagen das Verhältnis aus eintretendem Volumenstrom \dot{V}_{ein} zum Katalysatorvolumen V_{Kat} . Beim DKR wird der interne Kreislaufstrom nicht berücksichtigt.

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{\text{ein}}}{V_{\text{Kat}}} \quad (8)$$

3.3.1 Katalysator

Der DME-Katalysator wurde im Rahmen des vom BMBF geförderten Projektes DMEexCO₂ von BASF SE entwickelt und zur Verfügung gestellt. Es handelt sich um eine physikalische Mischung, bestehend aus einer Kupfer- und einer sauren Komponente. Vor dem Einsatz in der eigentlichen MeOH- oder DME-Synthesereaktion wird der Katalysator in einem verdünnten Wasserstoffstrom reduziert. Je nach

Versuchspunkt wird entweder der reine MeOH-Katalysator oder das bifunktionale Gemisch aus MeOH-Katalysator und saurer Komponente im vorgegebenen Verhältnis in die Reaktoren gefüllt.

3.3.2 Analytik

Zur qualitativen Analyse beider Anlagen werden Gaschromatographen (GC) eingesetzt. Ein GC mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor erfasst die Komponenten H₂, CO, CO₂, N₂ und O₂. Kohlenwasserstoffe werden in einem weiteren GC mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) detektiert und quantifiziert. Über einen dritten GC-FID mit polarer Kapillarsäule können die Alkohole und DME sowohl in flüssigem als auch gasförmigem Zustand analysiert werden. Der Wassergehalt in den anfallenden Flüssigproben wird mittels Karl-Fischer-Titration ermittelt. Die Feuchte des Produktgases wird mit einem Taupunkthygrometer bestimmt.

3.3.3 Auswertung

Die Berechnung des Umsatzes X_C ist in Gl. (9) gezeigt. Hierbei ist hervorzuheben, dass der Umsatz auf den gesamten Kohlenstoffgehalt am Reaktoreintritt bezogen ist (d. h. Summe aus CO und CO₂, Index C). Der Berechnung liegt der entsprechende Stoffmengenstrom \dot{n} am Reaktoreintritt (Index ein) bzw. am Reaktorausstritt (Index aus) zu Grunde:

$$X_C = \frac{\dot{n}_{\text{CO,ein}} + \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{ein}} - \dot{n}_{\text{CO,aus}} - \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{aus}}}{\dot{n}_{\text{CO,ein}} + \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{ein}}} \quad (9)$$

Für eine allgemeine chemische Reaktionsgleichung nach Gl. (10) 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 für die Komponenten i gemäß Gl. (11) und (12) berechnen. 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 Gl. (13) berechnet werden. Wie bereits der Umsatz X_C , sind auch Y_i und S_i auf den gesamten Kohlenstoffgehalt am Reaktoreintritt bezogen.



$$Y_i = \frac{\dot{n}_{i,\text{aus}} - \dot{n}_{i,\text{ein}}}{\dot{n}_{\text{CO,ein}} + \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{ein}}} \frac{|\nu_{\text{CO}}| |\nu_{\text{CO}_2}|}{\nu_i} \quad (11)$$

$$S_i = \frac{Y_{i,C}}{X_C} \quad (12)$$

$$Y_{\text{Rest},C} = X_C - \sum_i Y_{i,C} \quad (13)$$

Für die Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichtsumsatzes und die entsprechende Zusammensetzung wird die Unisim Design Suite R390 – R440 der Firma Honeywell benutzt.

4 Ergebnisse Differentialkreislaufreaktor

4.1 Temperaturvariation

Den Einfluss der Temperatur auf die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeiten und Selektivität der direkten DME-Synthese zeigt Abb. 3. Der Vergleich ermöglicht es, die beiden stattfindenden Hauptreaktionen getrennt zu bewerten. Während die Bildung von DME und damit R_{DME} und S_{DME} kontinuierlich mit der Temperatur ansteigt, durchläuft die MeOH-Bildung (R_{MeOH}) ein Maximum im Bereich von 220–250 °C. Grund für den abknickenden Verlauf von R_{MeOH} ist, dass die MeOH-Reaktion 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 $S_{\text{DME}} = 42\%$ und $S_{\text{MeOH}} = 45\%$ in gleicher Größenordnung (s. Abb. 3 rechts). Aufgrund der DME-Reaktionsgleichung in Gl. (4) muss hierfür die Bildungsgeschwindigkeit von MeOH

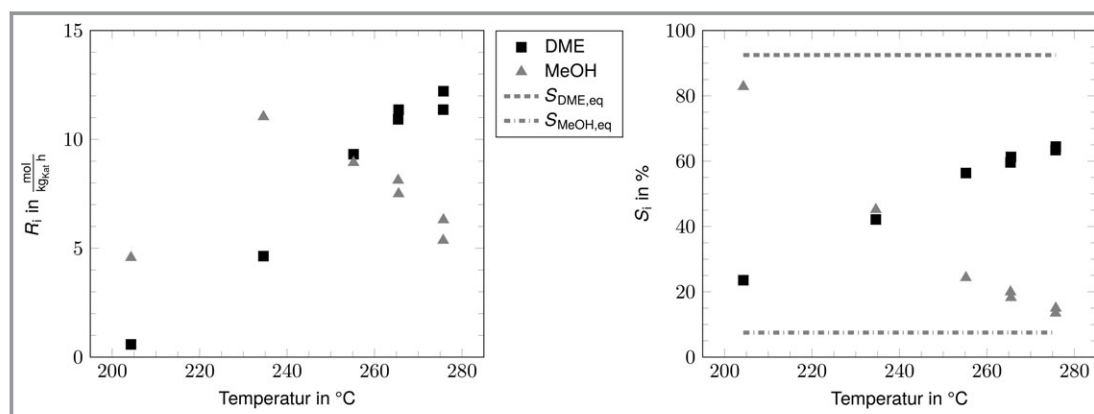


Abbildung 3. Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit und Selektivität der direkten DME-Reaktion im DKR: $x_{\text{CO}_2,\text{ein}} = 6,2 \text{ mol-\%}$, $SN_{\text{ein}} = 1,79\text{--}1,85$, $SN_{\text{aus}} = 1,79\text{--}1,91$, $p = 50 \text{ bar}$, $GHSV = 3800 \text{ h}^{-1}$.

mindestens doppelt so groß sein, wie die von DME. Mit $R_{\text{MeOH}} = 11,0 \text{ mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ zu $R_{\text{DME}} = 4,6 \text{ mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ wird dies in Abb. 3 links bestätigt. Bei 255°C sind die Bildungsgeschwindigkeiten mit jeweils $9 \text{ mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ gleich, was eine doppelt so große Selektivität für DME im Vergleich zu MeOH zur Folge hat. Als Nebenkomponente entsteht hauptsächlich CO_2 mit Selektivitäten von bis zu 23 % (bei $T = 276^\circ\text{C}$). Dies entspricht einem Reaktionsverlauf nach Gl. (6) bzw. einer bevorzugt ablaufenden WGS, in der das aus der MeOH-Dehydratisierung entstehende Wasser mit CO nach Gl. (3) zu CO_2 und H_2 reagiert.

Bei den gewählten Betriebsbedingungen benötigt das bifunktionale Katalysatorsystem für die direkte DME-Synthese eine Temperatur von mind. 250°C , um vorwiegend DME zu erzeugen.

4.2 CO_2 -Variation

Im Allgemeinen wird in Großanlagen durch eine Rückführung von nicht umgesetztem Produktgas bzw. darin enthaltenen Komponenten wie CO_2 ein höherer Gesamtumsatz erzielt. Im Speziellen wird für die MeOH-Synthese bei einer Stöchiometriezahl von $SN \approx 2$ in der Literatur oft ein positiver Einfluss geringer CO_2 -Anteile im Eduktstrom auf die Reaktionsgeschwindigkeit geschildert [11–13]. Dies ist auch an den in Tab. 1 gezeigten Ergebnissen erkennbar. Bei den gewählten Betriebsbedingungen liegt trotz eines geringeren Kohlenstoffpartialdrucks die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit von MeOH R_{MeOH} und folglich der Kohlenstoffumsatz X_C bei Versuchen mit CO_2 über dem der Versuche ohne CO_2 . Somit kann der positive Effekt geringer Anteile an CO_2 bestätigt werden.

Der Einfluss des CO_2 -Anteils auf die direkte DME-Synthese bei konstanter SN ist nicht direkt am Kohlenstoffumsatz, sondern an den Selektivitäten erkennbar, wie Abb. 4 zeigt. Der Umsatz liegt unabhängig des CO_2 -Gehalts konstant bei etwa 25 %. Die DME-Ausbeute steigt durch die Zugabe von CO_2 von $Y_{\text{DME}} = 13,2\%$ auf $Y_{\text{DME}} = 14,3\%$ geringfügig an, wohingegen sich das Verhältnis zwischen MeOH- und CO_2 -Ausbeute deutlich verschiebt. Die MeOH-Ausbeute steigt mit der Zugabe von CO_2 von $Y_{\text{MeOH}} = 4,4\%$ auf $Y_{\text{MeOH}} = 7,1\%$ an und zeigt wieder den positiven Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der MeOH-Synthese.

Tabelle 1. CO_2 -Einfluss bei der MeOH-Synthese im DKR bei $p = 51 \text{ bar}$, $T = 253^\circ\text{C}$ und $GHSV = 3200 \text{ h}^{-1}$.

$x_{\text{CO}_2,\text{ein}}$ [mol-%]	$x_{\text{CO}_2,\text{aus}}$ [mol-%]	SN_{ein}	SN_{aus}	p_C [bar]	X_C [%]	R_{MeOH} [$\text{mol kg}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$]
0	1	2,0	1,8	16	28,9	8,2
5,5	6,6	1,9	1,6	13	29,3	9,4

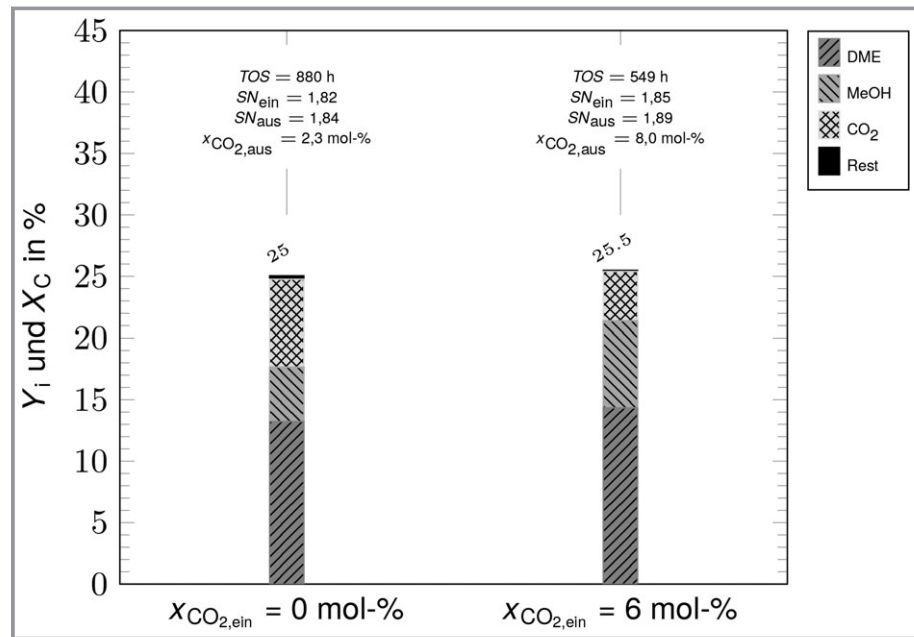


Abbildung 4. Einfluss des CO_2 -Gehalts am Reaktoreingang auf die DME-Reaktion bei $p = 50 \text{ bar}$, $T = 255^\circ\text{C}$, $GHSV = 3800 \text{ h}^{-1}$, Zahlenwert über Balken: Kohlenstoffumsatz in %.

Trotz gleichbleibendem Umsatz wirkt sich der geschilderte Einfluss des geringen Anteils an CO_2 auf die MeOH-Reaktion auch während der direkten DME-Synthese positiv aus. Der Anstieg der MeOH-Ausbeute mit einhergehender Verringerung der CO_2 -Ausbeute ist für den großtechnischen Kreislaufbetrieb von Vorteil. Denn je geringer der CO_2 -Anteil im Recyclestrom ist, umso effektiver kann die DME-Ausbeute weiter erhöht werden.

Da jedoch ein zu hoher CO_2 -Gehalt zu Katalysatordeaktivierung führen kann, ist dieser insbesondere im großtechnischen Maßstab nach oben begrenzt [16]. Zur Untersuchung dieses signifikanten Parameters wurde die in Tab. 2 skizzierte Versuchsreihe durchgeführt: In den ersten Stunden unter Reaktionsbedingungen ($TOS = \text{time on stream}$) wurde der Katalysator bei CO_2 -freiem Synthesegas und einer Stöchiometriezahl von $SN_{\text{ein}} = 2,0$ eingefahren. Anschließend wurde bis $TOS = 240 \text{ h}$ ein Synthesegas mit $x_{\text{CO}_2,\text{ein}} = 6 \text{ mol}\%$ gewählt. Bei $TOS = 241\text{--}315 \text{ h}$ wurde erneut der Startpunkt ohne CO_2 angefahren, bevor bei $TOS = 315\text{--}460 \text{ h}$ ein Synthesegas mit $x_{\text{CO}_2,\text{ein}} = 15 \text{ mol}\%$ gewählt wurde.

Das Ergebnis des in Tab. 2 skizzierten Programms zeigt Abb. 5. Während der CO_2 -freien Versuchspunkte schwankt der Umsatz reproduzierbar um $X_C = 26\%$. Sobald

Tabelle 2. Chronologie der Versuchsreihe zur Deaktivierung der MeOH-Synthese bei hohem CO₂-Gehalt bei $T = 252\text{ °C}$, $p = 51\text{ bar}$, $SN_{\text{ein}} = 1,73\text{--}2,00$, $GHSV = 3213\text{ h}^{-1}$ (Ergebnisse in Abb. 5).

TOS [h]	0–75	76–240	241–315	316–460
$x_{\text{CO}_2,\text{ein}}$ [mol-%]	0	6	0	15
SN_{ein}	2,0	1,9	2,0	1,7

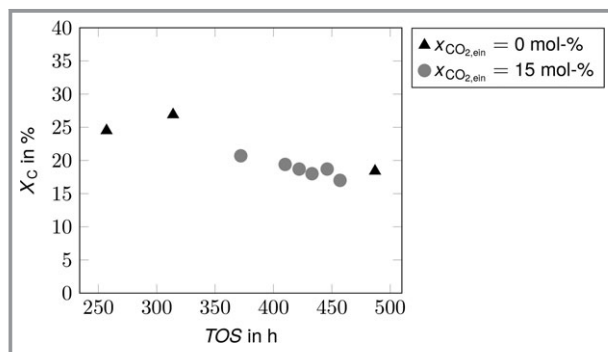


Abbildung 5. Deaktivierung des MeOH-Katalysators durch CO₂ bei $T = 252\text{ °C}$, $p = 51\text{ bar}$, $SN_{\text{ein}} = 1,73\text{--}2,00$, $GHSV = 3213\text{ h}^{-1}$.

15 mol-% CO₂ dosiert werden, sinkt dieser kontinuierlich von $X_C = 25\%$ auf $X_C = 17\%$. Eine Wiederholung des zuvor gut reproduzierbaren Betriebspunktes liefert nun nur noch 18 % Umsatz und zeigt damit eine reduzierte Katalysatoraktivität. Demnach sollten CO₂-Konzentrationen im zweistelligen Bereich vermieden werden, um einer Katalysatoralterung vorzubeugen.

Für klassische Betriebsbedingungen der MeOH-Synthese ($T = 255\text{ °C}$, $p = 50\text{ bar}$, $x_{\text{CO}_2,\text{ein}} = 6,1\text{ mol-%}$) kann im DKR die Langzeitstabilität des MeOH-Katalysators für mindestens 1400 h bestätigt werden. Gleiches gilt für das bifunktionale Katalysatorsystem der direkten DME-Synthese für mindestens 550 h.

5 Ergebnisse Miniplant

5.1 Temperatureinfluss DME-Synthese

Der Einfluss der Gaseintritts- und Reaktorkühltemperatur auf die direkte DME-Synthese im Rohrreaktor ist in Abb. 6 dargestellt. Der experimentell gemessene Umsatz bleibt trotz steigender Reaktorkühltemperatur $T_{\text{Kühl}}$ von 230 °C auf 250 °C nahezu konstant bei $X_C = 46\text{--}48\%$. Dies entspricht jedoch einer Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht, da dieses mit zunehmender Temperatur abnimmt. Bei 260 °C sinkt X_C auf 42 %.

Gemäß thermodynamischem Gleichgewicht sind die Selektivitäten der beiden Hauptkomponenten MeOH und DME über den untersuchten Temperaturbereich konstant bei $S_{\text{MeOH,eq}} = 8\%$ bzw. $S_{\text{DME,eq}} = 92\%$ (Abb. 6, rechts). Die Versuchsergebnisse zeigen jedoch einen deutlichen Einfluss der Eintritts- und Kühltemperatur auf die Produktselektivität. Im Bereich von $T_{\text{Kühl}} = 230\text{--}250\text{ °C}$ sinkt die MeOH-Selektivität deutlich von $S_{\text{MeOH}} = 53\%$ auf $S_{\text{MeOH}} = 21\%$, während die DME-Selektivität von $S_{\text{DME}} = 35\%$ auf $S_{\text{DME}} = 62\%$ ansteigt. Bei 230 °C ist demnach die DME-Reaktion noch nicht ausreichend schnell und die MeOH-Selektivität liegt über der DME-Selektivität (vgl. Abb. 3).

Bei weiterer Temperaturerhöhung des Rohrreaktors auf $T_{\text{Kühl}} = 260\text{ °C}$ sinken beide Selektivitäten unterschiedlich stark (Abb. 6, rechts). Während die DME-Selektivität noch $S_{\text{DME}} = 60\%$ erreicht, sinkt die MeOH-Selektivität auf nur noch $S_{\text{MeOH}} = 12\%$. Grund hierfür ist insbesondere die resultierende, weitaus höhere Temperatur im Katalysatorbett (Hotspot). Durch steigende Kühl- und Reaktionstemperaturen sinkt der maximal mögliche Gleichgewichtsumsatz. Darüber hinaus kann eine mögliche Porendiffusion an Einfluss gewinnen und sowohl den Umsatz als auch die Produktselektivität beeinflussen. Deshalb ist die Kenntnis über das resultierende Temperaturprofil und sogenannter Hotspots trotz konstanter Kühltemperatur dieser stark exothermen Reaktion von großer Bedeutung bei der Entwicklung großtechnischer Reaktoren.

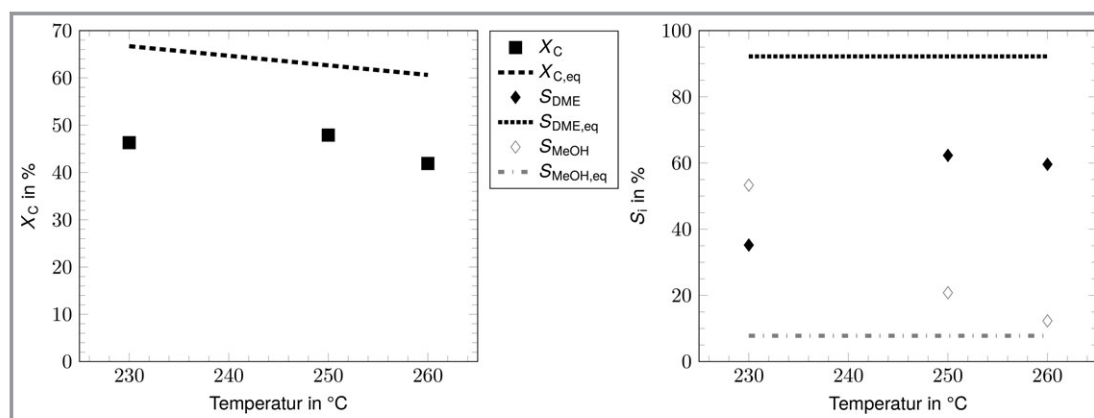


Abbildung 6. Einfluss der Gaseintritts- und Reaktorkühltemperatur auf die direkte DME-Synthese im Rohrreaktor bei $p = 50\text{ bar}$, $SN = 2,0$, $x_{\text{CO}_2,\text{ein}} = 5,0\text{ mol-%}$, $GHSV = 1630\text{ h}^{-1}$.

Das gemessene axiale Temperaturprofil bei Variation der Reaktorkühltemperatur zeigt Abb. 7. Bei den gewählten Betriebsbedingungen können die in der Reaktormitte gemessenen Temperaturen bereits bei $T_{\text{Kühl}} = 230\text{ °C}$ im ersten aktiven Reaktorteil (nur MeOH-Schüttung) einen stark ausgeprägten Hotspot mit Werten von bis zu 30 °C über der Kühltemperatur erreichen. Der zweite aktive Teil der Schüttung (DME-Schüttung) zeigt bei 250 °C und 260 °C nochmals einen geringen, unkritischen Anstieg.

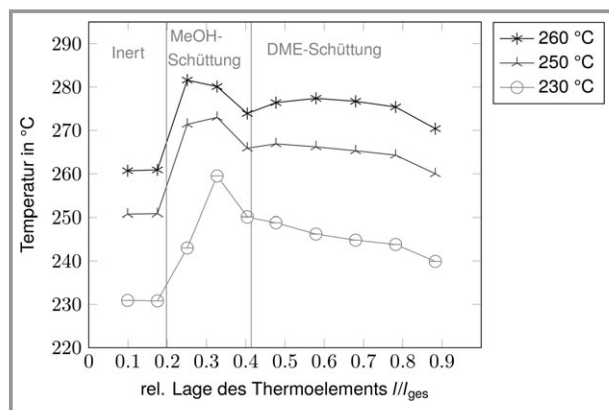


Abbildung 7. Einfluss der Gaseintritts- und Reaktorkühltemperatur $T_{\text{Kühl}}$ auf das Temperaturprofil der direkten DME-Synthese im Rohrreaktor bei $p = 50\text{ bar}$, $SN = 2,0$, $x_{\text{CO}_2,\text{ein}} = 5,0\text{ mol-}\%$, $GHSV = 1630\text{ h}^{-1}$.

Als kritisch hinsichtlich entstehender Wärmeströme kann bei allen drei untersuchten Temperaturen der Bereich der MeOH-Schüttung gesehen werden. Mit steigender Kühltemperatur nimmt die Ausprägung des Hotspots durch die Gleichgewichtslimitierung zwar ab, erreicht jedoch im untersuchten Bereich immer mindestens 20 °C mehr als die Kühltemperatur. Bei 260 °C Eintritts- und Kühltemperatur werden in der Reaktormitte folglich mindestens 280 °C gemessen. Aufgrund der punktuellen Temperaturmessung ist davon auszugehen, dass es lokal zu noch höheren Temperaturen kommen kann. Dies stellt insbesondere für die Haltbarkeit des MeOH-Katalysators eine Herausforderung dar.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit den hier gewählten Bedingungen eine Prozess- bzw. Kühltemperatur von $T_{\text{Kühl}} = 250\text{--}260\text{ °C}$ nicht überschritten werden sollte, um zum einen eine maximale DME-Ausbeute zu erreichen und zum anderen eine für den MeOH-Katalysator kritische Hotspot-Temperatur zu vermeiden.

5.2 CO₂-Einfluss

Die bereits in Abschn. 4.2 dargestellte Eigenschaft, dass CO₂ die MeOH-Synthese beschleunigt, kann auch in den Rohrreaktorversuchen bestätigt werden, wie Abb. 8 zeigt.

Während bei Versuchen ohne CO₂ am Eintritt ein großer Abstand zum thermodynamischen Gleichgewicht zu beobachten ist ($X_{\text{C}} = 20\%$ zu $X_{\text{C,eq}} = 34\%$), beschleunigt die

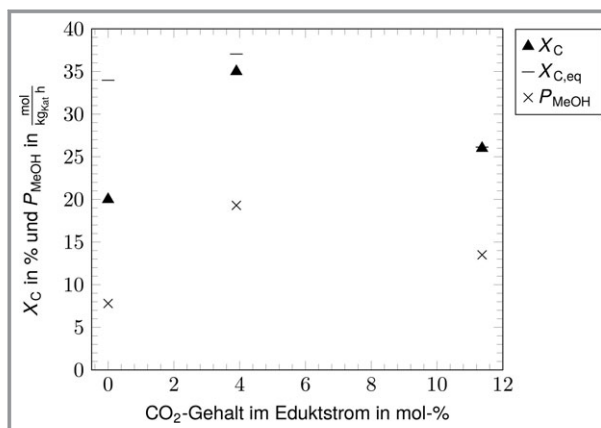


Abbildung 8. Einfluss des CO₂-Gehaltes im Eduktstrom auf den Kohlenstoffumsatz und die MeOH-Produktivität der MeOH-Synthese im Rohrreaktor bei $p = 50\text{ bar}$, $SN = 2,0$, $T_{\text{Kühl}} = 250\text{ °C}$, $GHSV = 4730\text{ h}^{-1}$.

Zugabe von $4\text{ mol-}\%$ CO₂ bei konstanter Raumgeschwindigkeit und Kohlenstoffpartialdruck ($p_{\text{C}} \approx 11\text{ bar}$) die Reaktion und der entsprechende Gleichgewichtsumsatz von $X_{\text{C,eq}} = 37\%$ wird mit experimentell gemessenen $X_{\text{C}} = 35\%$ nahezu erreicht (Abb. 8). Auch die MeOH-Produktivität steigt deutlich von $P_{\text{MeOH}} = 7,8\text{ mol kg}_{\text{Kat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$ auf $19,3\text{ mol kg}_{\text{Kat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$. Die zu Grunde liegende Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der MeOH-Synthese mit CO₂ konnte bereits im Berty-Reaktor beobachtet werden (Tab. 1). Auch bei $x_{\text{CO}_2,\text{ein}} = 11\text{ mol-}\%$ wird gegenüber dem Versuch ohne CO₂ das Gleichgewicht bei gleichbleibender Raumgeschwindigkeit im Rohrreaktor erreicht. Das zeigt, dass die Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit mit CO₂ schneller sein muss, da der Abstand zum Gleichgewicht geringer wird. Diese und eine weitere Erhöhung des CO₂-Anteils bringt jedoch keine weitere Verbesserung mit sich, aufgrund der ungünstigen Gleichgewichtslage und möglicher Katalysator-Deaktivierung (vgl. Abschn. 4.2, Abb. 5).

Das resultierende Temperaturprofil des Rohrreaktors ist in Abb. 9 gezeigt. Während bei CO₂-freiem Synthesegas ein eher flaches Temperaturprofil mit einem maximalen Temperaturanstieg von ca. 12 °C (gegenüber der Kühltemperatur) bei etwa 40% der Reaktorlänge zu erkennen ist, ist das Profil mit $4\text{ mol-}\%$ CO₂ am Eintritt das am stärksten ausgeprägte. Der Hotspot liegt 29 °C über der Kühltemperatur. Diese Temperatur findet sich bei $//l_{\text{ges}} = 33\%$ der Reaktorlänge und ist damit deutlich Richtung Eintritt verschoben. Das Temperaturprofil bei $x_{\text{CO}_2,\text{ein}} = 11\text{ mol-}\%$ liegt zwischen den beiden anderen, wobei auch hier der gemessenen Hotspot von 269 °C bei $//l_{\text{ges}} = 33\%$ liegt. Ein möglicher Grund ist, dass bei Versuchen mit $11\text{ mol-}\%$ CO₂ im Feedgas das CO₂ gegenüber CO mit $x_{\text{CO}_2,\text{ein}} = 9\text{ mol-}\%$ überwiegt und somit die Haupt-Kohlenstoffquelle der MeOH-Synthese darstellt. Da die Reaktionsenthalpie der CO₂-Hydrierung zu MeOH ($\Delta H_{300\text{K}} = -49\text{ kJ mol}^{-1}$) geringer ist als die für die CO-Hydrierung ($\Delta H_{300\text{K}} = -91\text{ kJ mol}^{-1}$), ist ein flacheres Temperaturprofil die Folge.

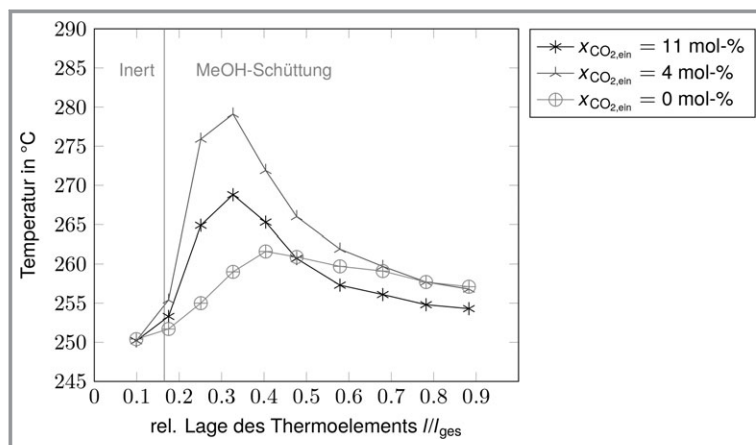


Abbildung 9. Einfluss des CO_2 -Gehaltes im Eduktstrom auf das Temperaturprofil der MeOH-Synthese im Rohrreaktor bei $p = 50 \text{ bar}$, $SN = 2,0$, $T_{\text{Kühl}} = 250 \text{ °C}$, $GHSV = 4730 \text{ h}^{-1}$.

Durch die Zugabe von 4 mol-% CO_2 wird die MeOH-Produktivität deutlich erhöht, begleitet von einer Zunahme und Verlagerung der maximal gemessenen Temperatur in der Katalysatorschüttung deutlich gen Eintritt. Dies bestätigt die bereits im Labor beobachtete, beschleunigende Wirkung von CO_2 auf die MeOH-Reaktion.

6 Vergleich der Ergebnisse beider Anlagen

Die Untersuchungen der Betriebsparameter Reaktionstemperatur und CO_2 -Gehalt am Eintritt zeigen vergleichbare Ergebnisse in beiden Anlagen. Bei der Temperaturvariation zeigt sich, dass die Reaktionstemperatur einen Mindestwert erreichen muss, damit die MeOH-Dehydratisierung zu DME ausreichend schnell abläuft und die Selektivität zugunsten von DME verschoben wird. Diese liegt im Labor bei mind. 250 °C. Im Technikum ist diese jedoch bereits bei 250 °C limitiert, da zu stark ausgeprägte Hotspots dem Katalysator schaden. Dies hat folgende Konsequenzen:

- Im DKR können Versuche bei einer höheren Reaktionstemperatur durchgeführt werden, während im Rohrreaktor das Maximum aufgrund von resultierenden Hotspots in der Katalysatorschüttung geringer ist.
- Der Temperaturbereich, in dem die Verschiebung der Selektivität stattfindet, ist aufgrund des ausgeprägten Temperaturprofils im Festbett-Rohrreaktor gegenüber den DKR-Versuchen hin zu geringeren Reaktortemperaturen verschoben.
- Der Vergleich ergibt einen schmalen zu empfehlenden Betriebsbereich für die Reaktion von $T = 240\text{--}260 \text{ °C}$.
- Großtechnisch erfordert dieses teilweise sehr enge Temperaturfenster bei den stark exothermen Reaktionen ein ausreichend gutes Wärmemanagement. Der im industriellen Maßstab immer vorhandene Kreislaufstrom kommt

dem entgegen, da durch die Rückführung eines Teils des Produktgasstroms auch das Temperaturprofil abflacht.

Bei der CO_2 -Variation kann ein positiver Einfluss geringer Anteile auf die MeOH-Reaktion in beiden Anlagen bestätigt werden. Der Umsatz und die Produktivität zeigen folgendes Verhalten:

- Zu viel CO_2 im Synthesegas führt zu einer ungünstigen Gleichgewichtslage, hoher Wasserdampfkonzentration im Gas, geringer Reaktionsrate und verstärkter Deaktivierung des Katalysators [17]. Dies kann mit dem zunehmenden Wassergehalt, der zum Versagen der stabilisierenden Eigenschaften des Al_2O_3 -Trägers und folglich zur Deaktivierung durch Sintern führt, erklärt werden [12, 14].

- Das mit CO_2 am Eintritt einhergehende stärker ausgeprägte Temperaturprofil im Rohrreaktor kann insbesondere für die Auslegung

größtechnischer Reaktoren eine Herausforderung darstellen.

- Durch die stark exothermen Reaktionen in Kombination mit einem temperaturempfindlichen Katalysator ist auf eine ausreichende Wärmeabfuhr zu achten, um die Anforderungen hinsichtlich Umsatz, Selektivität und Katalysatorhaltbarkeit zu lösen.
- Die Erhöhung der Produktivität in kommerziellem Maßstab durch den Einsatz größerer Katalysatormengen ist in diesem Fall nur über längere Katalysatorschüttungen zu erreichen und z. B. nicht über Rohrreaktoren mit großem Innendurchmesser.

Die Simulation technischer Reaktoren erleichtert die großtechnische Entwicklung und Auslegung. Dafür muss ein zu Grunde liegendes kinetisches Modell die Abhängigkeit der wichtigsten Zustandsgrößen wie Temperatur, Druck und Zusammensetzung beschreiben und möglichst weitreichend extrapolationsfähig sein [19]. Hierfür sind umfangreiche Experimente mit Parametervariation wie vorgestellt als Basis notwendig.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Ausgewählte, signifikante Betriebsparameter der stark exothermen, direkten DME-Synthese wurden in zwei verschiedenen Reaktoren untersucht. Die Variation der Reaktionstemperatur und der Anteil an CO_2 im Eduktgas zeigt, dass diese Parameter besonders einflussreich sind. Als experimentelles Setup dienen ein elektrisch beheizter Differentialkreislaufreaktor im Labor und ein mittels Thermostatt temperierter Rohrreaktor im Technikums-Maßstab. Der bifunktionale Katalysator ist eine physikalische Mischung aus einem Katalysator für die MeOH-Synthese auf Kupferbasis und einer sauren Komponente für die Dehydratisierung von MeOH zu DME.

Die Experimente zur Temperaturabhängigkeit zeigen, dass erst bei ca. 250 °C die DME-Reaktion ausreichend schnell wird, um MeOH zu DME umzusetzen. Im Festbett-Rohrreaktor bilden sich jedoch Hotspots aus, die es bestmöglich zu vermeiden gilt, um den Katalysator nicht zu schädigen. Es ergibt sich somit ein schmaler, zu empfehlender Betriebsbereich für die Reaktion von $T = 240\text{--}260$ °C.

Wie häufig in der Literatur beschrieben, zeigen auch die durchgeführten Experimente einen positiven Einfluss geringer Anteile an CO₂ ($x_{\text{CO}_2, \text{ein}} \approx 5$ mol-%) im Feedgas auf die MeOH- und folglich auch DME-Synthese. Größere Anteile wirken sich durch stärkere Gleichgewichtslimitierung und zunehmende Deaktivierung jedoch negativ aus.

Durch die stark exothermen Reaktionen in Kombination mit dem temperaturempfindlichen Katalysator ist beim Scale-up auf eine ausreichende Wärmeabfuhr zu achten. Die Erhöhung der Produktivität im kommerziellen Maßstab durch den Einsatz größerer Katalysatormengen ist in diesem Fall nur über längere Katalysatorschüttungen zu erreichen.

Für die großtechnische Auslegung werden Reaktormodelle eingesetzt, denen umfangreiche Experimente in verschiedenen Maßstäben zur Modellentwicklung und Modellvalidierung zu Grunde liegen. Kenntnisse über das Reaktionsnetzwerk sind hierfür unerlässlich.

Große Teile dieser Arbeit entstanden im Rahmen des Verbundprojektes „DMEExCO₂: Integrierte Dimethylethersynthese aus Methan und CO₂“ (FKZ 033RC1108F). Die Autoren danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die finanzielle Förderung.

Formelzeichen

$GHSV$	[h ⁻¹]	Raumgeschwindigkeit
ΔH_T	[kJ mol ⁻¹]	Reaktionsenthalpie bei Temperatur T
l	[mm]	Länge
\dot{n}	[mol h ⁻¹]	Stoffmengenstrom
p	[bar]	Druck
p_i	[bar]	Partialdruck der Komponente i
P_i	[mol kg _{Kat} ⁻¹ h ⁻¹]	Produktivität der Komponente i
R_i	[mol kg _{Kat} ⁻¹ h ⁻¹]	Stoffmengenänderungsgeschwindigkeit der Komponente i
S_i	[%]	Selektivität der Komponente i
SN	[-]	Stöchiometriezahl
T	[°C]	Temperatur
TOS	[h]	Belastungsdauer
V	[mL]	Volumen
\dot{V}	[mL min ⁻¹]	Volumenstrom
x_i	[mol-%]	Stoffmengenanteil der Komponente i
X	[%]	Umsatz

Y	[%]	Ausbeute
ν	[-]	stöchiometrischer Koeffizient

Indizes

aus	Reaktoraustritt
C	Kohlenstoff (meist CO + CO ₂)
ein	Reaktoreintritt
eq	Gleichgewicht
ges	Gesamt
i	Komponente i
j	Reaktion j

Abkürzungen

DKR	Differentialkreislaufreaktor
DME	Dimethylether
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
MeOH	Methanol
WGS	Wassergas-Shift-Reaktion

Referenzen

- [1] E. Fiedler, G. Grossmann, D. B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte, Methanol, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2000**.
- [2] J. Ott et al., Methanol, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2012**.
- [3] W. Reschetilowski, *Einführung in die Heterogene Katalyse*, Springer, Berlin **2015**.
- [4] M. T. Luu, D. Milani, M. Wake, A. Abbas, *Chem. Eng. Sci.* **2016**, *149*, 143–155. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.04.019>
- [5] Z. Azizi, M. Rezaeimanesh, T. Tohidian, M. R. Rahimpour, *Chem. Eng. Process.* **2014**, *82*, 150–172. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2014.06.007>
- [6] M. Müller, U. Hübsch, Dimethyl Ether, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2000**.
- [7] S. Standl, O. Hinrichsen, *Catalysts* **2018**, *8* (12), 626. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal8120626>
- [8] H. Jiang, H. Bongard, W. Schmidt, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *164*, 3–8. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.08.004>
- [9] J. Hagen, *Chemiereaktoren: Auslegung und Simulation*, Wiley-VCH, Weinheim **2012**.
- [10] S. K. Wilkinson, L. G. A. van de Water, B. Miller, M. J. H. Simmons, E. H. Stitt, M. J. Watson, *J. Catal.* **2016**, *337*, 208–220. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.01.025>
- [11] K. Klier, V. Chatikavanij, R. G. Herman, G. W. Simmons, *J. Catal.* **1982**, *74* (2), 343–360. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90040-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90040-9)
- [12] *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Eds: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim **1997**.
- [13] J. S. Lee, K. H. Lee, S. Y. Lee, Y. G. Kim, *J. Catal.* **1993**, *144* (2), 414–424. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1342>
- [14] C. Thaller, H. Schmaderer, A. Tota, N. Schödel, E. Haidegger, H. Schmigalle, *Patent DE 102012001804A*, **2013**.
- [15] N. Schödel, E. Haidegger, H. Schmigalle, C. Thaller, H. Schmaderer, A. Tota, *Patent US 2015/0018582 A1*, **2015**.

- [16] J. Hansen, P. Højlund Nielsen, Methanol Synthesis, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Eds: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim **2008**.
- [17] T. Henkel, *Modellierung von Reaktion und Stofftransport in geformten Katalysatoren am Beispiel der Methanolsynthese*, Dissertation, TU München **2011**.
- [18] M. B. Fichtl et al., *Appl. Catal. Gen.* **2015**, *502*, 262–270. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.06.014>
- [19] B. Hesselbarth, *Studien zum realen Verhalten von Differenzialkreislaufreaktoren für reaktionskinetische Untersuchungen heterogen-gaskatalytischer Reaktionen an körnigen Partikeln*, Habilitationsschrift, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle a. d. Saale **2006**.

DOI: 10.1002/cite.201900164

Experimentelle und theoretische Betrachtungen der Methanol- und direkten DME-Synthese im Labor- und Technikums-Maßstab

I. Kiendl, H. Schmaderer, N. Schödel, H. Klein*

Forschungsarbeit: Der Einfluss signifikanter Betriebsparameter wie Reaktionstemperatur und CO₂-Anteil auf die stark exotherme direkte Dimethylether- und Methanol-Synthese wird untersucht. Der Vergleich aus Versuchsreihen in Labor- und Technikums-Maßstab zeigt Herausforderungen und reaktionstechnische Limitierungen bei der Entwicklung großtechnischer heterogen katalysierter Prozesse.

