

INAUGURAL – DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen

Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von:

Diplom-Chemieingenieurin Miriam Stiefel

aus Lingen/Ems

Tag der mündlichen Prüfung:

03. Dezember 2010

Dimethylether-Direktsynthese aus kohlenmonoxidreichem Synthesegas

Gutachter:

Prof. Dr. Manfred Döring

Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. M. Döring für die interessante und vielseitige Aufgabenstellung, sowie für seine wissenschaftliche Betreuung und die Bereitstellung der notwendigen Arbeitsmittel.

Herrn Prof. Dr. Dr. H.-J. Himmel danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. C. Renk danke ich für seine Vorarbeiten und die Übergabe einer im Wesentlichen betriebsbereiten Laboranlage.

Ein großes Dankeschön gebührt Herrn Dr. C. Mas, der sowohl bei technischen als auch wissenschaftlichen Fragestellungen immer ein offenes Ohr für meine Anliegen hatte. Er war mir bei der Fertigstellung der Modellierung eine große Hilfe und hat mich unentwegt unterstützt.

Des Weiteren möchte ich meinen Kollegen Dipl.-Chem. P. Becker und Dipl.-Chem. J. Schröder für die angenehme und konstruktive Zusammenarbeit danken, die mir viel Freude gemacht hat. Vielen Dank für Eure tatkräftige Hilfe und Unterstützung!

Ich danke Herrn Dr. U. Arnold für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit, Herrn Dr. J. Abeln für seine Mithilfe und die Koordination des Forschungsprojektes Bio 13 sowie der Baden-Württemberg Stiftung für die finanzielle Unterstützung.

Für die Durchführung und/oder Ihre Unterstützung im Rahmen der Analytik möchte ich ganz herzlich Herrn W. Habicht, Herrn H. Köhler, Frau M. Lenzner, Herrn Dr. T. Otto, Herrn Dr. O. Walter und Herrn G. Zwick danken. Mein Dankeschön gilt ebenfalls Herrn Dr. A. Hahn der Firma ZetA Partikelanalytik GmbH für seine Unterstützung bei den Chemosorptionsmessungen.

Des Weiteren möchte ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe um Herrn Prof. Döring, insbesondere den Doktoranden „meiner“ Zeit am Institut danken, da sie alle zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre beigetragen haben.

Auch möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des ITC-CPV, insbesondere den Werkstätten für Ihre Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei der Lösung von Problemen bedanken.

Ich möchte ferner besonders meinem Mann Patrick für seine fortwährende Unterstützung und unermüdlichen Rückhalt sowie meiner Familie und Freunden für ihr Verständnis und ihre Hilfe recht herzlich danken.

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Dimethylether (DME)-Direktsynthese aus Synthesegas an einer Kombination aus Kupfer/Zinkoxid- und Dehydratisierungskatalysatoren untersucht. Hierbei lag der Schwerpunkt der Untersuchungen auf der Prüfung, ob die DME-Direktsynthese unter dem Einsatz von kohlenmonoxidreichem Synthesegas, wie es beispielsweise durch Vergasung biologischer Reststoffe hergestellt werden kann, sinnvoll durchführbar wäre.

Zu diesem Zweck sind an einem kommerziell verfügbaren Katalysatorsystem, bestehend aus einem Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator und γ -Al₂O₃, eine Vielzahl reaktionstechnisch relevanter Untersuchungen durchgeführt worden. Neben den Einflüssen von Temperatur, Druck, Verweilzeit, Synthesegaszusammensetzung und -konzentration wurde die Wirkungsweise von zusätzlichem Wasser, Kohlendioxid und Katalysatorgiften (z.B. H₂S, HCl, NaOH) auf das Katalysatorsystem geprüft. Die experimentellen Daten wurden durch die Modellierung der Reaktionskinetik, basierend auf einem umfangreichen Reaktionssystem unter Berücksichtigung unterschiedlicher Reaktionsbedingungen, ergänzt.

Mit dem Ziel, die Effizienz des Prozesses zu erhöhen und das Katalysatorsystem auf ein kohlenmonoxidreiches Reaktionsmedium anzupassen, wurden neben den reaktionstechnischen Grundlagenuntersuchungen Modifikationen am Katalysatorsystem vorgenommen. Der Einsatz verschiedener Dehydratisierungskatalysatoren ergab, dass γ -Al₂O₃ bzw. ein schwach saurer Zeolith des Typs H-MFI eine hocheffiziente und selektive Dehydratisierung des entstehenden Methanols zu DME gewährleisten. Diese beiden Katalysatoren eignen sich aufgrund ihrer tendenziell geringen Acidität und den vorwiegend schwachen Säurezentren an der Oberfläche besonders gut als Dehydratisierungskomponente für die DME-Direktsynthese. In Anlehnung an klassische Cu/ZnO-Systeme wurden verschiedene Methanolkatalysatoren hergestellt und hinsichtlich Aktivität und Stabilität in der DME-Direktsynthese getestet. Bezüglich ihrer Aktivität lagen alle Katalysatorsysteme in ihrer Leistungsfähigkeit unterhalb des kommerziell verfügbaren Katalysators. Dagegen stand die Stabilität der hergestellten Katalysatoren dem Referenzsystem über einen Zeitraum von 200 h nicht nach. Darüber hinaus konnte die Temperaturbeständigkeit und die Resistenz gegenüber dem Katalysatorgift HCl bei einigen Systemen (Cu/ZnO/Cr₂O₃ und Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂) im Vergleich zum kommerziell verfügbaren Katalysator gesteigert werden.

Abstract

This work deals with studies on one-step dimethyl ether synthesis using a combination of copper-catalysts and dehydration catalysts. The focus of the investigations was on determining whether one-step dimethyl ether synthesis with carbon monoxide-rich synthesis gas – for example produced from organic waste materials – would make sense from a technical point of view.

To this purpose, various reaction engineering investigations were carried out on a commercially available catalyst system consisting of a Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst and γ -Al₂O₃. In addition to influences of temperature, pressure, retention time, synthesis gas composition and synthesis gas concentration the effect of added water, carbon dioxide or catalyst poisons (e.g. H₂S, HCl, NaOH) on the catalyst were investigated in order to deepen our understanding. Modelling of the reaction kinetics for different reaction conditions, based on large system of chemical reactions, was used to supplement the experimental data.

In addition to the basic investigation on reaction engineering aspects, catalyst modifications were achieved in order to optimize the one-step dimethyl ether process. The use of γ -Al₂O₃ or H-MFI with low level of acidity ensured good and selective performance in dehydration of methanol, formed in the process, to dimethyl ether. The aforementioned catalysts are well suitable as dehydration catalyst in one-step dimethyl ether synthesis because of their lower acidity and mainly weak acid sites on their surface. Inspired by classic Cu/ZnO catalysts, a number of methanol catalysts with different composition were prepared and tested towards activity and stability in one-step dimethyl ether synthesis. The activity of all prepared catalysts was lower compared to the commercially available catalyst, but their stability over a period of 200 h was comparable to the reference specimen. Furthermore, an improvement in thermal stability and resistance against HCl as catalyst poison was observed within two prepared systems (Cu/ZnO/Cr₂O₃ and Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂).

Wissenschaftliche Arbeiten

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation sind folgende wissenschaftliche Arbeiten entstanden:

Konferenzbeiträge (Poster):

- M. Niemann, C. Renk, M. Döring, „Herstellung von Dimethylether im einstufigen Prozess aus biobasiertem Synthesegas“, 41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 2008.
- M. Stiefel, C. Mas, M. Döring, „Direkte Umsetzung von Synthesegas zu Dimethylether: Einfluss von Prozessparametern und Katalysatorgiften“, 42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 2009.
- M. Stiefel, U. Arnold, M. Döring, „Untersuchungen zur DME-Direktsynthese“, 43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 2010.
- M. Stiefel, M. Döring, „Direct Dimethyl ether synthesis from CO-rich syngas over composite catalysts“, 9th Novel Gas Conversion Symposium, Lyon, 2010.
- U. Arnold, M. Stiefel, M. Döring, „Production of DME and gasoline from biomass-derived syngas“, 4th International DME Conference & Site Visits, Stockholm, 2010.

Konferenzbeiträge (Vortrag):

- M. Stiefel, M. Döring, „Direkte Umsetzung von Synthesegas zu DME und der Einfluss von Katalysatorgiften“, ProcessNet-Jahrestagung, Mannheim, Deutschland, 2009.

Abstract in: *Chemie Ingenieur Technik* **2009**, 8, 1036 – 1037.

Publikationen in Fachzeitschriften:

- C. Mas, H. Ederer, T. Otto, M. Stiefel, M. Döring, „Modellierung der CH₃OH-Synthese als Teil der mehrstufigen Umwandlung von Biomasse in Kraftstoff auf Basis von Elementarreaktionen“, *Chemie Ingenieur Technik* 2010. (eingereicht)
- M. Stiefel, U. Arnold, M. Döring, „Direct synthesis of dimethyl ether from carbon-monoxide-rich synthesis gas: Influence of dehydration catalysts and water“, *Fuel Processing Technology* 2010. (eingereicht)

Inhalt

| | |
|--|-----|
| Danksagung | II |
| Kurzzusammenfassung | III |
| Abstract | IV |
| Wissenschaftliche Arbeiten | V |
| Inhalt..... | VI |
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Ziel der Arbeit..... | 3 |
| 3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik | 4 |
| 3.1. Katalytische Dimethylether (DME)-Synthese | 4 |
| 3.1.1. Teilreaktion: Methanolsynthese | 4 |
| 3.1.2. Teilreaktion: Methanoldehydratisierung zu DME | 10 |
| 3.1.3. Teilreaktion: Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGSR)..... | 12 |
| 3.1.4. DME-Direktsynthese | 14 |
| 3.2. Technische DME-Herstellung..... | 16 |
| 3.2.1. Zweistufiger Prozess | 17 |
| 3.2.2. Einstufiger Prozess..... | 18 |
| 3.3. Anwendungen | 19 |
| 4. Experimentelles und Versuchsdurchführung | 22 |
| 4.1. Chemikalien und verwendete Analytik | 22 |
| 4.2. Katalysatoren für die DME-Direktsynthese..... | 25 |
| 4.2.1. Kommerziell verfügbare CuO/ZnO-Katalysatoren | 26 |
| 4.2.2. Kommerziell verfügbare Dehydratisierungskatalysatoren | 27 |
| 4.2.3. CuO/ZnO- Katalysatoren mit verschiedenen Stabilisatoren | 28 |
| 4.2.4. CuO/ZnO/MnO ₂ -Katalysator | 33 |
| 4.2.5. CuO/ZnO/Cr ₂ O ₃ -Katalysator | 34 |
| 4.2.6. CuO/ZnO/ZrO ₂ -Katalysator..... | 35 |
| 4.2.7. CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ -Katalysator | 37 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 4.3. | Versuchsapparatur zur Bestimmung der Katalysatoraktivität und für Katalysatorvergiftungsversuche | 39 |
| 4.4. | Versuchsapparatur für Prozessparametervariationen und Langzeitversuche | 40 |
| 4.5. | Versuchsdurchführung für die DME-Direktsynthese | 43 |
| 5. | Ergebnisse und Diskussion – DME-Direktsynthese | 45 |
| 5.1. | Einfluss der Reaktionstemperatur | 49 |
| 5.2. | Einfluss der Verweilzeit | 51 |
| 5.3. | Einfluss des Druckes | 55 |
| 5.4. | Einfluss verschiedener Katalysatorkombinationen und -mischverhältnisse | 58 |
| 5.5. | Einfluss der Synthesegaskonzentration | 64 |
| 5.6. | Einfluss der Partikelgröße | 66 |
| 5.7. | Einfluss der Katalysatorschüttung | 71 |
| 5.8. | Einfluss der Aktivierungs- und Einfahrprozedur | 73 |
| 5.9. | Einfluss verschiedener Dehydratisierungskatalysatoren | 76 |
| 5.10. | Einfluss des Zusatzes von Wasser und Kohlendioxid | 85 |
| 5.11. | Einsatz verschiedener Methanolkatalysatoren | 91 |
| 5.12. | Vergiftungsversuche | 106 |
| 5.12.1. | Einfluss von gasförmigen Katalysatorgiften | 107 |
| 5.12.2. | Einfluss von Feststoff-Katalysatorgiften | 115 |
| 5.13. | Langzeitmessungen | 117 |
| 6. | Modellierung zur Kinetik der DME-Direktsynthese | 121 |
| 7. | Zusammenfassung und Ausblick | 132 |
| 8. | Abkürzungs- und Symbolverzeichnis | 136 |
| 9. | Literaturverzeichnis | 139 |
| 10. | Anhang | 146 |

1. Einleitung

Durch den stetig steigenden Energie- und Rohstoffbedarf werden eine effiziente Ressourcennutzung sowie die Einbindung von erneuerbaren Rohstoffen unumgänglich. Aufgrund der Verknappung fossiler Brennstoffressourcen in den kommenden Jahrzehnten müssen Alternativen erschlossen werden. Einen wertvollen Beitrag hierzu kann Biomasse leisten, die neben einer allgemeinen, nachhaltigen Verfügbarkeit auch eine nahezu neutrale CO₂-Bilanz liefern würde. Um Konflikte mit der Nahrungsmittelversorgung zu vermeiden, sind primär biologische Reststoffe für eine energetische Nutzung zu favorisieren.

Aus Biomasse lässt sich durch Pyrolyse und/oder Vergasungsprozesse Synthesegas herstellen, welches auf unterschiedlichen Routen zu Kraftstoffen oder Chemikalien umgesetzt werden kann. Vor diesem Hintergrund wird am Karlsruher Institut für Technologie ein mehrstufiger Prozess zur Herstellung von Kraftstoffen und Chemikalien aus Biomasse entwickelt (bioliq®) [1]. Hierbei findet zunächst eine Pyrolyse der Biomasse zu einem Slurry statt, der aus Koks und Kondensat besteht. Dieser Slurry wird in einem Flugstrom-Hochdruck-Vergaser zu Synthesegas umgesetzt. Charakteristisch für dieses aus Rest-Biomasse gewonnene Synthesegas ist der hohe CO-Anteil ($H_2/CO\text{-Verhältnis} \leq 1$). Den sich anschließenden Synthesestufen wird eine Heißgasreinigung vorangeschaltet, welche das Synthesegas von etwaigen Störkomponenten befreien, aber keinen Einfluss auf das $H_2/CO\text{-Verhältnis}$ nehmen soll. Für die Weiterverarbeitung dieses Synthesegases zu Treibstoffen und Basischemikalien über etablierte Verfahren, wie beispielsweise den Fischer-Tropsch-Prozess, müsste eine Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGSR) vorgeschaltet werden, um das $H_2/CO\text{-Verhältnis}$ zu optimieren. Eine wichtige Chemikalie, die aus Synthesegas produziert wird, ist Methanol. Es bildet den Ausgangsstoff für Synthesen weiterer Chemikalien wie z.B. Methyl-tert-butylether, Essigsäure oder Formaldehyd. Zwei wichtige industrielle Prozesse, die auf Methanol basieren, sind der MTO- (Methanol-to-Olefins) und der MTG-Prozess (Methanol-to-Gasoline). Beim MTO-Prozess wird Methanol an einem sauren Katalysator zu Dimethylether (DME) dehydratisiert und dann weiter zu Ethylen und Propylen umgesetzt. Der MTG-Prozess stellt eine synthesechemische Alternative für die Herstellung von Benzin mit hoher Oktanzahl dar. Auch hier wird Methanol in einem separaten Reaktor zuerst zu DME dehydratisiert [2,3].

Wie diese Prozesse zeigen, erfolgt die Umsetzung von Methanol zu Kohlenwasserstoffen meist über die Zwischenstufe DME. Aus diesem Grund und hinsichtlich der Tatsache, dass DME selbst als Kraftstoff, Energieträger und Additiv für verschiedene Produkte (z.B. Flüssiggas, Treibgas in Spraydosen) ein breites Anwendungsspektrum liefert, weckt DME verstärkt das Interesse von Forschung und Industrie. Für die DME-Synthese werden nach heutigem Stand der Technik zwei Prozessvarianten herangezogen. Das derzeit etablierte Verfahren ist eine zweistufige Synthese, bei der in zwei hintereinander geschalteten Reaktoren zunächst die Synthesegasumsetzung zu Methanol und anschließend dessen Dehydrierung erfolgen. Von besonderem Interesse ist die Möglichkeit, die Synthese direkt in einem einstufigen Verfahren ausgehend von Synthesegas durchzuführen. Diese Route ist sowohl in einem Slurry- als auch in einem Festbettreaktor realisierbar und könnte wirtschaftliche Vorteile durch die Einsparung von Reaktoren sowie eine thermodynamisch effizientere Umsetzung bieten. Die Gesamtreaktion des einstufigen Prozesses beschreibt die Synthese von DME aus einer äquimolaren Mischung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid, wodurch sie sich für die direkte Umsetzung von CO-reichem Biosynthesegas besonders eignen würde.

2. Ziel der Arbeit

Ziel der Arbeit ist, ein einstufiges Verfahren zur DME-Herstellung aus CO-reichem Synthesegas zu realisieren, den Einfluss von Prozessparametern (T , p , τ) und Störkomponenten (CO_2 , H_2O , HCl , H_2S , etc.) zu identifizieren und durch Modifikation des Katalysatorsystems eine Anpassung an biomassestämmiges Synthesegas zu erreichen, um die Effizienz des Prozesses zu erhöhen.

Im ersten Teil der Arbeit werden an einem kommerziell verfügbaren Katalysatorsystem, bestehend aus einem $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, verschiedene reaktionstechnisch relevante Untersuchungen durchgeführt. Zunächst werden der Druck, die Temperatur, die Verweilzeit, das H_2/CO -Verhältnis und die Synthesegaszusammensetzung variiert, um relevante Prozessparameter und optimale Betriebsbedingungen zu ermitteln. Mit den experimentellen Daten erfolgt die Modellierung der Mikrokinetik mit dem Ziel, die am Katalysatorsystem ablaufenden Prozesse näher bestimmen zu können. Neben der Variation der Prozessparameter wird die Wirkungsweise von Wasser, Kohlendioxid und Katalysatorgiften (z.B. H_2S , HCl , NaOH) auf das Katalysatorsystem geprüft, um die benötigten Qualitätsansprüche des Synthesegases für die Prozesseinheiten „Synthesegas-erzeugung“ und „Gasreinigung“ zu ermitteln.

Den zweiten Schwerpunkt der Forschungsarbeiten bildet die Modifikation des Katalysatorsystems. Das Ziel hierbei ist die Entwicklung eines Katalysatorsystems, welches auf die einstufige DME-Synthese aus biomassestämmigem Synthesegas abgestimmt ist und nach Möglichkeit eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber Störkomponenten im Synthesegas aufweist. Zu diesem Zweck kommen verschiedene Dehydratisierungskatalysatoren zum Einsatz. Darüber hinaus werden in Anlehnung an klassische Cu/ZnO -Systeme verschiedene Methanolkatalysatoren hergestellt und hinsichtlich Aktivität und Stabilität geprüft. An ausgewählten Katalysatoren werden ferner Untersuchungen mit variablen Prozessparametern durchgeführt.

Die Untersuchungen sollen neben dem wissenschaftlichen Aspekt, die DME-Direktsynthese besser zu verstehen und Erkenntnisse über die Kombination der ablaufenden Reaktionen zu erhalten, eine Umsetzung des Verfahrens in den Pilotmaßstab unterstützen.

3. Theoretische Grundlagen und Stand der Technik

DME ist unter Standardbedingungen ein ungiftiges, farbloses, schwach narkotisch wirkendes, leicht entzündliches Gas. Er kann durch moderate Druckerhöhung einfach verflüssigt werden und weist große Ähnlichkeiten mit den Flüssiggasen Propan und Butan auf. DME bietet vielfältige Anwendungsmöglichkeiten (z.B. Treibstoff/-zusatz, Flüssiggas-zusatz, Treibgas in Spraydosen, Basischemikalie), weshalb er großes Interesse in Wissenschaft und Industrie weckt und in den letzten Jahren intensive Forschungsaktivitäten ausgelöst hat.

3.1. Katalytische Dimethylether (DME)-Synthese

Die DME-Synthese erfolgt im Wesentlichen über zwei Routen: Der zweistufige und der einstufige Prozess. Bei beiden Routen findet die Umsetzung von Synthesegas zu Methanol (Methanolsynthese) und dessen Dehydratisierung zu DME (Methanoldehydratisierung) statt. Beim einstufigen Verfahren wird dieses Reaktionssystem durch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGSR) ergänzt. Im Folgenden wird zunächst separat auf diese drei Teilreaktionen eingegangen.

3.1.1. Teilreaktion: Methanolsynthese

Methanol wird seit den 1960er Jahren großtechnisch vorzugsweise im Niederdruckverfahren an Cu/ZnO-Katalysatoren hergestellt. Diese Katalysatoren sind im Vergleich zu den zuvor verwendeten ZnO/Cr₂O₃-Katalysatoren für die Hochtemperatur-Methanolsynthese sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen im Synthesegas, zeigen demgegenüber aber erhöhte Aktivität und Selektivität. Die Reaktionsbedingungen für die auf Kupfer basierten Katalysatoren liegen im Bereich von ca. 220 bis 300 °C und 50 bis 100 bar [4]. Die Jahresproduktion an Methanol betrug 2004 mehr als 32 Millionen Tonnen [2], steigerte sich 2005 auf 42 Millionen Tonnen und wurde für 2008 auf ca. 60 Millionen Tonnen geschätzt [5], was

die große Relevanz dieses Stoffes verdeutlicht. Methanol stellt nicht nur einen alternativen Brennstoff (z.B. Direkt-Methanol-Brennstoffzelle) dar, es bietet auch die Möglichkeit, eine Vielzahl von weiteren Chemikalien (z.B. Formaldehyd, Methyl-tert-butylether, Essigsäure, diverse Methylester) herzustellen. Für die Methanolumsetzung zu Basischemikalien und Kraftstoffen werden beispielsweise die oben bereits erwähnten Prozesse MTO und MTG industriell genutzt.

Die heutzutage verwendeten Methanolkatalysatoren basieren im Wesentlichen auf Kupfer- und Zinkoxid. Als struktureller Stabilisator der Kupferpartikel und der damit verbundenen Gewährleistung einer möglichst großen Kupferoberfläche wird meist Aluminiumoxid hinzugefügt [5,6]. Die Katalysatoren werden typischerweise mittels simultaner Fällung von Salzen der jeweiligen Metalle hergestellt. Das Fällungsprodukt wird im Anschluss gewaschen, getrocknet und kalziniert. Die so erhaltenen Metalloxidkatalysatorvorstufen – in der Arbeit ebenfalls als Katalysator bezeichnet, d.h. es wird im Folgenden nicht explizit zwischen der oxidischen Vorstufe und dem aktiven Katalysator unterschieden – werden dann, nach entsprechender Aktivierung, zur Synthesegasumsetzung herangezogen. In Tabelle 1 ist eine Auswahl kommerziell verfügbarer Methanolkatalysatoren aufgelistet.

Tabelle 1: Zusammensetzung kommerziell verfügbarer Methanolkatalysatoren [3]

| Hersteller | Cu [At.%] | Zn [At.%] | Al [At.%] | Andere [At.%] | Patentiert |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|---------------|------------|
| IFP | 45 – 70 | 15 – 35 | 4 – 20 | Zr: 2 – 18 | 1987 |
| ICI | 20 – 35 | 15 – 50 | 4 – 20 | Mg | 1965 |
| BASF | 38.5 | 48.8 | 12.9 | k.A. | 1978 |
| Shell | 71 | 24 | k.A. | Seltene Erden | 1973 |
| Süd-Chemie | 65 | 22 | 12 | k.A. | 1987 |
| Dupont | 50 | 19 | 31 | k.A. | n.g. |
| United Catalysts | 62 | 21 | 17 | k.A. | n.g. |
| Haldor Topsøe (MK-121) | > 55 | 21 – 35 | 8 – 10 | k.A. | n.g. |

Neben diesen industriell verwendeten Katalysatoren wird in der wissenschaftlichen Literatur eine Vielzahl von modifizierten Methanolkatalysatoren beschrieben. Eine Übersicht zu Katalysatoren basierend auf Cu/ZnO/Al₂O₃, Raney-Kupfer, intermetallischen Verbindungen und Edelmetallen – allen voran Palladium – wird beispielsweise durch Chinchin et al. gegeben [7].

Da in dieser Arbeit die DME-Direktsynthese thematisiert wird und diese im Vergleich zur Methanolsynthese unter teilweise abweichenden Betriebsbedingungen (z.B. Temperatur, Synthesegaszusammensetzung) stattfindet, wird unter anderem geprüft, ob ein modifizierter Methanolkatalysator ggf. besser an die DME-Direktsynthese aus biomassestämmigem Synthesegas angepasst ist als ein kommerziell verfügbarer Methanolkatalysator. Mit dem Ziel, die Temperaturbeständigkeit und die Widerstandsfähigkeit gegenüber Katalysatorgiften im Vergleich zu klassischen Cu/ZnO-Systemen zu erhöhen und den Effekt des Umsatzrückgangs in Anwesenheit von Kohlendioxid [5] zu minimieren, sollen im Folgenden ergänzend potentiell geeignete Systeme kurz vorgestellt werden:

Cu/ZnO/MnO₂-Katalysatoren werden häufig in der DME-Direktsynthese als Methanolkatalysator verwendet [8 – 10]. Neben den Aktivkomponenten Kupfer und Zinkoxid wird dem Manganoxid die Funktion zugesprochen, die Dispersion der Kupfer- und Zinkoxidpartikel zu verbessern [11,12]. Fei et al. beschreiben die Bildung von Cu_{1+x}Mn_{2-x}O₄ bedingt durch starke Wechselwirkungen zwischen Manganoxid und Kupfer. Die Reduktion des Cu_{1+x}Mn_{2-x}O₄ werde durch die Anwesenheit des Zinkoxids begünstigt, womit die synergistischen Effekte der Metalle untereinander zu einer verbesserten Leistungsfähigkeit des Katalysators in der DME-Direktsynthese führen [12].

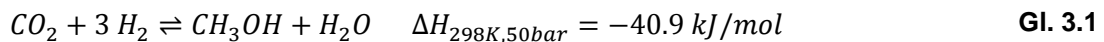
In der Hochdruck-Methanolsynthese wurden häufig **ZnO/Cr₂O₃**-Systeme verwendet [4]. Seit etwa 1960 werden diese Katalysatoren zwar industriell nicht mehr für die Methanolsynthese eingesetzt, sind aber weiterhin von wissenschaftlichem Interesse [13]. Durch die Zugabe von Cr₂O₃ in **Cu/ZnO/Cr₂O₃**-Katalysatoren soll im Wesentlichen eine Stabilisierung des Kupfer-Zinkoxids bewirkt werden [14]. Diese stabilisierende Wirkung erklären Venugopal et al. damit, dass durch die Zugabe geringer Mengen dreiwertiger Metallionen in die Cu/ZnO-Matrix die Bildung von kationischen Fehlstellen in der Katalysatorstruktur ermöglicht wird. Diese kationischen Fehlstellen bewirken eine vermehrte und stabilisierte Verteilung von Kupfer an der Oberfläche des Methanolkatalysators, sowohl während der Reduktion als auch unter den gegebenen Reaktionsbedingungen [15]. Fujiwara et al. und Ogino et al. berichten, dass Cu/ZnO/Cr₂O₃-Systeme geeignete Katalysatoren für die Methanolsynthese darstellen [16,17]. Sie zeigen ebenfalls Aktivität in der direkten Hydrierung von Kohlendioxid zu Methanol [18].

Cu/ZnO/ZrO₂-Katalysatoren werden als geeignete Katalysatoren für die Methanolsynthese aus CO₂-reichem Synthesegas beschrieben [19 – 23]. Sie seien im Vergleich zu Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren weniger anfällig gegenüber einer Deaktivierung durch Wasser, welches bei der Umsetzung von Kohlendioxid zu Methanol gegenüber der Synthese mit Kohlenmonoxid vermehrt gebildet werde [22]. Darüber hinaus führe die Anwesenheit des Zirconiumoxids zu einer hohen Kupferdispersion, was eine gute Aktivität unterstütze [23]. Die genaue Wirkungsweise des Zirconiumoxids sei aber unklar, schreiben

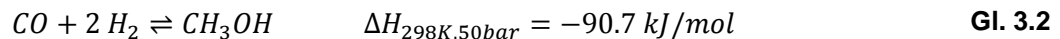
Suh et al. und wollen sich nicht festlegen, ob eine Addition von Zirconiumoxid zu einer strukturellen oder chemischen Begünstigung führt oder ob das System gar als bifunktionaler Katalysator wirkt [24].

Promotoren wie Zirconiumoxid für klassische Cu/ZnO/Al₂O₃-Methanolkatalysatoren wurden bereits mehrfach untersucht [25 – 27]. In **Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂**-Katalysatoren dient Zirconiumoxid als struktureller Promoter, der eine feine Verteilung der Kupferpartikel unterstützt, wodurch diese einfacher zu reduzieren sind. Darüber hinaus konnten sich Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂-Katalysatoren durch eine hohe katalytische Aktivität in der DME-Direkt-synthese bereits auszeichnen und besitzen ebenfalls eine gute Stabilität [25]. Auch das Einbringen von geringen Mengen an Zirconiumoxid in die Cu/ZnO-Matrix ermöglicht die Ausbildung von kationischen Defekten in der Katalysatorstruktur, wodurch die Kupferpartikel während des Reduktionsvorganges und der Reaktion an der Oberfläche fein verteilt und stabilisiert werden [26,27].

Die Umsetzung von Synthesegas zu Methanol kann durch folgende Gleichgewichtsreaktionen (Gl. 3.1 und Gl. 3.2) beschrieben werden [5]:



und



Beide Reaktionen sind exotherm und gehen aufgrund ihrer Stöchiometrie mit einer Volumenverringerung einher. Aus thermodynamischer Sicht bieten sich daher niedrige Temperaturen und erhöhter Druck als Reaktionsbedingungen an (vgl. Abbildung 1).

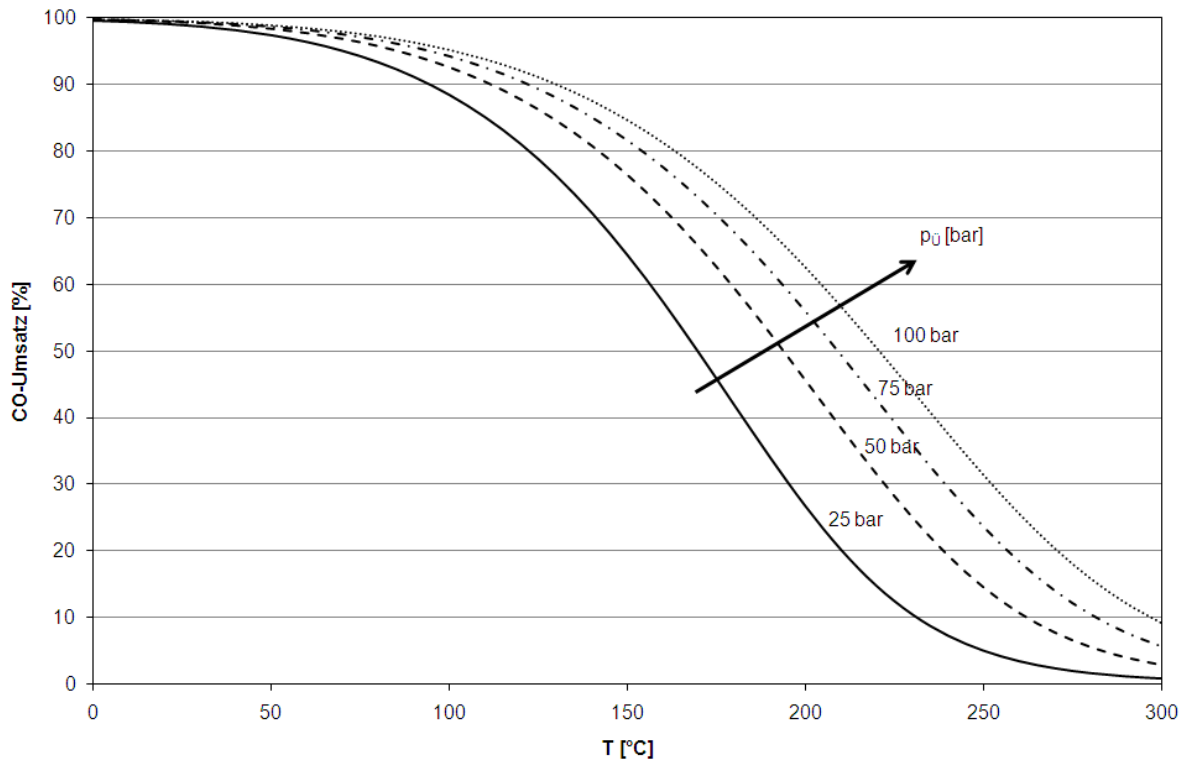


Abbildung 1: Mittels Aspen Plus[®] berechnete Gleichgewichtsumsätze für die Methanolsynthese nach Gl. 3.2 in Abhängigkeit der Temperatur und des Druckes mit 70% Inertgasverdünnung.

Obwohl zahlreiche wissenschaftliche Untersuchungen und Veröffentlichungen zur Methanolsynthese an Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren vorliegen, werden manche Aspekte nach wie vor kontrovers diskutiert. So herrscht in der Fachwelt beispielsweise immer noch Uneinigkeit darüber, welches die aktiven Zentren in der Methanolsynthese sind und inwieweit die Zinkoxid-Komponente und/oder andere Zusätze die Reaktion beeinflussen. Der genaue Reaktionsmechanismus der Methanolsynthese an Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren ist bis dato nicht sicher ermittelt. Die Diskussion, ob Kohlenmonoxid oder Kohlendioxid die Hauptkohlenstoffquelle für die Methanolsynthese ist, wurde weitestgehend zu Gunsten der CO₂-These entschieden. Grundlegende Arbeiten hierzu wurden schon früh von Rozovskii et al. sowohl in Form kinetischer Untersuchungen [28] als auch mit radioaktiv markiertem Kohlendioxid durchgeführt [29]. Neuere Arbeiten von Graaf et al. [30] und Chinchin et al. [31,32] bestätigen diese These, so dass man Kohlendioxid als wesentliche Kohlenstoffquelle für die Methanolbildung im Niederdruckverfahren als bewiesen ansieht, auch wenn der Katalysator in der Lage ist, über eine langsamere Parallelroute Methanol aus Kohlenmonoxid zu bilden [33].

Basierend auf dem aktuellen Kenntnisstand haben Skrzypek et al. [34] ein vereinfachtes Reaktionsschema für die Umsetzung von Synthesegas zu Methanol (MeOH) zusammengestellt (vgl. Abbildung 2).

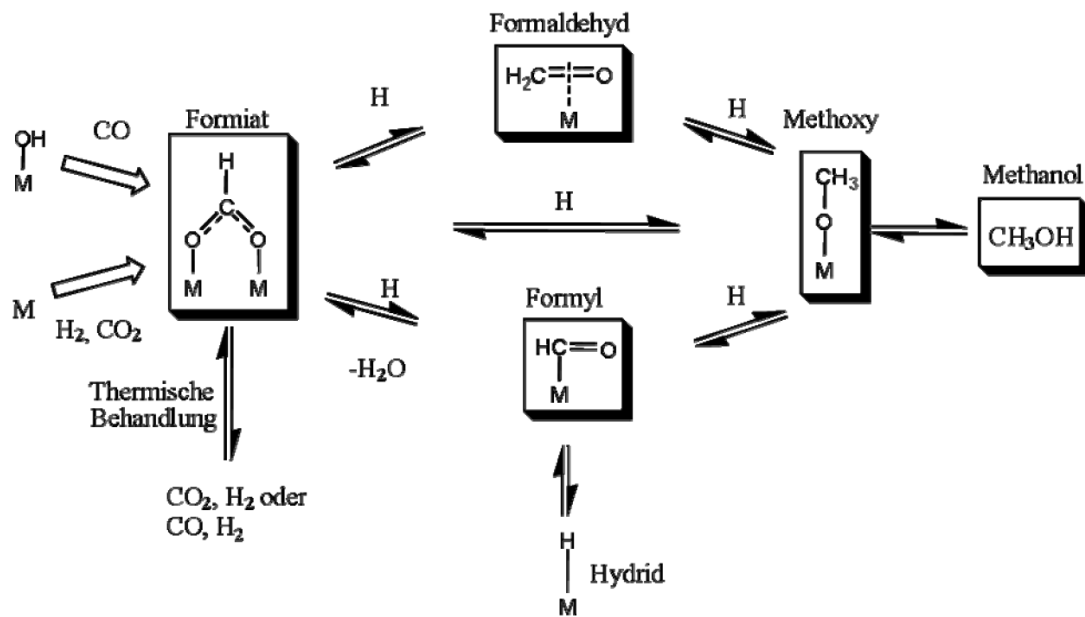


Abbildung 2: Vereinfachtes Reaktionsschema für die Methanolsynthese [34].

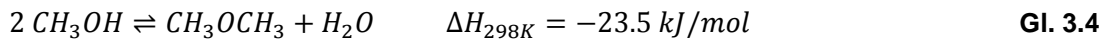
Abhängig von der Katalysatorstruktur und der Reaktionsführung werden verschiedene Reaktionspfade postuliert. Das Formiat, welches am häufigsten und auf verschiedenen Katalysatoroberflächen nachgewiesen werden konnte, ist im Vergleich zu anderen Oberflächenspezies weitgehend stabil. Die Hydrierung des Formiat-Adsorbats zur Methoxy-Spezies wird verbreitet als geschwindigkeitsbestimmender Schritt beschrieben [5,35 – 38]. Basierend auf Arbeiten von Chinchin et al. [7] und Whan et al. [39] beschreibt Gl. 3.3 einen Ansatz für die vereinfachte Globalkinetik der Methanolsynthese, ohne den Einfluss von Kohlendioxid und Wasser zu berücksichtigen.

$$r = k p_{\text{CO}}^x p_{\text{H}_2}^y \left(1 - \frac{p_{\text{MeOH}}}{K_{\text{eq}} p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2} \right) \quad \text{mit } x = 0.2 - 0.75 \text{ und } y = 0.7 - 2 \quad \text{Gl. 3.3}$$

| | | |
|-----|-----------------|---------------------------------|
| Mit | r | Reaktionsgeschwindigkeit |
| | k | Geschwindigkeitskonstante |
| | p_i | Partialdruck der Komponente i |
| | K_{eq} | Gleichgewichtskonstante |

3.1.2. Teilreaktion: Methanoldehydratisierung zu DME

Die Dehydratisierung von Methanol zu DME (s. Gl. 3.4) kann über verschiedene Reaktionsrouten an sauren Katalysatoren, wie beispielsweise γ -Al₂O₃, Zeolithen (z.B. H-ZSM 5, HY), SiO₂-Al₂O₃-Verbindungen oder Alumophosphaten erfolgen [40]. Häufig wird γ -Al₂O₃ wegen seiner hohen katalytischen Oberflächenaktivität sowie der guten chemischen und thermischen Stabilität verwendet [41]. Ein weiterer Vorteil des Aluminiumoxids ist, dass es Folgereaktionen zu Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise Olefinen, aufgrund des geringen Anteils an starken Säurezentren kaum unterstützt, wodurch es eine hohe Selektivität aufweist.



Das γ -Al₂O₃ weist eine kubisch-flächenzentrierte Struktur auf und entsteht aus den Aluminiumhydroxiden durch Erhitzen auf 400 bis 800 °C [42]. Die Umsetzung von Methanol zu DME ist in hohem Maße von der Temperatur abhängig. Idealerweise sollte sie im Bereich zwischen 260 und 350 °C liegen [43 – 45]. Eine Aktivierung des Katalysators ist in der Regel nicht erforderlich. Allerdings ist beim Einsatz zu berücksichtigen, dass γ -Al₂O₃ eine hohe Affinität zu Wasser hat, so dass unter Umständen ein vorheriges Ausheizen unter Inertgas sinnvoll ist.

Für die Methanoldehydratisierung werden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen, die häufig auf einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus basieren [46]:

Einer dieser Mechanismen postuliert, dass ein Methanolmolekül an der Katalysatoroberfläche erst adsorbiert, dann dissoziiert und mit einem weiteren adsorbierten Methanolmolekül zum DME reagiert. Dabei herrscht über die Art der Dissoziation Uneinigkeit. Während Knözinger und Kalló einen Zerfall des Methanols an Al⁺- und O⁻-Zentren in eine Methoxygruppe und Wasserstoff beschreiben [47,48], nehmen Shi und Davis an, dass diese Reaktion an Al⁺ und H⁺ stattfindet [49].

Gemäß Dabrowski et al. adsorbiert das Methanolmolekül an einem an der Oberfläche gebundenen Wasserstoffatom und dissoziiert zu Wasser und einer Methylgruppe. Es folgt die Reaktion eines nicht adsorbierten Methanolmoleküls mit der Methylgruppe zu DME [50]. Diese Reaktionsfolge wird ebenfalls von Kubelková et al. favorisiert [51].

Ein anderer Mechanismus wird von Lowenthal et al. angenommen. Hierbei adsorbieren zwei Methanolmoleküle und dissoziieren jeweils in eine Hydroxyl- und eine Methoxygruppe, aus denen DME gebildet wird [52]. Bandiera et al. beschreiben hingegen aufgrund ihrer Untersuchungen an einem Mordenit-Zeolithen eine Adsorption des Methanols an zwei unterschiedlichen Zentren, einem Lewis-Säurezentrum und einem angrenzenden, basischen Brønsted-Zentrum. Es entstehen $(\text{CH}_3\text{OH}_2)^+_{\text{ads}}$ und $(\text{CH}_3\text{O})^-_{\text{ads}}$, die zu DME und Wasser reagieren [53]. Dieser Mechanismus wurde in theoretischen Studien von Blaszkowski und van Santen aus energetischer Sicht als wahrscheinlich erachtet [54].

Ein häufig verwendeter Ansatz für eine kinetische Beschreibung der Methanoldehydratisierung zu DME wird von Bercic und Levec gegeben [55] und ist in Gl. 3.5 dargestellt:

$$r = \frac{kK_{\text{MeOH}}^2 \left(c_{\text{MeOH}}^2 - \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{DME}}}{K_{\text{eq}}} \right)}{(1 + 2(K_{\text{MeOH}}c_{\text{MeOH}})^{\frac{1}{2}} + K_{\text{H}_2\text{O}}c_{\text{H}_2\text{O}})^4} \quad \text{Gl. 3.5}$$

| | | |
|-----|-------|--|
| Mit | K_i | Adsorptionskonstante der Komponenten i |
| | c_i | Konzentration der Komponenten i |

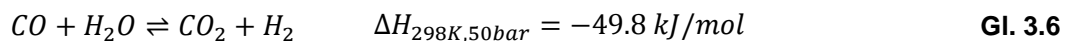
Für die in dieser Arbeit durchgeführte Modellierung (s. Kap. 6) wurde nicht der Ansatz von Bercic verwendet, da die Modellierung nicht über einen formalkinetischen Ansatz sondern auf Basis von Elementarreaktionen durchgeführt wurde. Zur Beschreibung der Methanoldehydratisierung wurden die in Tabelle 2 aufgelisteten Reaktionen verwendet, bei denen es sich um drei Adsorptions- (Nr. 1, 3 und 5), drei Desorptions- (Nr. 2, 4 und 6) und zwei chemische Reaktionen (Nr. 7 und 8) handelt. A bezeichnet hierbei ein aktives Zentrum am Dehydratisierungskatalysator.

Tabelle 2: In der Modellierung verwendetes Reaktionssystem zur Beschreibung der Methanoldehydratisierung zu DME

| Nr. | Reaktion |
|-----|--|
| 1 | $CH_3OH + A \rightarrow A_CH_3OH$ |
| 2 | $A_CH_3OH \rightarrow CH_3OH + A$ |
| 3 | $DME + A \rightarrow A_DME$ |
| 4 | $A_DME \rightarrow DME + A$ |
| 5 | $H_2O + A \rightarrow A_H_2O$ |
| 6 | $A_H_2O \rightarrow H_2O + A$ |
| 7 | $A_CH_3OH + A_CH_3OH \rightarrow A_DME + A_H_2O$ |
| 8 | $A_DME + A_H_2O \rightarrow A_CH_3OH + A_CH_3OH$ |

3.1.3. Teilreaktion: Wasser-Gas-Shift-Reaktion (WGSR)

Die WGSR ist eine wichtige Reaktion zur Konditionierung von Synthesegas, mit dem Ziel den Kohlenmonoxidanteil im Gas abzusenken und den Wasserstoffanteil zu erhöhen. Sie stellt bei Synthesen, die ein hohes H_2/CO -Verhältnis fordern (z.B. Ammoniak- und Methanolherstellung) eine feste Prozesseinheit dar. Die WGSR beschreibt die Umsetzung von Kohlenmonoxid und Wasser zu Wasserstoff und Kohlendioxid (vgl. Gl. 3.6) [5] und ist eine durch das Gleichgewicht kontrollierte Reaktion [56].



Sie ist exotherm und molzahlbeständig, weshalb sich die Durchführung im Niedertemperaturbereich anbietet. Aufgrund der Molzahlbeständigkeit hat der Druck keinen Einfluss auf die Gleichgewichtslage, so dass sie den Druckbereichen der vor- oder nachgeschalteten Prozesseinheiten flexibel angepasst werden kann.

Da die WGSR hier als Parallelreaktion im Niedertemperaturbereich stattfindet, wird in den kommenden Ausführungen lediglich die sogenannte Tieftemperatur-Shiftreaktion (low temperature shift, LTS) berücksichtigt, so dass im Folgenden WGSR mit LTS gleichzusetzen ist.

Die WGSR wird industriell in der Regel mit Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren durchgeführt, die häufig mittels einer simultanen Fällung der Metallnitratre in einer wässrigen Natriumcarbonat- oder Natriumhydroxid-Lösung hergestellt werden [57]. Der Katalysator muss vor dem Einsatz durch Reduktion mit z.B. Wasserstoff aktiviert und die Reaktion sollte nicht oberhalb von 250 °C betrieben werden. Deaktivierungsursachen des Katalysators sind im Wesentlichen thermisches Zusammensintern von Kupfer und Vergiftung z.B. durch H₂S und/oder HCl [58].

An den im Niederdruckverfahren gängigen Methanolkatalysatoren werden zwei mögliche Mechanismen für die parallel ablaufende WGSR postuliert [58], die wie folgt klassifiziert werden können [59]:

1. Assoziativer Mechanismus
2. Regenerativer oder Redox-Mechanismus

Der erste Mechanismus, wie er bei der Methanolsynthese unter industriellen Bedingungen plausibel wäre, verläuft über ein adsorbiertes Intermediat, für das häufig die Formiat-Spezies (-CHO₂) postuliert wird. Hierbei wird zunächst adsorbiertes Wasser in eine Hydroxylgruppe und Wasserstoff dissoziiert. Die gebildete Hydroxylgruppe reagiert mit adsorbiertem Kohlenmonoxid zum Formiat, welches anschließend in Wasserstoff und Kohlendioxid zerfällt. Der zweite, favorisierte Mechanismus wird durch Oberflächenredoxreaktionen beschrieben. Mit ihm konnte die WGSR erfolgreich an Modell- und Industriekatalysatoren beschrieben werden. Bei diesem Mechanismus wird Wasser vollständig in adsorbierten Sauerstoff und Wasserstoff dissoziiert, wobei Wasserstoff abgegeben wird. Der adsorbierte Sauerstoff reagiert dann mit Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid und wird ebenfalls freigesetzt [58].

Für die Beschreibung der Makro-Kinetik findet sich eine Vielzahl von Ansätzen in der Literatur, die sowohl auf einem Langmuir-Hinshelwood- als auch auf einem Eley-Rideal-Modell basieren. Smith et al. [59] haben die wesentlichen Ansätze zusammengestellt und benennen für die Tieftemperatur-Shiftreaktion folgende Beschreibungsmöglichkeiten (Gl. 3.7 – Gl. 3.11):

$$r = k \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} (1 - \beta)}{(1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2})^2} \quad \text{Gl. 3.7}$$

$$r = \frac{k p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} (1 - \beta)}{A p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{CO}_2}} \quad \text{Gl. 3.8}$$

$$r = kp_{\text{CO}}p_{\text{H}_2\text{O}}(1 - \beta) \quad \text{Gl. 3.9}$$

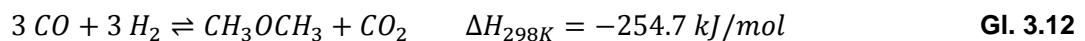
$$r = kp_{\text{CO}} \left(\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right)^{\frac{1}{2}} (1 - \beta) \quad \text{Gl. 3.10}$$

$$r = kp_{\text{CO}}^a p_{\text{H}_2\text{O}}^b p_{\text{CO}_2}^c p_{\text{H}_2}^d \quad \text{Gl. 3.11}$$

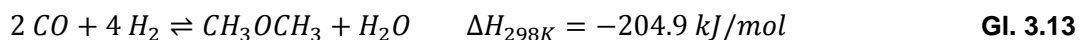
| | | |
|-----|------------|---|
| Mit | β | $\frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}} p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}}}$ |
| | A | Konstante |
| | a, b, c, d | Variablen |

3.1.4. DME-Direktsynthese

Bei der Hochdruck-Methanolsynthese fiel DME traditionell als Nebenprodukt an. Heute wird er dagegen meist gezielt katalytisch aus Methanol hergestellt [40]. Die DME-Direktsynthese aus Synthesegas erfolgt durch die Kopplung der oben bereits beschriebenen Teilreaktionen: Methanolsynthese, Methanoldehydratisierung und WGS. Dadurch ergibt sich als Gesamtreaktion Gl. 3.12:



Bei hohem Wasserstoffüberschuss und/oder einem WGS-hemmenden Methanolkatalysator ist ebenfalls eine Gesamtreaktion nach Gl. 3.13 möglich, wie sie sich für den zweistufigen Prozess ergibt.



Bei der DME-Direktsynthese handelt es sich, bedingt durch den Einfluss der Methanolsynthese, um eine molzahlunbeständige Reaktion mit exothermem Charakter. Für die Reaktionsführung bedeutet dies, dass erhöhter Druck und niedrige Temperaturen aus thermodynamischer Sicht begünstigend sind. Die Reaktionsgleichung 3.12 zeigt, dass ein

äquimolarer Einsatz von Kohlenmonoxid und Wasserstoff aus theoretischer Sicht möglich ist. Der direkte Einsatz von CO-reichem Synthesegas ($H_2/CO \leq 1$), ohne eine separate WGS-Einheit, wäre demnach möglich, was mit Blick auf Biomasse als potentielle Rohstoffquelle sehr vorteilhaft wäre. Darüber hinaus kann durch die Kopplung von Methanolsynthese und dessen Dehydratisierung die Gleichgewichtslimitierung weitgehend außer Kraft gesetzt werden, was zu höheren CO-Umsätzen führt.

Als Katalysator wird für die Direktsynthese im Regelfall ein Gemisch aus Methanol- und Dehydratisierungskatalysator verwendet. Hierbei kommen üblicherweise Cu/ZnO-Systeme und Aluminiumoxid bzw. Zeolithe zum Einsatz. Ein allgemeingültiger Mechanismus kann für die Direktsynthese nicht angegeben werden, da dieser zum einen von den eingesetzten Katalysatoren abhängig wäre und zum anderen für die einzelnen Teilreaktionen keine einheitlichen Mechanismen vorliegen. Was die Kinetik des Direktverfahrens betrifft, so findet sich in der Literatur eine überschaubare Anzahl von Arbeiten zu dieser Thematik, in denen Kopplungen formalkinetischer Ansätze der Teilreaktionen beschrieben werden. Exemplarisch werden im Folgenden zwei mögliche Ansätze vorgestellt.

Ng et al. [60] sowie Song et al. [61] beispielsweise verwenden eine Kopplung des Methanolmodells von Vanden Bussche und Froment (vgl. Gl. 3.14 und Gl. 3.15) [62] mit dem Ansatz von Bercic (siehe Gl. 3.5) [55] für die Dehydratisierung, mit der sie für variable H_2/CO -Verhältnisse und Kohlendioxid eine gute Anpassung ihrer experimentellen Daten erzielten.

$$r_{CH_3OH} = \frac{k_1 p_{H_2} p_{CO_2} \left[1 - \left(\frac{1}{K_{eq1}} \right) \left(\frac{p_{H_2O} p_{CH_3OH}}{p_{H_2}^3 p_{CO_2}} \right) \right]}{\left(1 + K_2 \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + (K_3 p_{H_2})^{\frac{1}{2}} + K_4 p_{H_2O} \right)^3} \quad \text{Gl. 3.14}$$

$$r_{RWGSR} = \frac{k_2 p_{CO_2} \left[1 - \left(\frac{1}{K_{eq2}} \right) \left(\frac{p_{H_2O} p_{CO}}{p_{CO_2} p_{H_2}} \right) \right]}{\left(1 + K_2 \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + (K_3 p_{H_2})^{\frac{1}{2}} + K_4 p_{H_2O} \right)} \quad \text{Gl. 3.15}$$

Kinetische Modellierungsansätze für die DME-Direktsynthese im Slurryreaktor von Moradi et al. [63] greifen auf den von Graaf et al. [30,64] gemachten Ansatz für die Methanolsynthese (vgl. Gl. 3.16) und den von Bercic und Levec [55] postulierten Ansatz für die Methanol-

dehydratisierung (siehe Gl. 3.5) zurück. Mit diesen Ansätzen konnten sie ihre experimentellen Ergebnisse zur DME-Direktsynthese an einem Cu-ZnO-Al₂O₃/H-ZSM 5 Katalysator im Slurryreaktor über einen weiten Bereich an Reaktionsbedingungen gut wiedergeben. Hadipour und Sohrabi [65] verwendeten dieselben Ansätze für die Modellierung ihrer experimentellen Daten an einem Cu-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃-System im Festbett-Mikroreaktor und erzielten mit den berechneten Werten eine Übereinstimmung mit den Experimenten von 90 bis 95%.

$$r_{CH_3OH} = \frac{k_1 K_{CO} \left[f_{CO} f_{H_2}^{\frac{3}{2}} - \frac{f_{CH_3OH}}{f_{H_2}^{\frac{1}{2}} K_{eq}} \right]}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) \left[f_{H_2}^{1/2} + \left(\frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \right) f_{H_2O} \right]} \quad \text{Gl. 3.16}$$

Mit f_i Fugazität der Komponenten i

3.2. Technische DME-Herstellung

Aufgrund der vielfältigen Einsatzmöglichkeiten steigt die Nachfrage an DME besonders im asiatischen Raum stetig. Die derzeitigen Produktkapazitäten für Methanol bzw. DME, welche vorzugsweise aus Kohle und Erdgas hergestellt werden, belaufen sich in Asien auf 4.2 bis 9 Mio. t/a [66,67]. Für die Herstellung von DME im technischen Maßstab sind heute verschiedene Prozessrouten denkbar, die sich grundsätzlich den folgenden Strategien zuordnen lassen [68]:

1. Zweistufiger Prozess
2. Kombinierte Methanol/DME-Herstellung
3. Direktsynthese (Einstufiger Prozess)

Nachfolgend soll auf die beiden wesentlichen Konzepte des zwei- und einstufigen Prozesses näher eingegangen werden.

3.2.1. Zweistufiger Prozess

Die industrielle Herstellung von DME findet derzeit überwiegend im zweistufigen Prozess statt. Hierbei wird zunächst Methanol synthetisiert, welches in einem separaten Reaktor zu DME dehydratisiert wird. Ein weitverbreitetes Herstellungsverfahren basiert auf dem Konzept der Lurgi GmbH, welches in Abbildung 3 schematisch dargestellt ist. Durch die Entwicklung eines MegaMethanol[®]-Konzeptes können täglich mehr als 5000 t Methanol produziert werden [69], was durch eine Kopplung mit einer Dehydratisierungseinheit (MegaDME[®]) ebenfalls zu hohen Produktionsmengen an DME (etwa 1,500,000 t/a) führt [70].

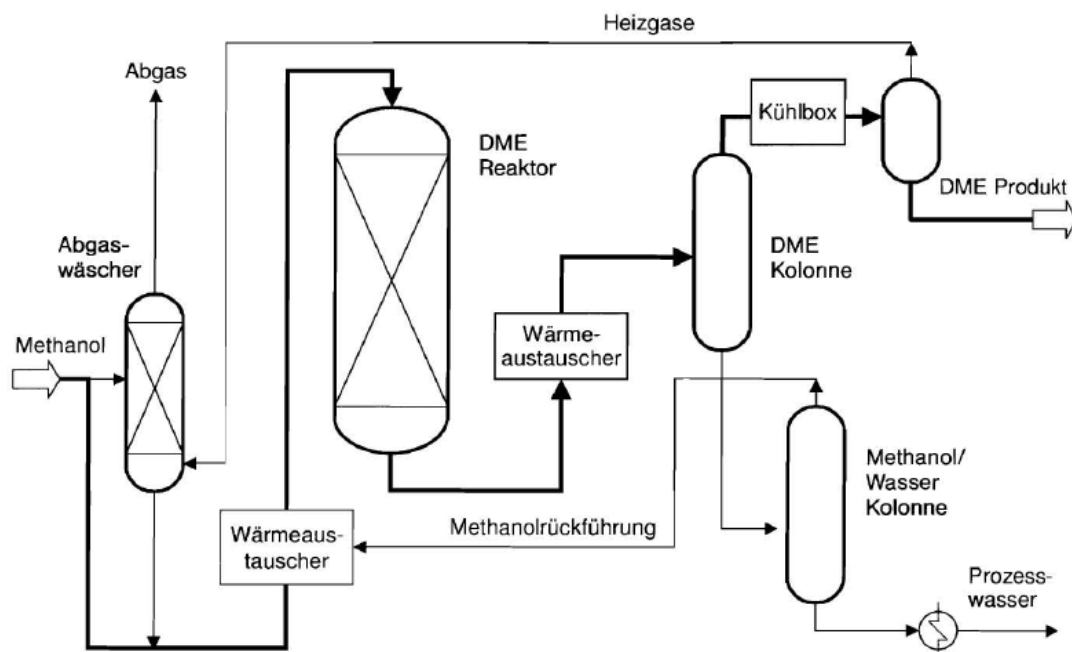


Abbildung 3: Technologisches Schema für die zweistufige Synthese von DME am Beispiel des Lurgi DME-Prozesses [68].

Vorteilhaft am zweistufigen Verfahren ist, dass die verwendeten Technologien bereits industriell etabliert sind. Darüber hinaus bietet das Verfahren ökonomische und logistische Vorzüge. Die Produktion von Methanol und DME kann demnach relativ flexibel an den Markt angepasst werden. Ferner ist eine Kopplung der Methanolsynthesestufe mit einer Erdgasförderung und eine DME-Produktion in Verbrauchernähe umsetzbar [69,70].

3.2.2. Einstufiger Prozess

Der einstufige Prozess ist großtechnisch noch nicht verbreitet. Es existieren jedoch Pilotanlagen. Seit 1989 arbeiten die JFE Holdings in Japan an einer DME-Prozessentwicklung. Seit 2006 existiert eine Demonstrationsanlage mit einer Kapazität von 100 t/d, wobei eigens entwickelte Katalysatoren in Slurry-Reaktoren zum Einsatz kommen. Neben der Verwendung von Kohle als Ausgangsstoff für die DME-Synthese untersucht JFE seit 2007 in Kooperation mit US Firmen ebenfalls das Konzept aus Biomasse DME herzustellen [71].

Des Weiteren ist die Korea Gas Corporation (KOGAS) seit 2000 bemüht, Katalysatoren und Prozesstechnologien für die DME-Direktsynthese im Festbettreaktor zu kommerzialisieren. In 2003 wurde eine Pilotanlage mit 50 kg/d fertiggestellt, eine Demonstrationsanlage über 10 t/d, deren Fertigstellung für 2010 geplant ist, befindet sich noch im Bau und soll die Grundlage für eine 3000 t/d-Anlage bilden [72].

In Europa ist Haldor Topsøe A/S einer der führenden Technologieanbieter hinsichtlich der DME-Synthese. Seit über 20 Jahren betreibt das Unternehmen Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der DME-Synthese [73] und entwickelt sowohl reine Dehydratisierungskatalysatoren für den Methanol-zu-DME-Prozess als auch Kombikatalysatoren für die Umsetzung von Synthesegas zu einem Methanol/DME-Gemisch im Festbettreaktor [74 – 77]. Darüber hinaus bearbeitet Haldor Topsøe gemeinsam mit Partnern (Chemrec, Delphi, ETC, PREEM, Total und Volvo) ein Projekt, dass sich mit der Herstellung von BioDME (DME ausschließlich aus nachwachsenden Rohstoffen) befasst. Inhalt dieses Projektes ist die DME-Herstellung aus dem bei der Papierproduktion anfallenden Nebenprodukt „black liquor“ und dessen Aufbereitung für den Einsatz als Treibstoff [78]. Die Eröffnung der ersten Produktionsanlage von BioDME findet am 9. September 2010 in Pitea/Schweden statt [79].

3.3. Anwendungen

Zukünftig wird für DME ein großes Potential als Kraftstoff und Energieträger prognostiziert [68]. Dieser Anwendungsbereich wird durch die Verwendung als Treibgas in Spraydosen oder Kühlmittel anstelle der umweltschädlichen Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) ergänzt [80]. Neben diesen direkten Einsatzmöglichkeiten stellt DME einen interessanten Basisstoff für die Herstellung weiterer Chemikalien wie z.B. Dimethylsulfat dar, das seinerseits als Methylierungsmittel, Lösemittel und Elektrolyt in Batterien eingesetzt wird [81]. Im Folgenden soll auf die Anwendungsgebiete näher eingegangen werden:

Kraftstoff / Energieträger

DME als Dieselmotorsatz bzw. Dieselmotorkraftstoff weckt weltweit mehr und mehr Interesse [82]. Im Bereich der Automobilkraftstoffe wird er als aussichtsreiche Alternative gehandelt, da DME im Vergleich zu erdölstammigem Diesel sowohl hinsichtlich des Schadstoffausstoßes als auch der Verbrennungseffizienz Vorteile aufweist. Generell zeigt DME als Treibstoff nur niedrige Abgasemissionen und stößt keinen gesundheitsgefährdenden Feinstaub sowie geringere Mengen der stark umweltschädlichen Verbindungen CO_2 , NO_x und SO_x aus [83,84]. Schon die Beimischung von DME zu herkömmlichen Dieselmotortreibstoffen reduziert den Rußausstoß deutlich [82]. DME selbst zeigt nur geringes Erderwärmungspotential und weist eine geringe Halbwertszeit in der Troposphäre auf [85]. Automobilhersteller wie Nissan und allen voran Volvo haben bereits Dieselmotoren für den Betrieb mit reinem DME erfolgreich modifiziert. In Asien gibt es bereits die ersten Flottenversuche von Bussen und Lkw mit DME als Treibstoff [86]. In Tabelle 3 ist DME hinsichtlich kraftstoffrelevanter Eigenschaften anderen Stoffen gegenüber gestellt.

Die hohe Cetanzahl zeigt die hohe Zündwilligkeit des DME an [87]. Die niedrige Siedetemperatur begünstigt ferner eine schnelle Vermischung des DME mit Luft in der Zündkammer, wodurch eine effizientere Zündung erreicht wird [82,88]. Des Weiteren zeigen mit DME betriebene Motoren weniger Motorengeräusch, da ein leises Niederdruckeinspritzsystem ausreichend ist [89]. Die niedrige Siedetemperatur des DME birgt jedoch auch Nachteile. Um den Treibstoff in flüssiger Form vorliegen zu haben, sind im Tank Drücke zwischen 5 und 30 bar notwendig. Auch aus sicherheitstechnischen Aspekten erfordert DME die gleichen Handhabungsmaßnahmen wie das bereits in der Automobilindustrie verwendete Flüssiggas (im Wesentlichen Mischung aus Propan und Butan), da es mit Luft ab etwa 3.4 Vol.% explosionsfähige Mischungen bildet [89]. Daneben beträgt die volumetrische

Energiedichte des DME nur ca. 50% von Dieselkraftstoff, was ein höheres Einspritzvolumen (ca. 1.8-fach) sowie eine längere Einspritzdauer zur Folge hat. Die Reichweite von DME- gegenüber Dieselfahrzeugen wird dadurch limitiert [66].

Tabelle 3: Vergleich ausgewählter Otto- und Dieselkraftstoffe [66]

| Eigenschaften | Ottokraftstoffe | | | Dieselkraftstoffe | |
|---|-----------------|-----------|----------|-------------------|-------------|
| | Benzin | Propan | Methanol | Diesel | DME |
| Chem. Formel | C_8H_{18} | C_3H_8 | CH_3OH | $C_nH_{1.8n}$ | CH_3OCH_3 |
| M [g/mol] | ca. 114 | 44 | 32 | 190 – 220 | 46 |
| Siedepunkt [°C] | 70 – 210 | -42.1 | 64.5 | 180 – 360 | -24.9 |
| Dichte bei 15 °C [kg/dm³] | 0.73 | 0.501 | 0.792 | 0.8 – 0.84 | 0.668 |
| Dampfdruck bei 20 °C [MPa] | 0.05 – 0.09 | 0.84 | 1.29 | < 0.001 | 0.51 |
| Kin. Viskosität [cSt] | k.A. | k.A. | k.A. | 3 | < 0.2 |
| Grav. Heizwert [MJ/kg] | 43.9 | 46.4 | 19.9 | 42.5 | 28.4 |
| Vol. Heizwert [MJ/dm³] | 32 | 23.3 | 15.8 | 34.9 | 19 |
| Cetanzahl | k.A. | 5 | ca. 5 | 40 – 55 | 55 – 60 |
| Oktanzahl | ca. 91 – 98 | 103 – 111 | 120 | k.A. | k.A. |
| Zündtemperatur [°C] | 300 – 400 | 470 | 470 | 250 | 235 |
| Zündgrenze in Luft [Vol.%] | 0.6 – 8 | 2.1 – 9.4 | 5.5 – 44 | 0.6 – 6.5 | 3.4 – 17 |

Neben dem direkten Kraftstoffeinsatz kann DME auch als Ausgangsstoff für die Herstellung von Benzin verwendet werden. Die Herstellung basiert hier im Wesentlichen auf dem MTG-Prozess von ExxonMobil, bei dem es eine Zwischenstufe darstellt. Beim MTG-Prozess wird zunächst Methanol synthetisiert und in einer zweiten Stufe an sauren Katalysatoren (Zeolithe vom Typ ZSM 5) zu Kohlenwasserstoffen dehydratisiert. Durch die Fokussierung auf DME könnte dieser Prozess besonders in der ersten Stufe verbessert werden [90]. Indem DME einstufig über das Zwischenprodukt Methanol direkt aus Synthesegas hergestellt würde, ergäbe sich eine effizientere Umsetzung des Synthesegases (vgl. Kap. 3.1.4). Im Anschluss daran erfolgt dann die Umsetzung von DME anstelle von Methanol zu Benzin (DME-to-Gasoline, DTG-Prozess). Da DME eine Zwischenstufe im MTG-Prozess darstellt, kann mit einer gleichbleibenden Produktverteilung gerechnet werden [89 – 93].

Des Weiteren kann DME als Flüssiggasersatz bzw. -zusatz für die häusliche Energieversorgung zum Heizen oder Beleuchten [82,94] und zur Energieerzeugung in Turbinen herangezogen werden [95].

Basisstoff für die Herstellung von Chemikalien

Neben dem Einsatz im Bereich Treibstoff, Treibstoffherstellung und Energieträger kann DME als Ausgangsstoff für die Chemikalienherstellung dienen. Großtechnisch sind zwei Synthesen von besonderem Interesse. Zum einen die oben bereits genannte Umsetzung mit Schwefeltrioxid zu Dimethylsulfat, wozu bereits ein großer Anteil des DME herangezogen wird. Daneben gewinnt DME für die Herstellung von Ethylen und Propylen immer mehr an Bedeutung [96 – 98]. Technisch erfolgt deren Herstellung beispielsweise über den MTO-Prozess [99]. Ähnlich wie beim MTG-Prozess stellt DME hier ein Intermediat dar, weswegen es aus den oben bereits benannten Gründen auch hier denkbar wäre, DME als Ausgangsstoff für die Herstellung von Olefinen zu verwenden.

Reinstoff

Hochreiner DME wird als Treibgas in Spraydosen verwendet, um die umweltschädlichen FCKW zu ersetzen [80,100]. Daneben kann es als Kältemittel in Kühlschränken eingesetzt werden [101,102].

4. Experimentelles und Versuchsdurchführung

4.1. Chemikalien und verwendete Analytik

Für die Herstellung der Katalysatoren und die Durchführung der DME-Synthese wurden folgende Chemikalien verwendet.

Tabelle 4: Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien

| Stoff | Chem. Formel | Reinheit | Firma |
|---|---|----------------------------------|---------------|
| Aluminiumnitrat Nonahydrat | $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | > 98% | Fluka |
| α -Aluminiumoxid | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | 99.9% | Alfa Aesar |
| γ -Aluminiumoxid, catalyst support | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ | k.A. | Alfa Aesar |
| Chrom(III)nitrat Nonahydrat | $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | 99% | Sigma-Aldrich |
| Kupfer(II)nitrat Trihydrat | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 99.5% | Merck |
| Mangan(II)nitrat Hydrat | $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 99.98% | Alfa Aesar |
| Methanol | CH_3OH | > 99.5% | Fluka |
| Natriumcarbonat, wasserfrei | Na_2CO_3 | > 99.9% | Merck |
| Siliziumdioxid | SiO_2 | 99.8% | Sigma-Aldrich |
| Zink(II)nitrat Hexahydrat | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | > 99% | Sigma-Aldrich |
| Zirconium(IV)oxynitrat Hydrat | $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | 99% | Sigma-Aldrich |
| Argon | Ar | 6.0 | Basi |
| Argon/Ammoniak | Ar/ NH_3 (50 ppm NH_3) | 5.0 Ar, 3.8 NH_3 | Air Liquide |
| Argon/Chlorwasserstoff | Ar/ HCl (50 ppm HCl) | 5.0 Ar, 2.8 HCl | Air Liquide |
| Argon/Kohlendioxid | Ar/ CO_2 (35% CO_2) | 6.0 Ar, 4.8 CO_2 | Air Liquide |
| Argon/Kohlendioxid | Ar/ CO_2 (50% CO_2) | 6.0 Ar, 4.8 CO_2 | Air Liquide |
| Argon/Schwefelwasserstoff | Ar/ H_2S (50 ppm H_2S) | 5.0 Ar, 1.8 H_2S | Air Liquide |
| Argon/Wasserstoff | Ar/ H_2 (10% H_2) | 5.0 Ar, 5.0 H_2 | Messer |
| Dimethylether | CH_3OCH_3 | 3.0 | Basi |
| Kohlenmonoxid | CO | 3.0 | Basi |
| Stickstoff | N_2 | 5.5 | Basi |
| Wasserstoff | H_2 | 6.0 | Basi |

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit zur Charakterisierung der Katalysatoren und des Produktgemisches der DME-Synthese verwendeten analytischen Methoden aufgeführt:

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Katalysatoren erfolgte zum einen mit Hilfe der **Röntgenfluoreszenzanalyse** (RFA). Die RFA wurde mit dem Gerät S4 Pioneer der Fa. Bruker AXS GmbH durchgeführt, mit dem die Elementkonzentration von verschiedenen Probenmaterialien (Mineralien, Metalle, Kohlenwasserstoffe, etc.) im ppm- bis Prozent-Bereich bestimmt werden kann. Zur Detektion wurde ein Flußproportionalzähler und ein Szintillationszähler verwendet, während als Röntgenquelle eine AG Rh 66 Röhre (Rhodium-Anode) mit einer Beschleunigungsspannung von 20 bis 60 kV bei einem Strom von 5 bis 150 mA diente. Die Datenerfassung und Auswertung erfolgte mit Hilfe der Auswertesoftware SPECTRA^{plus}. Die Zusammensetzungen wurden in Gew.% angegeben. Zum anderen wurden die Zusammensetzung und die Oberflächenbeschaffenheit mittels **Rasterelektronenmikroskopie gekoppelt mit der Energiedispersiven Röntgenspektroskopie** (REM-EDX) ermittelt. Die REM-EDX-Messungen wurden mit einem FE-SEM DSM 982 Gemini Rasterelektronenmikroskop der Fa. Zeiss AG durchgeführt, welches mit einem INCA PentaFET-x3 mit Si(Li)-Detektor (zugehörige Softwareversion V 4.08) der Fa. Oxford Instruments PLC gekoppelt wurde. Als Detektoren kamen für das Rasterelektronenmikroskop im Wesentlichen ein hochempfindlicher „4-quadrant solid state backscattered electrons“ Detektor zum Einsatz.

Die Bestimmung der **spezifischen Gesamtoberfläche** (BET) erfolgte im Regelfall über eine 6-Punkt-BET-Messung mit N₂ ($p/p_0 = 0.12 - 0.3$). Für die Dehydratisierungskatalysatoren wurde die Bestimmung der BET-Oberfläche in den p/p_0 -Bereich von 0.01 bis 0.15 verschoben. Für diese Katalysatoren wurden ebenfalls die **Porenradienverteilung** (PRV) über die Aufnahme von Adsorptions-Desorptions-Isothermen mit Stickstoff ermittelt. Alle Messungen wurden am Gerät Nova 2200 der Fa. Quantachrome GmbH & Co. KG durchgeführt. Vor jeder Messung wurden die Proben unter Vakuum bei 200 °C über Nacht getrocknet. Die Messungen wurden bei 77 K durchgeführt. Für die Auswertung stand die Software NovaWin (Version 10.0) der Fa. Quantachrome GmbH & Co. KG zur Verfügung.

Des Weiteren wurde die **Röntgenpulverdiffraktometrie** (XRD) zur Charakterisierung der Katalysatoren herangezogen. Die Messungen wurden mit einem X'PERT-PRO Diffraktometer der Fa. PANalytical GmbH bestimmt. Als Strahlungsquelle dient Cu-K α ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$, Generatoreinstellung: 40 mA, 45 kV). Für die Auswertung der Diffraktogramme wird das zugehörige Programm X-Pert HighScore (Version 2.2.5) benutzt.

Die Bestimmung der **aktiven Kupferoberfläche mittels N₂O-Chemisorption** erfolgte an einem Gerät TPD/R/O 1100 der Fa. Thermo Fisher Scientific Inc. Hierzu wurden jeweils

ca. 200 mg einer Probe in die Probenzelle bestehend aus einem Quarzglasreaktor gefüllt und mit Fritten aus Quarzglaswolle fixiert. In der Probenvorbereitung wird die Probe unter Heliumatmosphäre auf 210 °C (Heizrate: 20 °C/min) aufgeheizt. Danach wurde bei dieser Temperatur der Gasfluss auf reinen Wasserstoff (Fluss: 20 ml/min) umgestellt und über 20 min gehalten. Diese Vorbehandlung diente der Reduktion des auf dem Katalysator befindlichen Kupferoxids. Die Temperatur von 210 °C wurde gewählt, um nennenswerte Sintereffekte zu vermeiden und lediglich das Kupferoxid zu reduzieren. Im Anschluss daran erfolgte über eine Titration mit N₂O die selektive Bestimmung des reduzierten Kupferoxids. Hierzu wurde das System erneut über 30 min mit Helium (Fluss: 20 ml/min) gespült, bevor es unter Helium auf 30 °C abgekühlt wurde. Für die folgende Puls-Chemisorption wurde weiterhin Helium als Trägergas verwendet. Über eine Schleife (Volumen: 0.345 ml) wurde nun das N₂O gepulst. Die durch die Reaktion des Kupfers mit N₂O entstehende Menge an Stickstoff wurde mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) bestimmt. Hierzu war es notwendig zuvor jegliches N₂O in einer Kühlfalle aufzufangen. Das Pulsen wurde solange wiederholt, bis nur noch eine geringe und konstante Stickstoffmenge detektiert wurde, die in der Auswertung von den vorherigen Peaks jeweils zu subtrahieren war.

Über die **Temperaturprogrammierte NH₃-Desorption (NH₃-TPD)** wurde die Bestimmung der Säurestärke der einzelnen Dehydratisierungskomponenten vorgenommen. Die Messungen wurden mit einem TPD/R/O 1100 der Fa. Thermo Fisher Scientific Inc. durchgeführt. Hierzu wurde eine Probe von ca. 200 mg in einen Quarzglasreaktor gefüllt und mit Quarzglasfritten fixiert. Die Probenvorbereitung umfasste das Aufheizen unter Heliumatmosphäre auf 550 °C (Heizrate: 10 °C/min). Im Anschluss daran wurde das System auf 60 °C abgekühlt und die Probe über 60 min mit NH₃ gesättigt. Es folgte das Spülen des Systems über 90 min mit Helium. Danach wurde die TPD gestartet, indem die Probe unter Heliumatmosphäre mit 10 °C/min auf 600 °C aufgeheizt wurde. Die Aufnahme des TPD-Profiles erfolgte mit Hilfe eines WLD.

Die Bestimmung des Reaktionsproduktes bei der DME-Direktsynthese erfolgte mittels **Gaschromatographie** (GC). Hierzu wurde ein Gaschromatograph 6890 GC der Fa. Agilent Technologies Inc. verwendet. Die Trennung der Komponenten erfolgte über die Kopplung zweier Säulen (RT[®]-U-Bond (l ~ 30 m, d_{in} = 0.32 mm) und RT-MSieve 5A ((l ~ 30 m, d_{in} = 0.32 mm) der Fa. Restek GmbH) und die Detektion der einzelnen Komponenten über eine Kombination aus WLD und FID (Flammenionisationsdetektor). Um eine stets einheitliche Injektion der Gasproben zu gewährleisten, wurde ein Loop – Filling – Manager der Fa. Teuner-Analysetechnik GmbH verwendet. Die verwendete Messmethode und ein exemplarisches Chromatogramm sind im Anhang (A1) aufgeführt.

4.2. Katalysatoren für die DME-Direktsynthese

Um die DME-Direktsynthese durchführen zu können, wird, wie in Kap. 3.1.4 beschrieben, ein Katalysator benötigt, der bifunktionale Eigenschaften aufweist und sowohl die Methanolsynthese – ohne die WGSR zu hemmen – als auch die Dehydratisierung zu DME katalysiert. Die gewünschten Eigenschaften können, wie in dieser Arbeit geschehen, durch eine mechanische Mischung eines Methanol- mit einem Dehydratisierungskatalysator erreicht werden. In dieser Arbeit wurden sowohl kommerziell verfügbare Katalysatoren als auch synthetisierte Systeme verwendet. Eine Übersicht der verwendeten Katalysatoren bzw. deren Vorstufe zeigt Tabelle 5. Im Folgenden wird sowohl die Katalysatorvorstufe als auch der aktive Katalysator mit dem Begriff Katalysator bezeichnet, d.h. es wird nicht explizit zwischen der oxidischen Vorstufe und dem aktiven Katalysator unterschieden.

Tabelle 5: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren

| Katalysator | Bezeichnung | Funktion | Anmerkung |
|--|--|------------------------------|-------------|
| T-4611 | T-4611 | Methanolkatalysator | Kommerziell |
| MEGAMAX 700 | MEGAMAX 700 | Methanolkatalysator | Kommerziell |
| CuO/ZnO/Al₂O₃ | M1 | Methanolkatalysator | Hergestellt |
| CuO/ZnO/α-Al₂O₃ | M2 | Methanolkatalysator | Hergestellt |
| CuO/ZnO/γ-Al₂O₃ | M3 | Methanolkatalysator | Hergestellt |
| CuO/ZnO/SiO₂ | M4 | Methanolkatalysator | Hergestellt |
| CuO/ZnO/MnO₂ | M5 | Methanolkatalysator | Hergestellt |
| CuO/ZnO/Cr₂O₃ | M6 | Methanolkatalysator | Hergestellt |
| CuO/ZnO/ZrO₂ | M7 | Methanolkatalysator | Hergestellt |
| CuO/ZnO/ZrO₂+Zeolith | M8 | Methanolkatalysator | Hergestellt |
| CuO/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ | M9 | Methanolkatalysator | Hergestellt |
| BV 123456 | BV 123456 | Shift-Katalysator | Kommerziell |
| Catalyst Support | γ -Al ₂ O ₃ | Dehydratisierungskatalysator | Kommerziell |
| Zeolith | H-MFI 90 | Dehydratisierungskatalysator | Kommerziell |
| Zeolith | H-MFI 400 | Dehydratisierungskatalysator | Kommerziell |
| Zeolith | H-MOR 90 | Dehydratisierungskatalysator | Kommerziell |

Die Herstellung der Methanolkatalysatoren erfolgte über eine simultane Fällung der jeweiligen in Wasser gelösten Metallnitratre mit Natriumcarbonat- und ggf. Natriumhydroxid-Lösung in einer wässrigen Vorlage. Hierbei wurden Fällungstemperatur, Fällungsdauer und der pH-Wert auf das jeweilige System angepasst. Im Folgenden werden die Katalysatoren einzeln mit den Ergebnissen der Charakterisierung und ggf. den Synthesebedingungen aufgeführt. Die Röntgen-Diffraktogramme der Katalysatoren in Oxidform sind im Anhang (A2) aufgeführt.

4.2.1. Kommerziell verfügbare CuO/ZnO-Katalysatoren

T-4611 (Fa. Süd-Chemie AG)

Der Katalysator T-4611 ist als Methanolkatalysator deklariert und wurde gemäß dem Sicherheitsdatenblatt des Herstellers (Stand 01.07.2003) in seiner chemischen Zusammensetzung, wie folgt, charakterisiert: Ein Gemisch aus Kupferoxid (ø 64%), Zinkoxid (ø 24%) und Aluminiumoxid (ø 12%). Diese Zusammensetzung konnte durch RFA- und EDX-Messungen bestätigt werden. Die BET-Oberfläche bei einer Kornfraktion von 355 bis 500 µm betrug 65 m²/g. Mittels XRD-Messungen konnten Tenorit (Ref.code: 01-080-0076), Malachit (Ref.code: 00-001-0959), Zinkoxid (Ref.code: 00-003-0888), Natriumnitrat (Ref.code: 00-036-1474) und Kohlenstoff (Ref.code: 01-075-0444) nachgewiesen werden.

MEGAMAX 700 (Fa. Süd-Chemie AG)

MEGAMAX 700 ist ein Methanolkatalysator aus dem aktuellen Produktportfolio der Süd-Chemie AG [103]. Laut Sicherheitsdatenblatt des Herstellers (Stand 31.01.2006) setzt sich der Katalysator aus Kupferoxid (ø 62%), Zinkoxid (ø 28%) und Aluminiumoxid (ø 10%) zusammen, was durch RFA- und EDX-Messungen bestätigt wurde. Die BET-Oberfläche betrug 96 m²/g (Kornfraktion: 355 – 500 µm). XRD-Messungen zeigten folgende Phasen: Tenorit (Ref.code: 01-080-0076), Malachit (Ref.code: 00-001-0959), Zinkoxid (Ref.code: 00-003-0888), Natriumnitrat (Ref.code: 00-036-1474) und Kohlenstoff (Ref.code: 01-075-0444).

BV 123456 (Fa. BASF SE)

Beim BV 123456 handelt es sich um ein Muster eines Niedertemperatur-Shift-Katalysators auf Basis von CuO/ZnO/Al₂O₃. Mittels RFA-Messungen wurde folgende Zusammensetzung ermittelt: 43% CuO, 44% ZnO und 13% Al₂O₃. Die BET-Oberfläche betrug 70 m²/g. Mittels XRD-Messungen konnten die folgenden Phasen identifiziert werden: Tenorit (Ref.code: 01-080-0076), Zinkoxid (Ref.code: 00-003-0888), Aurichalzit (01-082-1253) und Kohlenstoff (Ref.code: 01-075-0444).

4.2.2. Kommerziell verfügbare Dehydratisierungskatalysatoren

Die für die Dehydratisierungskatalysatoren aufgenommenen Adsorptions-Desorptions-Isothermen sind im Anhang (A3) aufgeführt. Für die einzelnen Katalysatoren lieferten XRD-Untersuchungen und die Isothermen folgende Ergebnisse:

 γ -Al₂O₃

Das γ -Al₂O₃ wurde von der Fa. Alfa Aesar GmbH & Co KG unter der Bezeichnung „Catalyst Support, high surface area“ bezogen. Die XRD-Messung zeigte Aluminiumoxid (Ref.code 01-077-0396) als Hauptbestandteil an. Die BET-Oberfläche ergab sich zu 209 m²/g und das kumulative Porenvolumen zu 0.57 cm³/g. Die Porenradienverteilung zeigte, dass der Katalysator im Wesentlichen Mesoporen (2 nm < d < 50 nm) aufweist.

H-MFI 90

Der H-MFI 90 wurde als Muster von der Fa. Süd-Chemie AG zur Verfügung gestellt. Über die XRD-Messung wurde die Probe als Zeolith ZSM 5 (Ref.code: 01-089-1421) identifiziert. Die BET-Oberfläche betrug 381 m²/g und das kumulative Porenvolumen 0.54 cm³/g. Die Porenradienverteilung zeigte, dass der Katalysator vornehmlich Mikroporen (d < 2 nm) aufweist. Die Mikroporen nehmen von der BET-Oberfläche 131 m²/g ein und machen vom Gesamtporenvolumen 0.057 cm³/g aus.

H-MFI 400

Der H-MFI 400 wurde auch von der Fa. Süd-Chemie AG zur Verfügung gestellt. Hierbei handelt es sich ebenfalls um einen Zeolith ZSM 5 (XRD Ref.code: 01-089-1421). Die BET-Oberfläche umfasste 322 m²/g, das kumulative Porenvolumen betrug 0.34 cm³/g. Gemäß der Porenradienverteilung weist der Katalysator hauptsächlich Mikroporen (d < 2 nm) auf. Die Mikroporen umfassen ein Volumen von ca. 0.064 cm³/g und eine Oberfläche von 149 m²/g.

H-MOR 90

Der H-MOR 90 (Fa. Süd-Chemie AG) konnte als Mordenit mittels XRD-Messung identifiziert werden (Ref.code: 01-078-1766). Die BET-Oberfläche betrug 376 m²/g und das kumulative Porenvolumen 0.32 cm³/g. Gemäß der Porenradienverteilung zeigt der Katalysator im Wesentlichen Mikroporen (d < 2 nm), von denen 0.071 cm³/g vom Gesamtporenvolumen und 201 m²/g von der BET-Oberfläche eingenommen werden.

4.2.3. CuO/ZnO- Katalysatoren mit verschiedenen Stabilisatoren

Die folgenden Katalysatoren wurden synthetisiert und weisen hinsichtlich Kupfer- und Zinkoxid ähnliche Zusammensetzungen auf wie der in Kap. 4.2.1 beschriebene Methanolkatalysator T-4611. Sie unterscheiden sich im Wesentlichen in der Modifikation des Aluminiumoxidanteils bzw. durch dessen Substitution mit Siliciumdioxid.

Katalysator M1: CuO/ZnO/Al₂O₃

Das Katalysatorsystem M1 soll als Referenz für die nachfolgenden Systeme dienen. Die Herstellung erfolgte über eine simultane Fällung der Metallnitratre (Kupfer-, Zink- und Aluminiumnitrat) in wässriger Lösung mit Natriumcarbonatlösung. Die Einwaagen der einzelnen Komponenten sowie die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die Metallnitratre wurden in 250 ml vollentsalztem (VE) Wasser gelöst und auf 60 °C erhitzt. Die Natriumcarbonatlösung (1.28 M) wurde ebenfalls auf Reaktionstemperatur gebracht. Die eingesetzte Menge an Natriumcarbonatlösung richtete sich nach dem Bedarf, der nötig war,

um den pH-Wert während der Synthese möglichst konstant im neutralen Bereich zu halten. Die Fällungsdauer betrug 30 min. Mit Beginn der Fällung färbte sich das Reaktionsgemisch hellblau bzw. türkis. Nach der Fällung wurde das Reaktionsgemisch eine Stunde bei Reaktionstemperatur gerührt. Im Anschluss daran wurde der Niederschlag mit VE-Wasser gewaschen und über Nacht bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet. Das getrocknete Fällungsprodukt wurde über 4 h unter Luft bei 300 °C kalziniert (Temperaturrampe: 200 °C/h). Die Ausbeute an kalziniertem Katalysator betrug 15.1 g (99%).

Tabelle 6: Einwaage und Reaktionsbedingungen für das Katalysatorsystem M1

| Komponenten | Einwaage | Reaktionsbedingungen | |
|--|-------------|---|----------------------------|
| Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O | 24.3 g | Vorlage | 200 ml VE-H ₂ O |
| Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 10.2 g | Temperatur | 60 °C |
| Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 16.6 g | pH-Wert _{Fällung} | 6.3 – 7.3 |
| → in 250 ml VE-H ₂ O lösen | | Fällungsdauer | 30 min |
| Na ₂ CO ₃ (1.28 M) | nach Bedarf | | |
| Bemerkung: | | Fällungsprodukt: hellblau/türkis, nach Fällung 1 h Rühren bei 60 °C | |

Die Charakterisierung des Katalysators M1 erfolgte durch RFA-, EDX- (vgl. Tabelle 7), BET- und XRD-Messungen. Es wurde eine BET-Oberfläche von 34 m²/g gemessen. XRD-Messungen zeigten folgende Phasen: Tenorit (Ref.code: 01-080-0076), Zinkoxid (Ref.code: 00-003-0888) und Natriumnitrat (Ref.code: 00-036-1474).

Tabelle 7: Ergebnisse der RFA- und EDX-Analyse zur Bestimmung der Zusammensetzung des Katalysatorsystems M1; Angaben in Gew.% und normiert, d.h. Na und C wurden vernachlässigt

| Methode | Korngröße | CuO | ZnO | Al ₂ O ₃ |
|---------|--------------|------|------|--------------------------------|
| RFA | 80 – 160 µm | 62.5 | 21.8 | 15.7 |
| RFA | 355 – 500 µm | 62.1 | 22.2 | 15.7 |
| EDX | 80 – 160 µm | 63.2 | 22.0 | 14.7 |
| EDX | 355 – 500 µm | 62.6 | 22.7 | 14.7 |

Katalysator M2: CuO/ZnO/ α -Al₂O₃

Das Katalysatorsystem M2 wurde über eine simultane Fällung der Metallnitratre (Kupfer- und Zinknitrat) in einer wässrigen α -Al₂O₃-Suspension mit Natriumcarbonatlösung hergestellt. Die Einwaagen der einzelnen Komponenten sowie die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 8 aufgelistet. Die Fällung wurde wie bei dem Katalysator M1 durchgeführt, wobei die Fällungsdauer 20 min betrug. Die Aufarbeitung wurde analog zu der von Katalysator M1 durchgeführt. Die Ausbeute an kalziniertem Katalysator betrug 12.0 g (98%).

Tabelle 8: Einwaage und Reaktionsbedingungen für das Katalysatorsystem M2

| Komponenten | Einwaage | Reaktionsbedingungen | |
|--|---|----------------------------|---|
| Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O | 24.4 g | Vorlage | 200 ml VE-H ₂ O mit α -Al ₂ O ₃ |
| Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 10.9 g | Temperatur | 60 °C |
| → in 250 ml VE-H ₂ O lösen | | pH-Wert _{Fällung} | 6.5 – 6.8 |
| α -Al ₂ O ₃ | 1.2 g | Fällungsdauer | 20 min |
| Na ₂ CO ₃ (1.28 M) | nach Bedarf | | |
| Bemerkung: | Fällungsprodukt: hellblau/türkis, nach Fällung 1 h Rühren bei 60 °C | | |

Die Ergebnisse der Charakterisierung des Katalysators M2 sind nachfolgend aufgeführt (vgl. Tabelle 9). Die BET-Oberfläche betrug 65 m²/g. XRD-Messungen zeigten folgende Phasen: Tenorit (Ref.code: 01-080-0076), Zinkoxid (Ref.code: 00-003-0888) und Korund (Ref.code: 01-071-1123).

Tabelle 9: Ergebnisse der RFA- und EDX-Analyse zur Katalysatorzusammensetzung für System M2; Angaben in Gew.% und normiert, d.h. Na und C wurden vernachlässigt

| Methode | Korngröße | CuO | ZnO | Al ₂ O ₃ |
|---------|-------------------|------|------|--------------------------------|
| RFA | 80 – 160 μ m | 67.8 | 26.3 | 5.9 |
| RFA | 355 – 500 μ m | 69.7 | 26.5 | 3.9 |
| EDX | 80 – 160 μ m | 70.4 | 25.8 | 3.8 |
| EDX | 355 – 500 μ m | 71.6 | 25.8 | 2.6 |

System M3: CuO/ZnO/ γ -Al₂O₃

Das Katalysatorsystem M3 wurde analog zu Katalysator M2 über eine simultane Fällung der Metallnitratre (Kupfer- und Zinknitrat) in einer wässrigen γ -Al₂O₃-Suspension mit Natriumcarbonatlösung hergestellt. Die Einwaagen der einzelnen Komponenten sowie die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 10 dargestellt. Die Ausbeute an kalziniertem Katalysator betrug 11.9 g (99%).

Tabelle 10: Einwaage und Reaktionsbedingungen für das Katalysatorsystem M3

| Komponenten | Einwaage | Reaktionsbedingungen | |
|--|-------------|---|---|
| Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O | 24.3 g | Vorlage | 200 ml VE-H ₂ O mit γ -Al ₂ O ₃ |
| Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 10.4 g | Temperatur | 60 °C |
| → in 250 ml VE-H ₂ O lösen | | pH-Wert _{Fällung} | 6.2 – 7.1 |
| γ -Al ₂ O ₃ | 1.2 g | Fällungsdauer | 30 min |
| Na ₂ CO ₃ (1.28 M) | nach Bedarf | | |
| Bemerkung: | | Fällungsprodukt: hellblau/türkis, nach Fällung 1 h Rühren bei 60 °C | |

Die Charakterisierung des Katalysators M3 ergab die in Tabelle 11 dargestellte Zusammensetzung. Sowohl die RFA- als auch die EDX-Messungen zeigen, dass sich die Zusammensetzung innerhalb der Kornfraktionen stark unterscheidet. Während der Aluminiumoxidanteil in der Fraktion 80 bis 160 μ m bei 14 bis 15% liegt, beträgt dieser in der gröberen Fraktion nur 1%. Obwohl das eingesetzte γ -Al₂O₃ eine ähnliche Korngröße wie das beim Katalysator M2 verwendete α -Al₂O₃ aufwies, konnte keine einheitliche Metalloxidzusammensetzung erzielt werden. Die Bestimmung der BET-Oberfläche ergab 69 m²/g. Mittels XRD-Messungen konnten im Metalloxidgemisch Tenorit (Ref.code: 01-080-0076), Malachit (Ref.code: 00-001-0959) und Zinkoxid (Ref.code: 01-079-0205) identifiziert werden.

Tabelle 11: Ergebnisse der RFA- und EDX-Analyse zur Bestimmung der Zusammensetzung des Katalysatorsystems M3; Angaben in Gew.% und normiert, d.h. Na und C wurden vernachlässigt

| Methode | Korngröße | CuO | ZnO | Al ₂ O ₃ |
|---------|-------------------|------|------|--------------------------------|
| RFA | 80 – 160 μ m | 60.9 | 24.0 | 15.1 |
| RFA | 355 – 500 μ m | 68.7 | 30.3 | 1.0 |
| EDX | 80 – 160 μ m | 61.1 | 24.7 | 14.2 |
| EDX | 355 – 500 μ m | 72.2 | 26.7 | 1.0 |

System M4: CuO/ZnO/SiO₂

Das Katalysatorsystem M4 wurde analog zu den Katalysatoren M2 und M3 über eine simultane Fällung der Metallnitratre (Kupfer- und Zinknitrat) in einer wässrigen Siliciumdioxidsuspension mit Natriumcarbonatlösung hergestellt (Versuchsbedingungen vgl. Tabelle 12), die Fällungsdauer betrug 25 min. Die Ausbeute an kalziniertem Katalysator betrug 12.0 g (98%).

Tabelle 12: Einwaage und Reaktionsbedingungen für das Katalysatorsystem M4

| Komponenten | Einwaage | Reaktionsbedingungen | |
|--|-------------|---|---|
| Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O | 24.4 g | Vorlage | 200 ml VE-H ₂ O mit SiO ₂ |
| Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 10.9 g | Temperatur | 60 °C |
| → in 250 ml VE-H ₂ O lösen | | pH-Wert _{Fällung} | 6.8 – 7.2 |
| SiO ₂ | 1.2 g | Fällungsdauer | 25 min |
| Na ₂ CO ₃ (1.28 M) | nach Bedarf | | |
| Bemerkung: | | Fällungsprodukt: hellblau/türkis, nach Fällung 1 h Rühren bei 60 °C | |

RFA- und EDX-Messungen ergaben für den Katalysator M4 die in Tabelle 13 aufgelisteten Zusammensetzungen. Aufgrund der teilweise unterschiedlichen Siliciumdioxidgehalte, lässt sich vermuten, dass das Siliciumdioxid nicht einheitlich verteilt ist. Die BET-Oberfläche betrug 38 m²/g. Die XRD-Messungen zeigten, dass folgende Phasen im Katalysator vorhanden sind: Tenorit (Ref.code: 01-080-0076), Natriumnitrat (Ref.code: 00-036-1474) und Zinkoxid (Ref.code: 01-079-0205).

Tabelle 13: Ergebnisse der RFA- und EDX-Analyse zur Zusammensetzung des Katalysatorsystems M4; Angaben in Gew.% und normiert, d.h. Na und C wurden vernachlässigt

| Methode | Korngröße | CuO | ZnO | SiO ₂ |
|---------|--------------|------|------|------------------|
| RFA | 80 – 160 µm | 64.5 | 24.2 | 11.3 |
| RFA | 355 – 500 µm | 70.8 | 26.0 | 3.2 |
| EDX | 80 – 160 µm | 72.0 | 25.2 | 2.7 |
| EDX | 355 – 500 µm | 71.6 | 25.5 | 2.9 |

4.2.4. CuO/ZnO/MnO₂-Katalysator

Der CuO/ZnO/MnO₂-Katalysator (M5) wurde über eine simultane Fällung der Metallnitrate (Kupfer-, Zink- und Mangannitrat) in wässriger Lösung mit Natriumcarbonatlösung hergestellt. Die Einwaagen der einzelnen Komponenten sowie die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 14 aufgeführt. Die Metallnitrate wurden in 250 ml VE-Wasser gelöst und es wurde alles auf 50 °C erwärmt. Die Natriumcarbonatlösung (1 M) wurde ebenfalls auf Reaktionstemperatur erhitzt. Die eingesetzte Menge an Natriumcarbonatlösung richtete sich nach dem Bedarf, der nötig war, um den pH-Wert während der Synthese möglichst konstant im neutralen Bereich zu halten. Mit Beginn der Fällung färbte sich das Reaktionsgemisch hellblau bzw. türkis, die Fällungsdauer betrug 35 min. Nach der Fällung wurde der Niederschlag zwei Stunden bei Reaktionstemperatur gerührt. Im Anschluss daran wurde das Fällungsprodukt mit VE-Wasser gewaschen und über Nacht bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet. Das getrocknete Fällungsprodukt wurde über 4 h unter Luft bei 350 °C kalziniert (Temperaturrampe: 200 °C/h). Die Ausbeute an kalziniertem Katalysator betrug 11.6 g (85%). Basierend auf den Arbeiten von Shaheen und Selim [104] wird angenommen, dass das während der Fällung entstehende Mangancarbonat aufgrund der moderaten Kalzinierungstemperatur größtenteils zu MnO₂ umgesetzt wird. Das separate Füllen von Mangannitrat bei identischen Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung wies gemäß XDR-Messungen nach dem Kalzinieren größtenteils MnO₂ auf, was die oben beschriebene Annahme bekräftigt.

Tabelle 14: Einwaage und Reaktionsbedingungen für das Katalysatorsystem M5

| Komponenten | Einwaage | Reaktionsbedingungen | |
|--|-------------|---|----------------------------|
| Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O | 15.8 g | Vorlage | 150 ml VE-H ₂ O |
| Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 10.0 g | Temperatur | 50 °C |
| Mn(NO ₃) ₂ ·xH ₂ O | 11.8 g | pH-Wert _{Fällung} | 6.5 – 7.5 |
| → in 250 ml VE-H ₂ O lösen | | Fällungsdauer | 35 min |
| Na ₂ CO ₃ (1 M) | nach Bedarf | | |
| Bemerkung: | | Fällungsprodukt: hellblau/türkis, nach Fällung 2 h Rühren bei 50 °C | |

Der Katalysator war nach der Kalzinierung pulverartig mit einer Korngröße zwischen 80 und 355 µm. Die Zusammensetzung lässt sich mit den Ergebnissen aus Tabelle 15 beschreiben. Die BET-Oberfläche betrug 126 m²/g. Das XRD-Diffraktogramm zeigte Tenorit (Ref.code: 01-

080-0076) und Zinkoxid (Ref.code: 01-079-0205) als wesentliche Bestandteile des Katalysators.

Tabelle 15: Ergebnisse der RFA- und EDX-Analyse zur Bestimmung der Zusammensetzung des Katalysatorsystems M5; Angaben in Gew.% und normiert, d.h. Na und C wurden vernachlässigt

| Methode | Korngröße | CuO | ZnO | MnO₂ |
|----------------|------------------|------------|------------|------------------------|
| RFA | 80 – 355 µm | 49.2 | 25.3 | 25.6 |
| EDX | 80 – 355 µm | 48.6 | 24.9 | 26.5 |

4.2.5. CuO/ZnO/Cr₂O₃-Katalysator

Der CuO/ZnO/Cr₂O₃-Katalysator (M6) wurde in Anlehnung an die von Venugoplat et al. beschriebene Präparation [105] über eine simultane Fällung der Metallnitrate (Kupfer-, Zink- und Chromnitrat) in wässriger Lösung mit Natriumcarbonat- und Natriumhydroxidlösung hergestellt. Die Einwaagen der einzelnen Komponenten sowie die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 16 aufgeführt. Die Metallnitrate wurden in 250 ml VE-Wasser gelöst. Für die Fällung wurden gleiche Volumenanteile von Natriumcarbonat- (1 M) und Natriumhydroxidlösung (2 M) eingesetzt. Die Fällung wurde im leicht basischen Milieu (pH ~ 8.5 – 9.5) durchgeführt. Die Fällungsdauer betrug 45 min, das Reaktionsgemisch färbte sich blau. Nach der Fällung wurde der Niederschlag eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss daran wurde das Fällungsprodukt mit VE-Wasser gewaschen und über 24 h bei 100 °C im Trockenschrank getrocknet. Das getrocknete Fällungsprodukt wurde über 3 h unter Luft bei 400 °C kalziniert (Temperaturrampe: 200 °C/h). Die Ausbeute an kalziniertem Katalysator betrug 12.9 g (90%).

Die Zusammensetzung des Katalysators M6 zeigt Tabelle 17. Die Bestimmung der BET-Oberfläche ergab 68 m²/g. Über XRD-Messungen konnten folgende Phasen identifiziert werden: Tenorit (Ref.code: 01-080-0076) und Zinkoxid (Ref.code: 01-079-0205).

Tabelle 16: Einwaage und Reaktionsbedingungen für das Katalysatorsystem M6

| Komponenten | Einwaage | Reaktionsbedingungen | |
|--|----------|---|----------------------------|
| Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O | 17.9 g | Vorlage | 200 ml VE-H ₂ O |
| Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 19.1 g | Temperatur | Raumtemperatur |
| Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 8.1 g | pH-Wert _{Fällung} | 8.5 – 9.5 |
| → in 250 ml VE-H ₂ O lösen | | Fällungsdauer | 45 min |
| Na ₂ CO ₃ (1 M) | 102 ml | | |
| NaOH (2 M) | 102 ml | | |
| Bemerkung: | | Fällungsprodukt: blau, nach Fällung 1 h Rühren bei Raumtemperatur | |

Tabelle 17: Ergebnisse der RFA- und EDX-Analyse zur Zusammensetzung des Katalysatorsystems M6; Angaben in Gew.% und normiert, d.h. Na und C wurden vernachlässigt

| Methode | Korngröße | CuO | ZnO | Cr ₂ O ₃ |
|---------|--------------|------|------|--------------------------------|
| RFA | 80 – 160 µm | 47.4 | 40.9 | 11.7 |
| RFA | 355 – 500 µm | 47.5 | 40.8 | 11.7 |
| EDX | 80 – 160 µm | 47.7 | 41.2 | 11.2 |
| EDX | 355 – 500 µm | 47.7 | 41.0 | 11.3 |

4.2.6. CuO/ZnO/ZrO₂-Katalysator

Der CuO/ZnO/ZrO₂-Katalysator (M7) wurde in Anlehnung an die von Sun et al. [106] beschriebene Präparation über eine simultane Fällung der Metallnitrate (Kupfer-, Zink- und Zirconiumoxynitrat) in wässriger Lösung mit Natriumcarbonat- und Natriumhydroxidlösung hergestellt. Die Einwaagen der einzelnen Komponenten sowie die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 18 aufgeführt. Die Metallnitrate wurden in 250 ml VE-Wasser gelöst und auf 50 °C erwärmt. Für die Fällung wurden 250 ml Natriumcarbonat- (0.18 M) und Natriumhydroxidlösung (2 M) zur pH-Wert-Regulierung eingesetzt, die beide vor Gebrauch ebenfalls auf 50 °C erwärmt wurden. Die Fällung wurde im neutralen Bereich (pH ~ 6.5) durchgeführt. Die Fällungsdauer betrug 20 min, das Reaktionsgemisch färbte sich türkis. Nach der Fällung wurde das Reaktionsgemisch zwei Stunden bei Reaktionstemperatur gerührt. Im Anschluss daran wurde das Fällungsprodukt mit VE-Wasser gewaschen und über Nacht bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet. Der getrocknete Fällungsniederschlag wurde über 4 h unter Luft

bei 350 °C kalziniert (Temperaturrampe: 200 °C/h). Die Ausbeute an kalziniertem Katalysator betrug 12.4 g (98%).

Tabelle 18: Einwaage und Reaktionsbedingungen für das Katalysatorsystem M7

| Komponenten | Einwaage | Reaktionsbedingungen | |
|--|-------------|--|----------------------------|
| Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O | 22.9 g | Vorlage | 200 ml VE-H ₂ O |
| Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 13.6 g | Temperatur | 50 °C |
| Zr(NO ₃) ₂ ·xH ₂ O | 2.5 g | pH-Wert _{Fällung} | 6.5 |
| → in 250 ml VE-H ₂ O lösen | | Fällungsdauer | 20 min |
| Na ₂ CO ₃ (0.18 M) | 250 ml | | |
| NaOH (2 M) | nach Bedarf | | |
| Bemerkung: | | Fällungsprodukt: türkis, nach Fällung 2 h Rühren bei 50 °C | |

Die Bestimmung der BET-Oberfläche ergab 38 m²/g. Mit Hilfe von XRD-Messungen konnten folgende Phasen im Katalysator identifiziert werden: Tenorit (Ref.code: 01-080-0076), Natriumnitrat (Ref.code: 00-036-1474) und Zinkoxid (Ref.code: 01-079-0205).

Tabelle 19: Ergebnisse der RFA- und EDX-Analyse zur Zusammensetzung des Katalysatorsystems M7; Angaben in Gew.% und normiert, d.h. Na und C wurden vernachlässigt

| Methode | Korngröße | CuO | ZnO | ZrO ₂ |
|---------|--------------|------|------|------------------|
| RFA | 80 – 160 µm | 63.1 | 28.8 | 8.1 |
| RFA | 355 – 500 µm | 62.9 | 28.8 | 8.3 |
| EDX | 80 – 160 µm | 63.1 | 28.6 | 8.3 |
| EDX | 355 – 500 µm | 63.5 | 28.4 | 8.0 |

Der Katalysator M7 wurde ein weiteres Mal leicht modifiziert hergestellt (M8). Die Fällung der Metallnitrats erfolgte identisch zu dem oben beschriebenen Vorgehen. Nach dem Waschen des Fällungsproduktes, wurde die Probe, wie bei Sun et al. [106] beschrieben, in eine wässrige Suspension mit H-MFI 90 (10 g H-MFI 90 in 300 ml VE-Wasser) gegeben und bei 50 °C über eine Dauer von 30 min gerührt. Im Anschluss daran wurde die Mischung des Fällungsproduktes mit dem Zeolithen erneut mit VE-Wasser gewaschen und über Nacht bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet. Es folgte die Kalzinierung des Produktes unter Luft über 4 h bei 350 °C. Die Ausbeute an kalziniertem Katalysator betrug 20.4 g (90%).

Die Zusammensetzung des Katalysators M8 ist der Tabelle 20 zu entnehmen. Die Ergebnisse der RFA- und EDX-Messungen stimmen gut miteinander überein. Die BET-Oberfläche des Katalysators M8 betrug 144 m²/g. XRD-Messungen ergaben, dass der Katalysator im Wesentlichen aus Tenorit (Ref.code: 01-080-0076), Zinkoxid (Ref.code: 01-079-0205) und dem Zeolithen ZSM 5 (Ref.code: 01-089-1421) besteht.

Tabelle 20: Ergebnisse der RFA- und EDX-Analyse zur Zusammensetzung des Katalysatorsystems M8; Angaben in Gew.% und normiert, d.h. Na und C wurden vernachlässigt

| Methode | Korngröße | CuO | ZnO | ZrO ₂ | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ |
|---------|--------------|------|------|------------------|------------------|--------------------------------|
| RFA | 80 – 160 µm | 45.7 | 20.1 | 6.1 | 27.6 | 0.6 |
| RFA | 355 – 500 µm | 46.1 | 20.1 | 6.2 | 27.1 | 0.6 |
| EDX | 80 – 160 µm | 43.7 | 18.5 | 5.4 | 31.2 | 1.2 |
| EDX | 355 – 500 µm | 46.1 | 20.2 | 5.6 | 27.5 | 0.7 |

4.2.7. CuO/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂-Katalysator

Der CuO/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂-Katalysator (M9) wurde in Anlehnung an die von An et al. [27] beschriebene Präparation über eine simultane Fällung der Metallnitrate (Kupfer-, Zink-, Aluminium- und Zirconiumoxynitrat) in wässriger Lösung mit Natriumcarbonatlösung hergestellt. Die Einwaagen der einzelnen Komponenten sowie die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 21 aufgeführt. Die Metallnitrate wurden in 250 ml VE-Wasser gelöst und auf 80 °C erhitzt. Für die Fällung wurden 175 ml Natriumcarbonatlösung (1 M) benötigt, die vor Gebrauch ebenfalls auf 80 °C erwärmt wurden. Die Fällung wurde im neutralen Bereich (pH ~ 7.0) durchgeführt. Die Fällungsdauer betrug 20 min, das Reaktionsgemisch färbte sich türkis. Nach der Fällung wurde das Reaktionsgemisch zwei Stunden bei Reaktionstemperatur gerührt. Im Anschluss daran wurde das Fällungsprodukt mit VE-Wasser gewaschen und über Nacht bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde über 4 h unter Luft bei 350 °C kalziniert (Temperaturrampe: 200 °C/h). Die Ausbeute an kalziniertem Katalysator betrug 13.6 g (99%).

Tabelle 21: Einwaage und Reaktionsbedingungen für das Katalysatorsystem M9

| Komponenten | Einwaage | Reaktionsbedingungen | |
|--|----------|--|----------------------------|
| Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O | 22.5 g | Vorlage | 150 ml VE-H ₂ O |
| Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 13.6 g | Temperatur | 80 °C |
| Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | 6.9 g | pH-Wert _{Fällung} | 7.0 |
| Zr(NO ₃) ₂ ·xH ₂ O | 1.3 g | Fällungsdauer | 20 min |
| → in 250 ml VE-H ₂ O lösen | | | |
| Na ₂ CO ₃ (1 M) | 175 ml | | |
| Bemerkung: | | Fällungsprodukt: türkis, nach Fällung 2 h Rühren bei 80 °C | |

Tabelle 22 gibt die mittels RFA und EDX bestimmten Massenanteile der einzelnen Komponenten wieder. Die BET-Oberfläche ergab sich zu 33 m²/g. Die wesentlichen Phasen des Katalysators M9 wurden mittels XRD-Messungen identifiziert: Tenorit (Ref.code: 01-080-0076), Zinkoxid (Ref.code: 01-079-0205) und Natriumnitrat (Ref.code: 00-036-1474).

Tabelle 22: Ergebnisse der RFA- und EDX-Analyse zur Zusammensetzung des Katalysatorsystems M9; Angaben in Gew.% und normiert, d.h. Na und C wurden vernachlässigt

| Methode | Korngröße | CuO | ZnO | Al ₂ O ₃ | ZrO ₂ |
|---------|--------------|------|------|--------------------------------|------------------|
| RFA | 80 – 160 µm | 60.2 | 29.7 | 6.2 | 3.9 |
| RFA | 355 – 500 µm | 60.4 | 29.8 | 5.9 | 4.0 |
| EDX | 80 – 160 µm | 60.2 | 29.0 | 7.0 | 3.8 |
| EDX | 355 – 500 µm | 59.5 | 29.2 | 7.5 | 3.7 |

4.3. Versuchsapparatur zur Bestimmung der Katalysatoraktivität und für Katalysatorvergiftungsversuche

Um die Aktivität der einzelnen Katalysatorsysteme zu prüfen und den Einfluss von Katalysatorgiften (z.B. H_2S , HCl oder NH_3) zu untersuchen, wurde Laboranlage I für die Synthesegasumsetzung im Festbettreaktor aufgebaut (vgl. Abbildung 4).

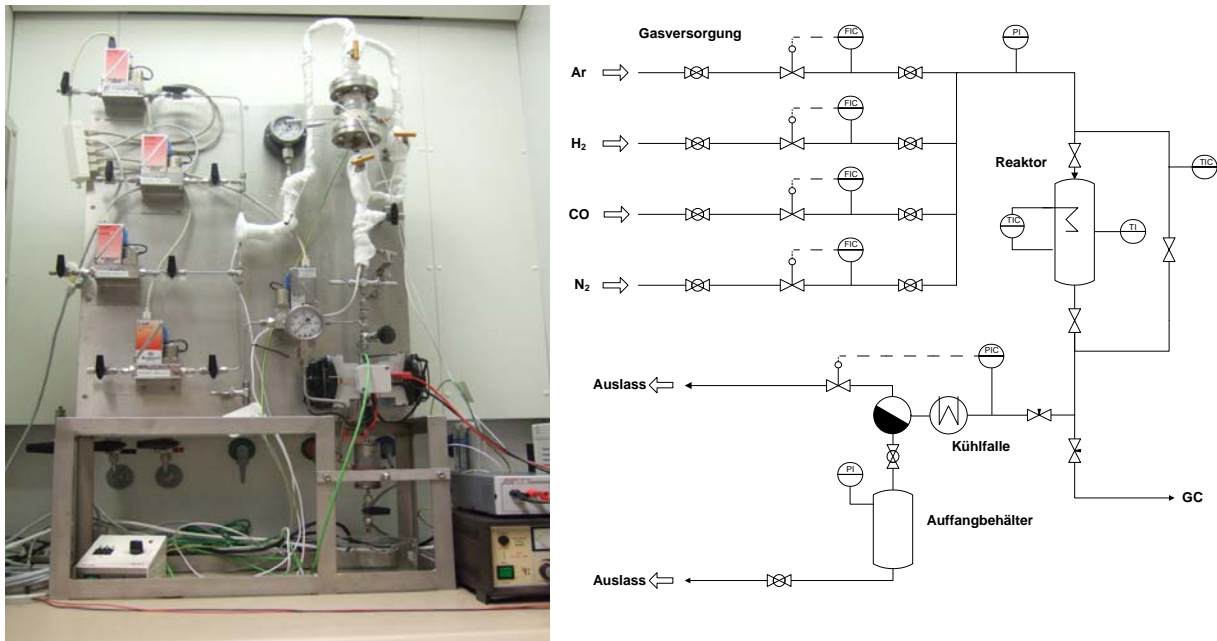


Abbildung 4: Laboranlage I für die Bestimmung der Katalysatoraktivität und des Einflusses von Katalysatorgiften bei der DME-Direktsynthese.

Mit dieser Apparatur ist eine isotherme Reaktionsführung bei Drücken bis 60 bar und Temperaturen bis 300 °C möglich. Sie beinhaltet einen Festbettreaktor mit einem Innenvolumen von 16.1 ml ($d_{\text{in}} = 16$ mm, $l = 80$ mm). Der Reaktor besteht aus dem Werkstoff 1.4841 des Edelstahldistributors Estaro GmbH und zeigt bei Reaktionsbedingungen keine katalytische Wirkung. Er wird durch eine elektrische Heizschnur (Fa. HORST GmbH) temperiert, deren Regelung über einen Laborregler (LR 316, Fa. JUMO GmbH & Co. KG) erfolgt. Die Apparatur bietet die Möglichkeit verschiedene Gase parallel einzuspeisen. Für die Gasdosierung stehen vier Massendurchflussregler (Mass flow controller, MFC, Fa. Bronkhorst High-Tech B.V.) zur Verfügung, deren Steuerung mittels PC über eine RS232-Schnittstelle durch die mitgelieferte Software FlowDDE der Fa. Bronckhorst High-Tech B.V. erfolgt. Hinter dem Reaktorausgang kann ein Teil des Gasstromes entnommen

werden, um diesen mit einem Gaschromatographen (HP 6890 Series, Fa. Agilent Technologies Inc.) quantitativ zu analysieren. Der Hauptgasstrom wird durch eine Kühlfalle abgekühlt, der Druckregelung (Fa. Dipl.-Ing. Wagner Mess- und Regeltechnik GmbH) zugeführt und dann als Abgas in den Abzug geleitet.

4.4. Versuchsanlage für Prozessparametervariationen und Langzeitversuche

Für die Untersuchungen mit Parametervariationen und die Ermittlung der Langzeitstabilität der Katalysatoren wurde die in Abbildung 5 dargestellte Laboranlage II verwendet.

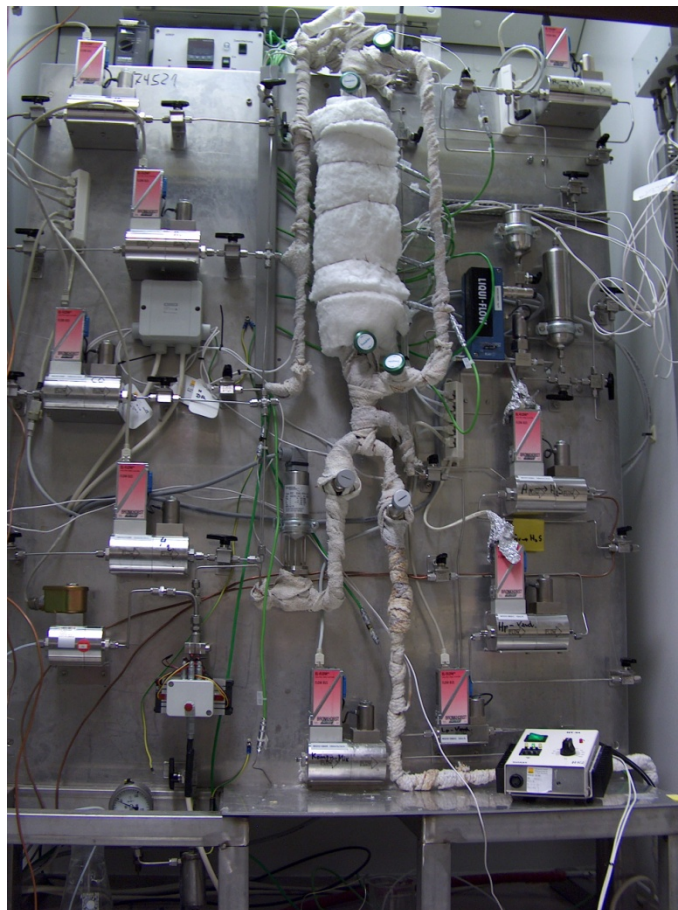


Abbildung 5: Laboranlage II für die DME-Direktsynthese zur Durchführung von Parametervariationen und zur Ermittlung der Langzeitstabilität der Katalysatorsysteme.

Die Anlage ist so konzipiert, dass sowohl gasförmige als auch flüssige Komponenten eingeleitet werden können. Die Gasströme werden über MFC dosiert, Flüssigkeiten wie Wasser und Methanol werden dem System dampfförmig mit Hilfe eines Flüssigkeits-Massendurchflussreglers (LiquiFlow[®], LFC, Fa. Bronkhorst High-Tech B.V.) gekoppelt mit einem Direktverdampfer (DV 2 Adrop) zugeführt. Die Umsetzung der Reaktanden erfolgt im Rohrreaktor aus einem methanbildungshemmenden Edelstahl (Werkstoff 1.4841 des Edelstahldistributors Estaro GmbH). Der Reaktor hat ein Innenvolumen von 60.3 ml ($d_{in} = 16$ mm, $l = 300$ mm) und ist für Drücke bis 100 bar sowie Temperaturen bis 450 °C ausgelegt. Die Abdichtung nach außen zwischen Reaktor und den Metallflanschen erfolgte über Verbundstoffdichtungen, wodurch die Betriebstemperatur auf 300 °C begrenzt war. Der Reaktor ist mit drei Heizungen versehen und kann mit einem verdünnten Synthesegasstrom isotherm betrieben werden. Die Temperaturen werden an drei Stellen axial sowohl im Reaktorrinnen als auch an der Außenfläche gemessen. Die drei Zonen werden über Heizschnüre beheizt, die über einen softwareseitig gesteuerten Regler bis auf ± 0.2 °C konstant eingestellt werden können. Die gesamte Anlage wird im Wesentlichen mit Hilfe der Prozessvisualisierungsanwendung IFix[®] der Firma GE Fanuc Intelligent Platforms betrieben. Am Reaktorausgang wird der Gasstrom geteilt. Der Hauptstrom durchläuft die Druckmessung (Fa. Dipl.-Ing. Wagner Mess- und Regeltechnik GmbH) und wird über eine Kühlfalle der Druckregelung (Fa. Bourdon Haenni) zugeführt. Der zweite Teilstrom wird zur Online-Analytik geleitet. Mit Hilfe des in Kap. 4.1 bereits beschriebenen Gaschromatographen werden online die Gasbestandteile quantitativ bestimmt. Das Fließbild der Laboranlage II ist in Abbildung 6 dargestellt.

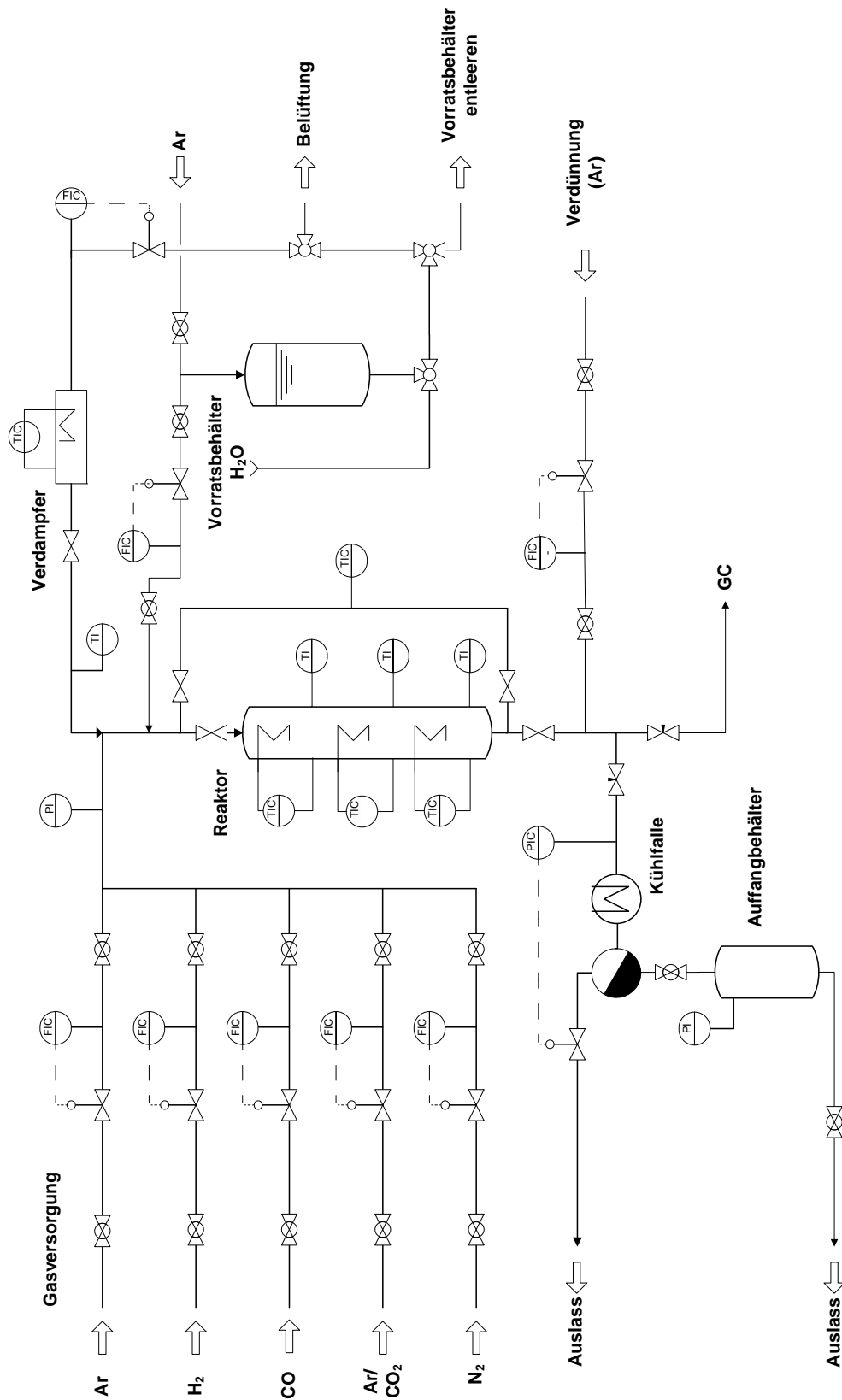


Abbildung 6: Fließbild der Laboranlage II für die DME-Direktsynthese zur Durchführung von Parametervariationen und zur Ermittlung der Langzeitstabilität der Katalysatorsysteme.

4.5. Versuchsdurchführung für die DME-Direktsynthese

Zum Auffüllen der Reaktoren wurde Quarzwolle (Laboranlage I) bzw. geringe Mengen Quarzwolle und Siliziumcarbid (Laboranlage II) verwendet. Das Katalysatorgemisch wurde jeweils der Längsachse nach mittig in den Reaktor gegeben, so dass sich das dort positionierte Thermoelement direkt in der Schüttung befand. Es folgte zunächst ein externer Drucktest mit Argon, um die Dichtigkeit des jeweiligen Reaktors zu prüfen. Nach erfolgreicher Prüfung wurde der Reaktor in die Anlage eingebaut und dort erneut einem Drucktest mit Argon bei Raumtemperatur unterzogen, um ein weiteres Mal den Reaktor und die Anschlussverbindungen auf Dichtigkeit zu prüfen.

Da sowohl die industriellen Methanol- und Shift-Katalysatoren als auch die hergestellten Methanolkatalysatoren nach Kalzinierung in oxidischer Form vorlagen, mussten diese vor ihrem Einsatz durch eine schonende Reduktion aktiviert werden. Hierzu wurde in dieser Arbeit ein H₂/Ar-Gemisch (2% H₂ in Ar) in Kombination mit reinem Wasserstoff verwendet. Die Aktivierung erfolgte bei beiden Anlagen bei Umgebungsdruck direkt im Reaktor und kann in zwei Hauptstufen unterteilt werden: T = 35 – 240 °C mit H₂/Ar und T = 240 – 250 °C mit reinem Wasserstoff. Bedingt durch apparative Einschränkung der Laboranlage I, wurden in dieser Arbeit zwei unterschiedliche Aktivierungsprozeduren verwendet, die in Tabelle 23 näher spezifiziert sind.

Tabelle 23: Aktivierungsprozeduren für die Methanol- und Shift-Katalysatoren in beiden Laboranlagen

| Laboranlage I | | | | | Laboranlage II | | | | |
|---|----------------------------|---------------------------|-----------------|------------------|---|----------------------------|---------------------------|-----------------|------------------|
| \dot{V}_{ges} [ml _N /min] | T _{Start} [°C] | T _{Ende} [°C] | Rampe [°C/h] | Haltezeit [h] | \dot{V}_{ges} [ml _N /min] | T _{Start} [°C] | T _{Ende} [°C] | Rampe [°C/h] | Haltezeit [h] |
| 50 (H ₂ /Ar) | 35 | 200 | 82.5 | 0.5 | 50 (H ₂ /Ar) | 35 | 200 | 17 | 2 |
| 50 (H ₂ /Ar) | 200 | 240 | 20 | 2 | 50 (H ₂ /Ar) | 200 | 240 | 17 | 2 |
| 50 (H ₂) | 240 | 250 | 10 | 2 | 50 (H ₂) | 240 | 250 | 10 | 2 |

Um die adiabate Temperaturerhöhung während der Reduktion gering zu halten, wird in der ersten Stufe die Aktivierung mit hochverdünntem Wasserstoff durchgeführt. Zu große Temperaturerhöhungen (Hot-Spots), auch wenn sie nur lokal auftreten, können zu einem Aktivitätsverlust bedingt durch das Zusammensintern von Kupferpartikeln führen. Aus diesem Grund sollten die Temperaturrampen ebenfalls moderat gehalten werden. Das

Temperaturprogramm für die Laboranlage I erfüllt diese Bedingung im unteren Temperaturbereich nicht. Es ist nicht auszuschließen, dass mit diesem relativ steilen Temperaturanstieg ggf. bereits Sinterungseffekte an den Kupferpartikeln auftreten. Ein Anfangsaktivitätsverlust konnte durch diese Aktivierungsmethode im Rahmen der Versuchszeiten von < 72 h jedoch nicht festgestellt werden. Während der Aktivierung wird lediglich das zugängliche Kupferoxid zu metallischem Kupfer reduziert, Zink- und Aluminiumoxid bleiben sowohl während der Aktivierung als auch unter Reaktionsbedingungen in ihrer Oxidform [5].

Nach dem Aktivieren wurde der Reaktor mit Argon gespült und in der Regel bei einer Temperatur von 250 °C belassen. Es folgte der Druckaufbau bis 50 bar Überdruck. Im Anschluss daran wurde der Katalysator üblicherweise über Nacht mit verdünntem, H₂-reichem Synthesegas eingefahren, bis er stationäre CO-Umsätze mit einer konstanten Produktverteilung lieferte. Die so ermittelten Umsätze und Selektivitäten dienten für Folgeuntersuchungen als Referenz, um einen Aktivitätsverlust identifizieren zu können.

Danach konnten die gewünschten Reaktionsbedingungen eingestellt werden. Die Messwertaufnahme erfolgte kontinuierlich alle 12 bis 15 min. Die in dieser Arbeit angegebenen Umsätze und Selektivitäten sind in der Regel Mittelwerte aus mehreren Messungen, während sich das System im stationären Zustand befand. Ausnahmen bilden die Messdaten aus Kap. 5.8, 5.12 und 5.13, bei denen einzelne Messwerte bei den angegebenen Zeiten dargestellt werden, um das zeitliche Aktivitätsverhalten aufzuzeigen.

5. Ergebnisse und Diskussion – DME-Direktsynthese

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse wurden durch einen Vergleich mit berechneten und theoretischen Werten auf Konsistenz geprüft. Die Berechnungen des CO-Umsatzes U_{CO} (Gl. 5.1) und der Produktselektivität S_i (Gl. 5.2) erfolgten mit Hilfe der experimentell ermittelten Edukt- und Produkt-Konzentrationen (jeweils in Vol.%).

$$U_{CO} = \frac{(c_{CO,0} + c_{CO})}{c_{CO,0}} \cdot 100 \quad \text{Gl. 5.1}$$

$$S_i = \frac{\xi_i \cdot c_i}{(c_{CO,0} + c_{CO})} \cdot 100 \quad \text{Gl. 5.2}$$

| | | |
|-----|------------|---|
| Mit | $c_{CO,0}$ | CO-Konzentration am Reaktoreintritt |
| | c_{CO} | CO-Konzentration am Reaktorausritt |
| | ξ_i | Anzahl der Kohlenstoffatome in der jeweiligen Komponente i |
| | c_i | Konzentration der jeweiligen Komponente i am Reaktorausritt |

Bei allen Experimenten erfolgte die Konzentrationsbestimmung der einzelnen Komponenten mittels GC. Alle experimentellen Daten wurden vor ihrer Verwendung auf Konsistenz geprüft, indem anhand der Selektivitäten die sich theoretisch aus der Stöchiometrie ergebende, maximale Menge an gewünschtem Produkt ermittelt und mit den Ergebnissen verglichen wurde. Da es sich bei der Methanolsynthese um keine molzahlbeständige Reaktion handelt (vgl. Kap. 3.1.1, Gl. 3.1 und Gl. 3.2), müssen für die DME-Direktsynthese ebenfalls Volumenänderungen berücksichtigt werden. Die Gesamtreaktion der DME-Direktsynthese weist eduktseitig sechs Volumenanteile und produktseitig zwei Volumenanteile auf (vgl. Gl. 3.12), was unter der Annahme, dass sich alle Komponenten wie ideale Gase verhalten, bei 100%igem Umsatz und unverdünntem Synthesegas ($V_{Inert,0} = 0$) zu einer theoretischen Volumenkontraktion von 67% führen müsste. Die Berechnung des theoretischen Korrekturfaktors $F_{k,theo}$ ist in Gl. 5.3 dargestellt.

$$F_{k,theo.} = \frac{U}{100} \cdot \left(1 - \frac{V_{Inert,0}}{100}\right) \cdot 0,67 + 1 \quad \text{Gl. 5.3}$$

Mit $V_{Inert,0}$ Inertgasverdünnung ($N_2 + Ar$) am Reaktoreintritt

Für eine mathematische Abschätzung der Volumenkontraktion im vorliegenden Reaktionssystem müssen alle auftretenden Produktkomponenten berücksichtigt werden. In Tabelle 24 ist eine Auflistung aller im Produktgas gefundenen Komponenten aufgezeigt. Vereinfacht wird die Synthese der Komponenten auf die Edukte Kohlenmonoxid und Wasserstoff zurückgeführt. Dadurch ergibt sich bei der späteren Berechnung eine Gewichtung der Volumenkonzentration der betrachteten Komponente mit dem jeweiligen Faktor $k_{G,i}$ (vgl. Gl. 5.4):

$$k_{G,i} = \frac{(v_{CO} + v_{H_2})}{v_{KW,i}} \quad \text{Gl. 5.4}$$

Mit v_i Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i

Tabelle 24: Annahme der Produktbildung auf Basis der Edukte H_2 und CO

| Nr. | Reaktion | $k_{G,i}$ |
|-----|--|-----------|
| 1 | $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ | 4 |
| 2 | $2CO + 5H_2 \rightarrow C_2H_6 + 2H_2O$ | 7 |
| 3 | $3CO + 7H_2 \rightarrow C_3H_8 + 3H_2O$ bzw. $3CO + 6H_2 \rightarrow C_3H_6 + 3H_2O^*$ | 10 bzw. 9 |
| 4 | $4CO + 9H_2 \rightarrow C_4H_{10} + 4H_2O$ | 13 |
| 5 | $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$ | 3 |
| 6 | $2CO + 4H_2 \rightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$ | 6 |

* Im Produktgas konnte nicht zwischen Propan und Propen unterschieden werden, weshalb beide Reaktionen aufgeführt sind und in der Berechnung der gemittelte Gewichtungsfaktor von 9.5 verwendet wurde.

Der Volumenanteil der Produkte ergibt sich, wie folgt (vgl. Gl. 5.5):

$$V_{Prod} = V_{H_2} + V_{CO} + V_{CO_2} + V_{H_2O} + \sum_{i=1}^n k_{G,i} \cdot V_{KW,i} \quad \text{Gl. 5.5}$$

Mit $V_{KW,i}$ Volumenanteil der jeweiligen Kohlenwasserstoffe im Produkt

Die experimentellen Untersuchungen wurden mit einer Inertgasverdünnung ($V_{Inert,0}$, bestehend aus Ar und N_2) von meist 65 bis 70% durchgeführt, wobei der Stickstoffanteil als interner Standard bei der Analyse im Gaschromatographen verwendet wurde. Die Bestimmung der Inertgaskonzentration am Reaktorausritt (V_{Inert}) erfolgte über Gl. 5.6:

$$V_{Inert} = \frac{V_{Inert,0}}{V_{(CO+H_2),0}} \cdot V_{Prod} \quad \text{Gl. 5.6}$$

Mit $V_{Inert,0}$ Inertgasverdünnung ($N_2 + Ar$) am Reaktoreintritt
 $V_{(CO+H_2),0}$ Volumina von H_2 und CO am Reaktoreintritt

Mit dem nach der Reaktion verbleibenden Inertgasanteil kann ein Korrekturfaktor berechnet werden (Gl. 5.7):

$$F_{k,berech.} = \frac{V_{Inert}}{V_{Inert,0}} \text{ bzw. } \frac{V_{Inert}}{V_{Inert,0}} \cdot a_{VD} + \frac{V_{Inert}}{V_{Inert,0}} \quad \text{Gl. 5.7}$$

Die Variable a_{VD} berücksichtigt hierbei den Einfluss einer zusätzlichen Inertgasverdünnung nach dem Reaktor und ist wie folgt definiert (vgl. Gl. 5.8):

$$a_{VD} = 0.67 - \frac{(100 - V_{(CO+H_2),0} \cdot 0.67)}{(100 - V_{(CO+H_2),0} \cdot 0.67 + V_{VD})} \quad \text{Gl. 5.8}$$

Mit V_{VD} Volumenanteil der Verdünnung nach dem Reaktor

Die zusätzliche Inertgasverdünnung wurde lediglich bei Untersuchungen mit einer Synthesegaskonzentration im Reaktor > 35% verwendet und so gewählt, dass die Gesamtverdünnung etwa 70% betrug.

Über die Bilanzierung des internen Standards Stickstoff wurde ebenfalls experimentell ein Korrekturfaktor ($F_{k,exp.}$) ermittelt. In Tabelle 25 sind die experimentell ermittelten und die berechneten Korrekturfaktoren exemplarisch für eine Auswahl der Experimente aufgelistet. Die dazugehörigen experimentellen Daten sowie eine Erweiterung der Tabelle sind im Anhang A4 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung der berechneten

und experimentell ermittelten Korrekturfaktoren. Die vorliegenden Abweichungen sind auf die Messgenauigkeit der mittels Gaschromatograph bestimmten Konzentrationen zurückzuführen und werden für die verwendete Methode mit durchschnittlich 5 bis 7% abgeschätzt. Das Maß der beobachteten Volumenkontraktion liegt bei nahezu allen Versuchseinstellungen, die mit einer Inertgasverdünnung von 65 bis 70% im Reaktor durchgeführt wurden, im Bereich von 0 bis 12%.

Tabelle 25: Übersicht über die berechneten und experimentell ermittelten Korrekturfaktoren bedingt durch eine Volumenkontraktion während der Reaktion

| Exp. | $V_{H_2,0}$ [%] | $V_{CO,0}$ [%] | $V_{Inert,0}$ [%] | V_{Prod} [%] | U_{CO} [%] | $F_{k,theo.}$ [-] | $F_{k,berech.}$ [-] | $F_{k,exp.}$ [-] |
|------|--------------------|-------------------|----------------------|-------------------|-----------------|----------------------|------------------------|---------------------|
| 1 | 22.9 | 10.6 | 66.5 | 36.3 | 65.8 | 1.15 | 1.08 | 1.12 |
| 2 | 17.8 | 15.6 | 66.6 | 36.3 | 43.0 | 1.10 | 1.08 | 1.11 |
| 3 | 17.8 | 15.6 | 66.6 | 37.3 | 59.0 | 1.13 | 1.12 | 1.14 |
| 4 | 17.8 | 15.6 | 66.6 | 37.0 | 52.4 | 1.12 | 1.11 | 1.10 |
| 5 | 17.8 | 15.6 | 66.6 | 34.7 | 16.9 | 1.04 | 1.04 | 1.08 |
| 6 | 17.8 | 15.6 | 66.6 | 35.9 | 32.9 | 1.07 | 1.08 | 1.10 |
| 7 | 16.9 | 15.2 | 67.9 | 31.8 | 2.2 | 1.00 | 0.99 | 0.97 |
| 8 | 18.4 | 15.9 | 65.6 | 35.9 | 18.7 | 1.04 | 1.04 | 1.04 |
| 9 | 16.7 | 14.8 | 68.4 | 31.5 | 2.3 | 1.00 | 1.00 | 0.98 |
| 10 | 17.8 | 15.6 | 66.6 | 34.0 | 8.5 | 1.02 | 1.02 | 1.00 |
| 11 | 17.8 | 15.6 | 66.6 | 35.6 | 30.4 | 1.07 | 1.06 | 1.07 |
| 12 | 17.8 | 15.6 | 66.6 | 36.5 | 44.7 | 1.10 | 1.09 | 1.12 |

Um der Volumenkontraktion während der Reaktion Rechenschaft zu tragen, wurden alle Ergebnisse mit dem experimentell bestimmten Korrekturfaktor modifiziert.

5.1. Einfluss der Reaktionstemperatur

Im Folgenden wird der Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Umsetzung des Kohlenmonoxids dargestellt. Die Messreihen zur Temperaturabhängigkeit wurden mit einem Katalysatorsystem durchgeführt, das in dieser Arbeit nachfolgend als Standardkatalysatorsystem bezeichnet wird. Dieses Standardkatalysatorsystem besteht zu gleichen Massenanteilen ($w:w = 1:1$ mit $m_{ges} = 2\text{ g}$) aus einem Methanolkatalysator T-4611 der Fa. Süd-Chemie AG sowie einem Dehydratisierungskatalysator $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ der Fa. Alfa Aesar GmbH & Co KG und weist eine Korngröße von 355 bis 500 μm auf. Die beiden Katalysatoren wurden mechanisch gemischt und in den Reaktor eingefüllt, wo sie mit H_2/Ar und H_2 aktiviert wurden (vgl. Kap. 4.4). Nach dem Aktivieren des Katalysators wurden folgende Reaktionsbedingungen eingestellt: $p = 51\text{ bar}$, $\dot{V}_{ges} = 100\text{ ml}_N/\text{min}$, $(\text{H}_2+\text{CO}):(\text{Ar}+\text{N}_2) = 3:7$ mit $\text{H}_2:\text{CO} = 2.0, 1.0$ bzw. 0.5 und $\text{Ar}:\text{N}_2 = 6:1$. Die hohe Inertgasverdünnung wurde gewählt, um eine bessere Temperaturkontrolle und einen flexiblen Betrieb der Laboranlage zu ermöglichen. Da der Reaktor der Anlage keine Kühlung aufweist, kann er aufgrund der hohen Exothermie der Reaktionen (vgl. Kap. 3.1) nur bedingt mit reinem Synthesegas betrieben werden. Um reproduzierbare Messungen ohne Temperaturspitzen im Temperaturbereich $> 250\text{ }^\circ\text{C}$ und Raumgeschwindigkeiten $< 50\text{ ml}_N/(\text{min}\cdot\text{g}_{\text{Kat.}})$ durchführen zu können, war eine Verdünnung des Reaktionsgemisches zwingend erforderlich. Die Ergebnisse und die mit Aspen Plus[®] (V7.1, Fa. Aspen Technology Inc.) berechneten theoretischen Gleichgewichtsumsätze sind in Abbildung 7 dargestellt. Die gemessenen Umsatzverläufe weichen eindeutig von den berechneten Gleichgewichtsumsätzen ab. Es wird deutlich, dass der für alle H_2/CO -Verhältnisse bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ zunächst noch geringe experimentelle Umsatz mit einer Temperaturerhöhung stark ansteigt, wobei Temperaturen $> 250\text{ }^\circ\text{C}$ zu einem Abfall des Umsatzes führen. Ein maximaler CO-Umsatz wird im Bereich zwischen 250 und $260\text{ }^\circ\text{C}$ erzielt. Die DME-Selektivität lag bei diesen Versuchen zwischen 60 und 67% . Diese Ergebnisse zeigen, dass die Temperatur einen großen Einfluss auf das Reaktionssystem hat. Dies gilt gleichermaßen für das H_2/CO -Verhältnis, mit dessen Steigerung sich ebenfalls höhere CO-Umsätze erzielen lassen.

Obwohl in Kap. 3.1 für die Gesamtreaktion der DME-Direktsynthese ein äquimolares Verhältnis von Wasserstoff und Kohlenmonoxid als optimal beschrieben wurde, war der mit erhöhtem Wasserstoffanteil ansteigende CO-Umsatz zu erwarten. Es ist zu berücksichtigen, dass sich die Gesamtreaktion aus drei unterschiedlichen Einzelreaktionen zusammensetzt und den aus thermodynamischer Sicht idealen Ablauf der Reaktion beschreibt, ohne weitere Nebenreaktionen (z.B. die Bildung von Kohlenwasserstoffen) oder die Kinetik der heterogen-

katalytischen Prozesse der Einzelreaktionen zu berücksichtigen. Wissenschaftler haben hinlänglich belegt, dass die Methanolsynthese in diesem Reaktionssystem geschwindigkeitsbestimmend ist [107,108]. Da für die Methanolsynthese ein H_2/CO -Verhältnis ≥ 2.0 einen guten Reaktionsfortschritt gewährleistet, wirkt sich dieser Effekt auch auf die Gesamtreaktion aus, womit der höhere CO-Umsatz mit H_2 -reichem Synthesegas erklärt werden kann.

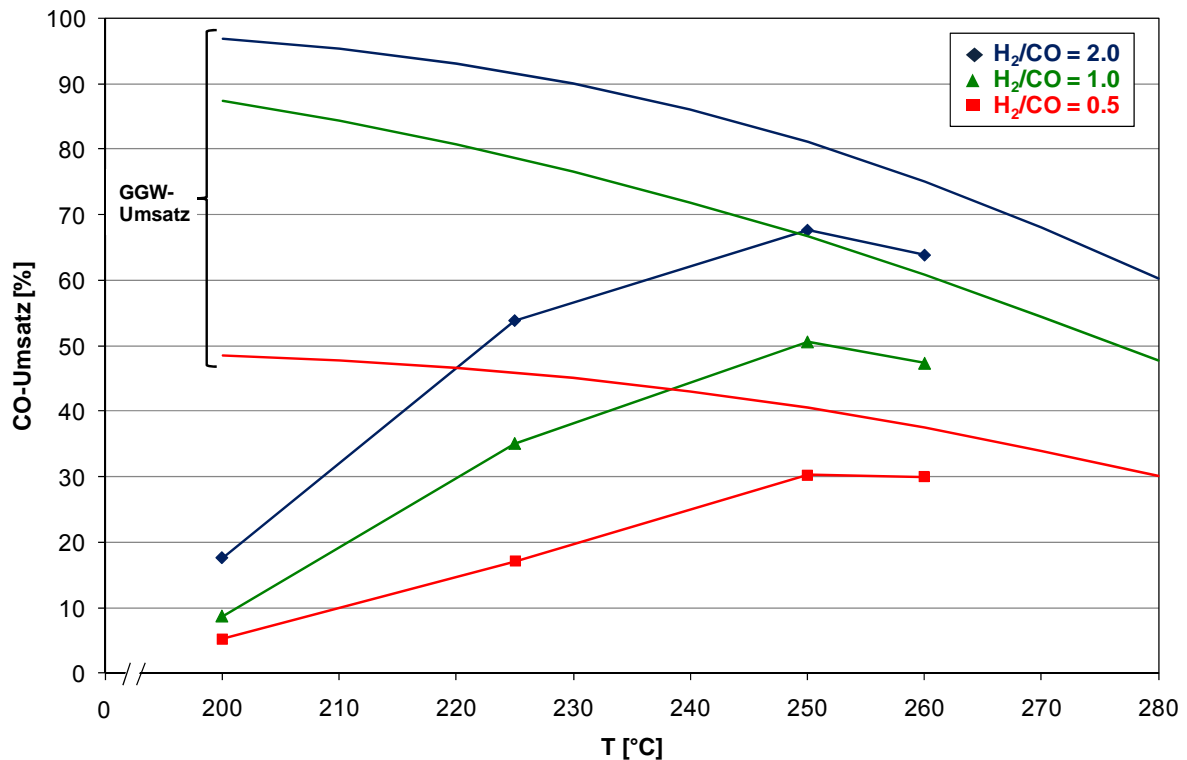


Abbildung 7: Temperaturabhängigkeit des CO-Umsatzes beim Standardkatalysatorsystem T-4611 + γ - Al_2O_3 (w:w = 1:1). Reaktionsbedingungen: 51 bar, 100 ml_N/min, 70% Inertgasverdünnung ($Ar+N_2 = 6:1$) und $H_2/CO = 2.0, 1.0$ bzw. 0.5 .

Das betrachtete Reaktionssystem (Methanolsynthese, WGSR und Methanoldehydratisierung) besteht aus exothermen Reaktionen (vgl. Kap. 3.1), weshalb die berechneten CO-Umsatzverläufe mit steigender Temperatur einen Abfall zeigen. Mit zunehmender Temperatur wird daher aus thermodynamischer Sicht, gemäß dem Prinzip von Le Chatelier, die Rückreaktion begünstigt. Die Verläufe der berechneten CO-Umsätze sind den experimentellen Ergebnissen im Temperaturbereich zwischen 200 und 250 °C gegenläufig. Dies liegt daran, dass bei den berechneten Werten der thermodynamische Gleichgewichtszustand zugrunde gelegt wird, somit kinetische Aspekte keinen Einfluss haben. Die Messungen hingegen wurden nicht im Gleichgewicht sondern unter quasistationären Bedingungen vorgenommen. Hier haben demnach sowohl kinetische als auch thermodynamische Aspekte Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Aus thermodynamischer Sicht muss

der CO-Umsatz, wie es bei den berechneten Kurven der Fall ist, mit steigender Temperatur kontinuierlich abnehmen. Da die Kinetik der Reaktion jedoch mit steigender Temperatur begünstigt wird, führen diese gegensätzlichen Einflüsse dazu, dass bei den experimentellen Ergebnissen der Umsatz mit zunehmender Temperatur bis zu einem Maximum ansteigt und danach wieder abfällt. Im unteren Temperaturbereich (< 250 °C) überwiegt der kinetische Einfluss und im oberen Temperaturbereich (> 250 °C) der thermodynamische Einfluss.

Neben den beschriebenen Einflüssen durch Thermodynamik und Kinetik sollte die Betriebstemperatur aus einem weiteren Grund nicht beliebig erhöht werden, da Methanolkatalysatoren basierend auf klassischen Cu/ZnO-Systemen oberhalb von 300 °C schnell durch Sinterungseffekte deaktivieren [3].

5.2. Einfluss der Verweilzeit

In diesem Kapitel soll der Einfluss der Verweilzeit auf die katalytische Umsetzung von Synthesegas zu DME näher betrachtet werden. Für diese Untersuchungen wurde das in Kap. 5.1 beschriebene Standardsystem (1 g T-4611, 1 g γ -Al₂O₃, Korngröße: 355 – 500 μ m) verwendet. Nach der Aktivierung des Katalysatorsystems im Reaktor (vgl. Kap. 4.5) wurden die jeweiligen Reaktionsbedingungen eingestellt. Alle Messungen wurden bei 51 bar und mit einer Inertgasverdünnung (Ar + N₂) von 70% durchgeführt. Stickstoff diente hierbei als interner Standard für die GC-Analyse und wurde bei allen Versuchseinstellungen konstant bei 10 ml_N/min gehalten, während Argon in der Regel die eigentliche Verdünnung ausmachte, um Temperaturspitzen zu vermeiden. Die Messungen wurden bei Temperaturen zwischen 200 und 250 °C mit unterschiedlichen H₂/CO-Verhältnissen (2.0, 1.0, 0.5) vorgenommen. Die verschiedenen Verweilzeiten wurden mittels unterschiedlicher Raumgeschwindigkeiten (40 – 495 ml_N/min) eingestellt. Die Verweilzeit τ_{mod} stellt in dieser Arbeit eine modifizierte Verweilzeit dar und ist, wie folgt, definiert:

$$\tau_{mod} = \frac{V_{Schütt.,Kat.}}{\dot{V}_{ges,Reaktor}} \quad \text{Gl. 5.9}$$

| | | |
|-----|-------------------------|---|
| Mit | $V_{Schütt.,Kat.}$ | Schüttvolumen des Katalysators bei p_0 |
| | $\dot{V}_{ges,Reaktor}$ | Gesamtvolumenstrom bei Reaktionsbedingungen |

Abbildung 8 zeigt die Abhängigkeit des CO-Umsatzes und der DME-Selektivität von der Verweilzeit für verschiedene H_2/CO -Verhältnisse bei 250 °C und 51 bar. Es ist deutlich zu erkennen, dass der erreichte CO-Umsatz stark von der Verweilzeit beeinflusst wird, während die Selektivität gegenüber DME im betrachteten Bereich nahezu konstant bleibt. Der CO-Umsatz steigt zunächst mit zunehmender Verweilzeit in etwa linear an und läuft dann auf einen Maximalwert zu, der idealerweise dem Gleichgewichtsumsatz entspricht. Mit sinkendem H_2/CO -Verhältnis fällt der CO-Umsatz. Die Umsatzsteigerung durch Variation der Verweilzeit sowie der maximal mögliche CO-Umsatz sind vom H_2/CO -Verhältnis abhängig. Bei $H_2/CO = 1.0$ betragen die Steigung im linearen Bereich ca. 1.4 und der maximale CO-Umsatz 63.5%, während für ein H_2/CO -Verhältnis von 0.5 eine Steigung von 0.7 und ein Maximalumsatz von 41.4% erreicht werden.

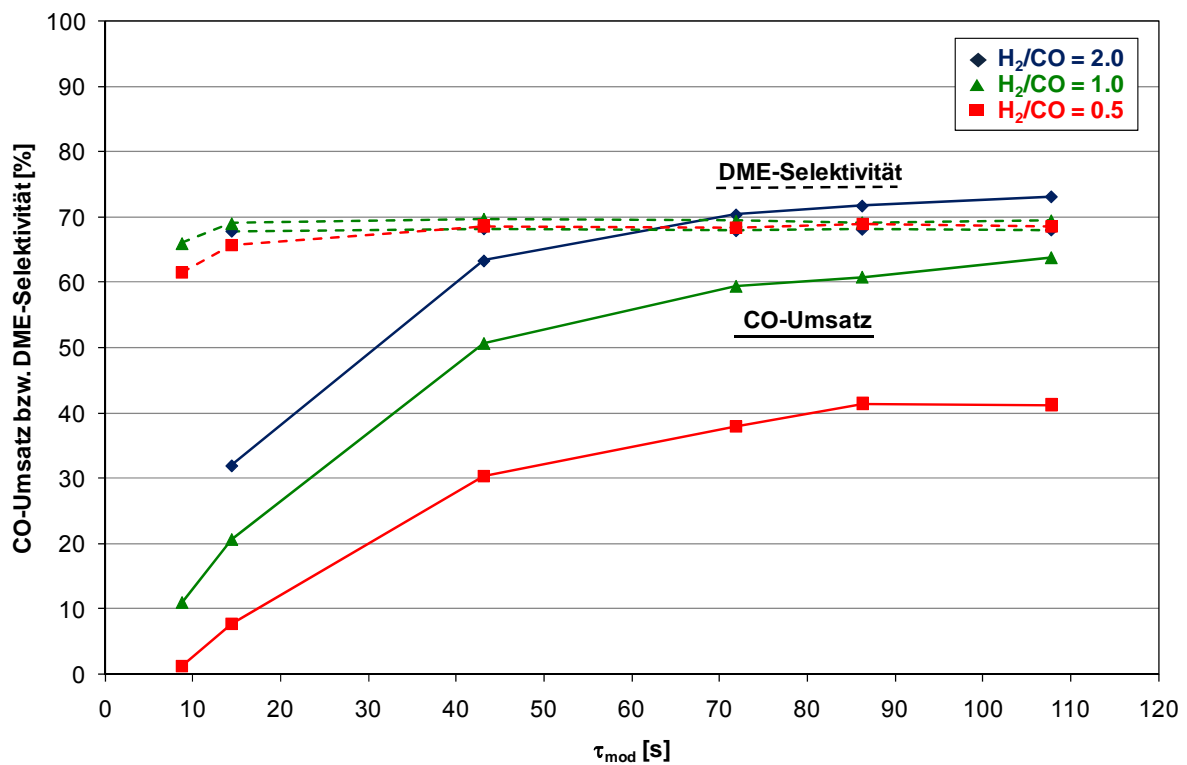


Abbildung 8: Verweilzeitabhängigkeit des CO-Umsatzes und der DME-Selektivität beim Standardkatalysatorsystem T-4611 + γ - Al_2O_3 (w:w = 1:1). Reaktionsbedingungen: 250 °C, 51 bar, 40 - 495 ml_N/min, 70% Inertgasverdünnung (Ar+N₂) und $H_2/CO = 2.0, 1.0$ bzw. 0.5 .

Der deutliche Einfluss der Verweilzeit auf den CO-Umsatz war zu erwarten, da die Methanolsynthese den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in diesem Reaktionssystem darstellt. Die nahezu konstant hohe DME-Selektivität ($S_{DME} = 65 - 69\%$) ist ein Beleg dafür, dass die Dehydratisierung des Methanols sehr schnell abläuft und die Produktverteilung kaum von der Verweilzeit, sondern eher von der Wahl des Dehydratisierungskatalysators abhängig ist.

Dass die DME-Selektivität den theoretischen Maximalwert von 67% überschreitet, ist auf Messungenauigkeiten der GC-Analytik zurückzuführen. Die absoluten Werte der Konzentrationen können mit einem Fehler zwischen 5 und 7% behaftet sein (vgl. Kap. 5).

In Abbildung 9 ist der theoretische Umsatz-Verweilzeit-Verlauf idealisiert durch die eingezeichneten Geraden dargestellt. Die Waagerechte markiert hierbei den Gleichgewichtsumsatz. Die ansteigende Gerade wurde über den Koordinatenursprung und einen Messwert im unteren Verweilzeitbereich festgelegt. Der jeweilige Schnittpunkt der Waagerechten mit der ansteigenden Gerade markiert die theoretische Grenze zwischen kinetischem und thermodynamischem Regime. Die realen Kurven verlaufen in diesem Bereich unterhalb der theoretischen Verläufe, da die Kinetik die thermodynamisch möglichen Umsätze limitiert. Die Einflüsse von Thermodynamik und Kinetik überlagern sich demnach.

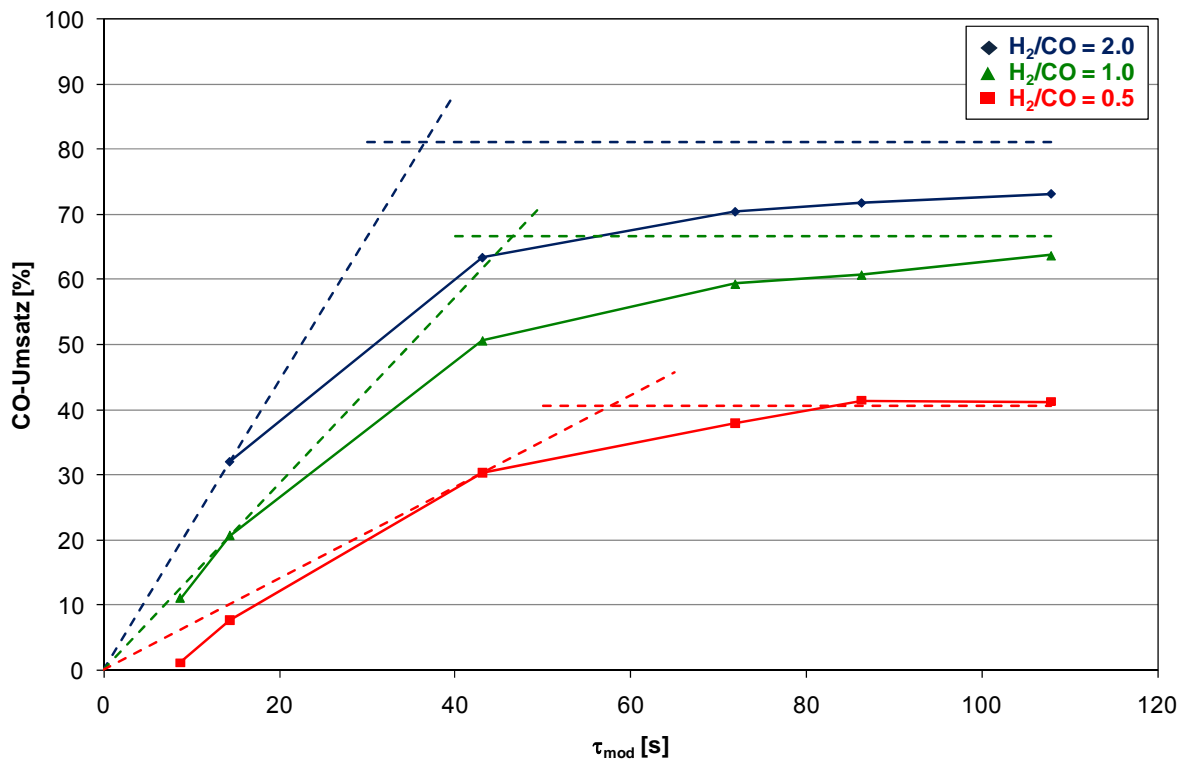


Abbildung 9: Verweilzeitabhängigkeit des CO-Umsatzes beim Standardkatalysatorsystem T-4611 + γ -Al₂O₃ (w:w = 1:1) ergänzt durch den idealisierten Kurvenverlauf. Reaktionsbedingungen: 250 °C, 51 bar, 40 – 495 ml_N/min, 70% Inertgasverdünnung (Ar+N₂) und H₂/CO = 2.0, 1.0 bzw. 0.5.

Für das H₂/CO-Verhältnis von zwei werden die thermodynamisch möglichen Umsätze mit den eingestellten Verweilzeiten nicht erreicht. Der reale Kurvenverlauf bei H₂/CO = 1 erreicht mit steigender Verweilzeit nahezu den thermodynamisch maximalen Umsatz. Für ein

H_2/CO -Verhältnis von 0.5 erreichen die gemessenen CO-Umsätze ab einer Verweilzeit von etwa 80 s die theoretisch möglichen Werte. Da auch bei diesen Versuchseinstellungen Quasistationarität vorlag, kann das Erreichen des Gleichgewichtsumsatzes zwei Gründe haben. Zum einen wäre die bereits angesprochene Messungenauigkeit der Analytik zu nennen, zum anderen die mit steigendem CO-Anteil verstärkt ablaufende WGS. Durch die Begünstigung der WGS wird insgesamt mehr Kohlenmonoxid umgesetzt. Die WGS verbraucht selbst mehr Kohlenmonoxid und intensiviert den Kohlenmonoxidverbrauch indirekt, indem ihre Produkte die Methanolsynthese unterstützen.

Für ein Synthesegas mit der Zusammensetzung $H_2/CO = 1$ wurde sowohl die Verweilzeit als auch die Temperatur geändert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 10 dargestellt.

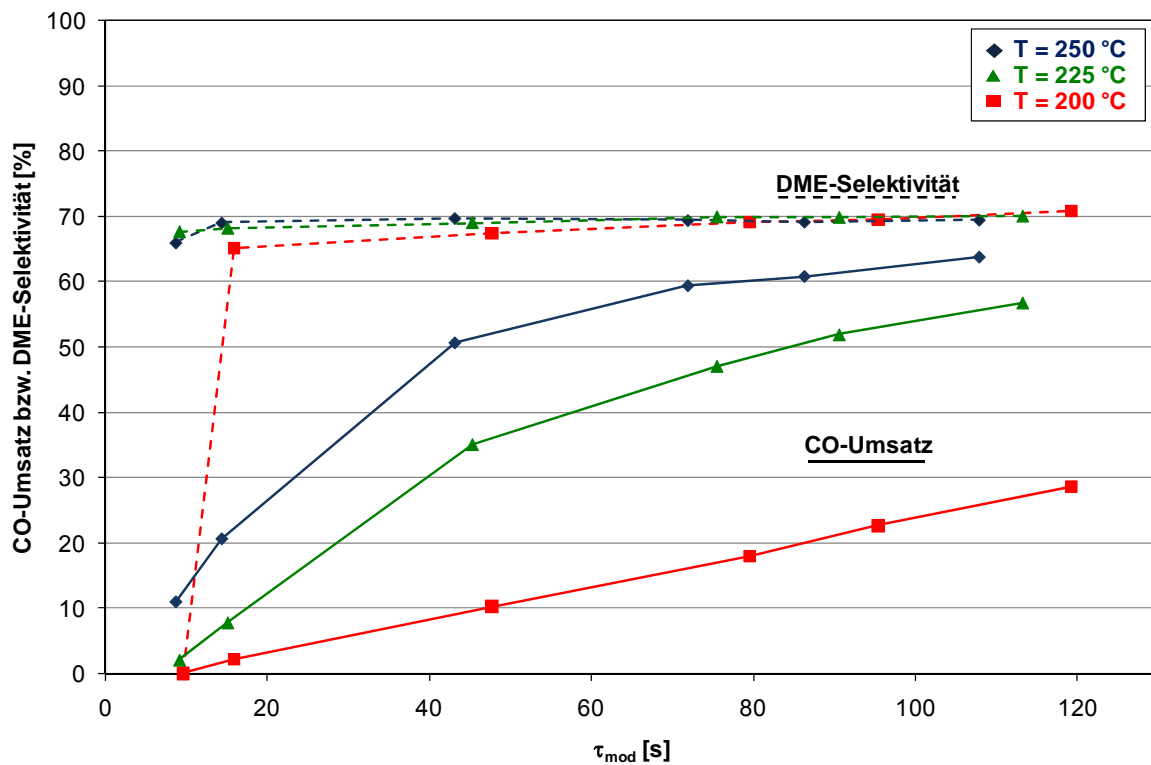


Abbildung 10: Einfluss der Verweilzeit bei verschiedenen Temperaturen auf den CO-Umsatz und die DME-Selektivität beim Standardkatalysatorsystem T-4611 + γ - Al_2O_3 (w:w = 1:1). Reaktionsbedingungen: 200 °C, 225 °C bzw. 250 °C, 51 bar, 40 - 495 ml_N/min, 70% Inertgasverdünnung (Ar+N₂) und $H_2/CO = 1.0$.

Für die Temperaturen 225 und 250 °C zeigen die Kurven den bereits beschriebenen Verlauf, während bei 200 °C alle Messwerte im betrachteten Verweilzeitbereich einen linearen Anstieg zeigen. Mit zunehmender Temperatur steigt der CO-Umsatz an. Die maximale

Umsatzsteigerung durch die Variation der Verweilzeit ist bei Temperaturen $< 225\text{ °C}$ im betrachteten Bereich stark von der Kinetik beeinflusst, da hier alle Messwerte einen linearen Kurvenverlauf aufweisen. Die Umsatzsteigerung beläuft sich auf 28%. Für Verweilzeiten $< 10\text{ s}$ ist bei 200 °C kein Umsatz und somit auch keine DME-Selektivität zu verzeichnen. Bei dieser Temperatur reicht die geringe Kontaktzeit am Katalysator nicht aus, um eine chemische Reaktion zu zulassen.

5.3. Einfluss des Druckes

Da es sich bei der DME-Direktsynthese im Festbettreaktor um eine heterogene Umsetzung von gasförmigen Komponenten in einer nicht molzahlbeständigen Reaktion handelt (vgl. Kap. 3.1), sollte neben Temperatur und Verweilzeit auch der Druck einen Einfluss auf den Reaktionsverlauf haben. Zu klären war, ob der Druck wie eine Verweilzeit- und Konzentrationsmodifikation wirkt oder ob er auch die chemische Reaktion an sich (z.B. Produktverteilung) beeinflusst.

Die Messreihe zur Druckabhängigkeit wurde ebenfalls mit dem Standardkatalysatorsystem bei 250 °C und einem äquimolaren H_2/CO -Verhältnis durchgeführt. Die Ergebnisse (CO-Umsatz, DME-Selektivität) und die berechneten Gleichgewichtsumsätze sind in Abbildung 11 dargestellt. Die gemessene Kurve verläuft, zu niederen Umsätzen versetzt, parallel zu den Gleichgewichtsumsätzen. Durch die Druckerhöhung wird die Gleichgewichtslage der Reaktion auf die Produktseite verschoben. Gemäß dem Prinzip von Le Chatelier steigt der CO-Umsatz mit zunehmendem Druck an, wie auch der Verlauf des Gleichgewichtsumsatzes zeigt. Auf die Produktverteilung nimmt der Druck keinen Einfluss. Die DME-Selektivität bleibt im betrachteten Bereich von 21 bis 81 bar konstant hoch (69 – 70%) und Kohlendioxid umfasst nahezu den restlichen Produktanteil, was für eine Umsetzung der Edukte gemäß der Reaktion nach Gl. 3.12 (vgl. Kap. 3.1.4) spricht. Methanol ($< 1\%$) und höhere Kohlenwasserstoffe ($< 0.5\%$) treten nur in geringen Mengen auf.

Diese Ergebnisse führen zu der Annahme, dass der Druck lediglich eine Verweilzeit- bzw. Konzentrationsmodifikation für die Reaktion darstellt. Um diese Annahme zu prüfen, werden die Drücke in die entsprechenden Verweilzeiten umgerechnet und mit den bisherigen Verweilzeituntersuchungen verglichen, die über eine Änderung des Flusses hervorgerufen wurden (vgl. Kap. 5.2).

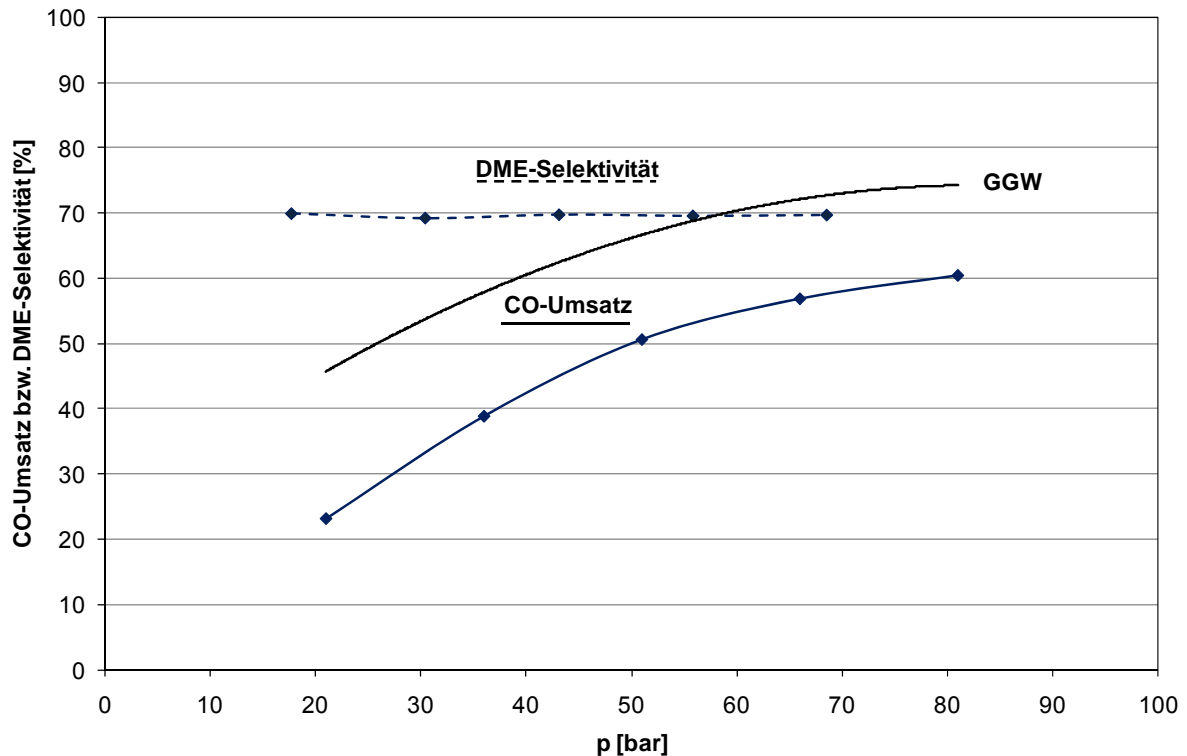


Abbildung 11: Druckabhängigkeit des CO-Umsatzes und der DME-Selektivität beim Standardsystem T-4611 + γ - Al_2O_3 (w:w = 1:1). Reaktionsbedingungen: 250 °C, $\text{H}_2/\text{CO} = 1.0$, 100 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$, 70% Inertgasverdünnung.

Aus Abbildung 12 wird ersichtlich, dass es sich bei der Druckerhöhung lediglich um eine Variation der Verweilzeit handelt. Die beiden Kurvenverläufe sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch. Dieses Ergebnis ist für eine technische Umsetzung der Reaktion sehr bedeutsam, da es eine gewisse Flexibilität in der Reaktionsführung bietet, die bei einer Betrachtung der gesamten Prozesskette, wie beispielsweise des bioliq[®]-Verfahrens, wichtig ist. Die Bedeutsamkeit soll an folgendem Fallbeispiel exemplarisch erläutert werden: Im Rahmen des bioliq[®]-Prozesses wird Biomasse mittels Schnellpyrolyse zu einem energiereichen Slurry verarbeitet, der wiederum in einem Hochdruck-Flugstromvergaser (Betriebsbedingungen: bis 1200 °C und 80 bar) zu Synthesegas umgesetzt wird. Der sich anschließenden Synthesestufe muss eine Gasreinigung vorangeschaltet sein, da ansonsten keine Katalysatorstabilität gewährleistet werden kann. Für die Gasreinigung käme beispielsweise das etablierte Rectisol-Verfahren in Frage [109]. Dieses Verfahren arbeitet typischerweise bei 30 bis 60 bar und Temperaturen < -20 °C, was bedeuten würde, dass das Synthesegas aus dem Hochdruck-Flugstromvergaser zwar nur bedingt dekomprimiert aber stark abgekühlt werden müsste. Dies würde mit einem hohen Energieverlust einhergehen, da in der folgenden Synthesestufe wesentlich höhere Temperaturen erforderlich sind.

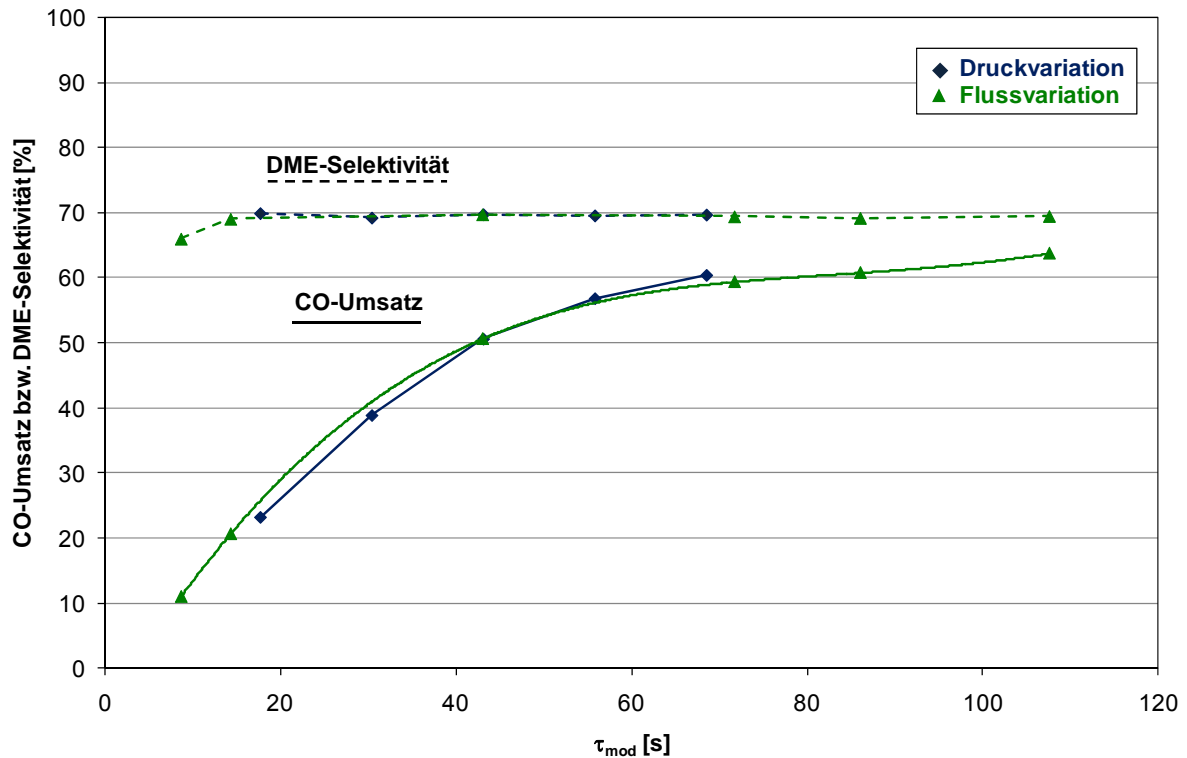


Abbildung 12: Abhängigkeit des CO-Umsatzes und der DME-Selektivität von der Verweilzeit bedingt durch eine Druck- und eine Flussvariation. Reaktionsbedingungen: $\text{H}_2/\text{CO} = 1.0$, $250\text{ }^\circ\text{C}$, 21 – 81 bar, $100\text{ ml}_\text{N}/\text{min}$, 70% Inertgasverdünnung bzw. $\text{H}_2/\text{CO} = 1.0$, $250\text{ }^\circ\text{C}$, 51 bar, 40 – 495 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$, 70% Inertgasverdünnung.

Eine Alternative zu dieser Gaswäsche stellt die sogenannte Heißgasreinigung dar, die am Institut für Technische Chemie des KIT im Bereich thermische Abfallbehandlung entwickelt wird [110]. Diese Reinigung besteht aus vier Stufen: 1. Keramische Kerzenfilter, 2. Festbettadsorption I, 3. Festbettadsorption II, 4. Katalytische Reinigungsstufe. Die erste Stufe soll im Wesentlichen Flugasche und Koks abtrennen. Stufen zwei und drei sind für die Entfernung von Katalysatorgiften wie z.B. HCl und H_2S vorgesehen. In der vierten Stufe werden organische Verbindungen sowie NH_3 und HCN katalytisch abgetrennt. Die Gasreinigung soll bei konstanten Temperaturen zwischen 500 und $800\text{ }^\circ\text{C}$ sowie einem gleichbleibenden Arbeitsdruck von bis zu 100 bar betrieben werden.

5.4. Einfluss verschiedener Katalysatorkombinationen und -mischverhältnisse

Die direkte Umsetzung von Synthesegas zu DME findet häufig an Mischkatalysatoren, die aus unterschiedlichen Komponenten bestehen, statt. Durch das Mischen eines Methanolkatalysators mit einer Dehydratisierungskomponente werden die für die Umsetzung notwendigen bifunktionalen Eigenschaften geschaffen. Der Methanolkatalysator T-4611 zeichnet sich neben seiner Funktion des Umsetzens von Synthesegas zu Methanol dadurch aus, dass er bedingt ebenfalls die WGS katalysiert. Der Ablauf der WGS ist für die DME-Direktsynthese mit CO-reichem Synthesegas eine notwendige Voraussetzung. Aus diesem Grund wird in den folgenden Untersuchungen neben der oben beschriebenen Kombination aus Methanol- und Dehydratisierungskatalysator die Wirkungsweise eines WGS-Katalysators getestet. Bei diesem Katalysator handelt es sich ebenfalls um ein Cu/ZnO-System (Muster: BV123456). Der Katalysator ist in seiner Zusammensetzung einem klassischen Methanolkatalysator auf Cu/ZnO-Basis sehr ähnlich und wirkt gegenüber der Methanolsynthese nicht hemmend.

Die folgenden Ergebnisse beschreiben die Untersuchungen mit vier verschiedenen Katalysatorkombinationen. Die verwendeten Kombinationen sind:

- K1: Standardsystem bestehend aus T-4611 + γ -Al₂O₃ (w:w = 1.0:1.0),
- K2: Kombination aus T-4611 + γ -Al₂O₃ (w:w = 1.5:0.5),
- K3: Shift-Katalysator BV123456 + γ -Al₂O₃ (w:w = 1.0:1.0),
- K4: Kombination aus Methanol- und Shift-Katalysator:
T-4611 + BV123456 + γ -Al₂O₃ (w:w:w = 1.0:0.5:0.5).

In Abbildung 13 werden die Temperaturabhängigkeiten des CO-Umsatzes für die vier Katalysatorkombinationen bei einem H₂/CO-Verhältnis von zwei bzw. eins dargestellt. Die experimentellen Ergebnisse wurden durch die berechneten Gleichgewichtsumsätze ergänzt.

Alle Systeme weisen einheitliche Kurvenverläufe mit dem bekannten Maximum auf. Dieses Maximum liegt bei H₂-reichem Synthesegas (H₂/CO = 2.0) für die Systeme K1, K2 und K4 bei 250 °C. Für das System K3 kann bei diesem H₂/CO-Verhältnis der maximale CO-Umsatz nicht definitiv festgelegt werden. Unter Berücksichtigung des Kurvenverlaufs bei CO-reichem

Synthesegas ($H_2/CO = 1.0$) und der Tatsache, dass die Kurve bereits bei 260 °C abflacht, lässt sich der maximale CO-Umsatz für K3 bei 270 °C vermuten. Die Produktverteilung ist bei allen Systemen und Synthesegaszusammensetzungen sehr ähnlich. Die DME-Selektivität liegt bei 67 bis 70%, jene für Kohlendioxid zwischen 28 und 32%.

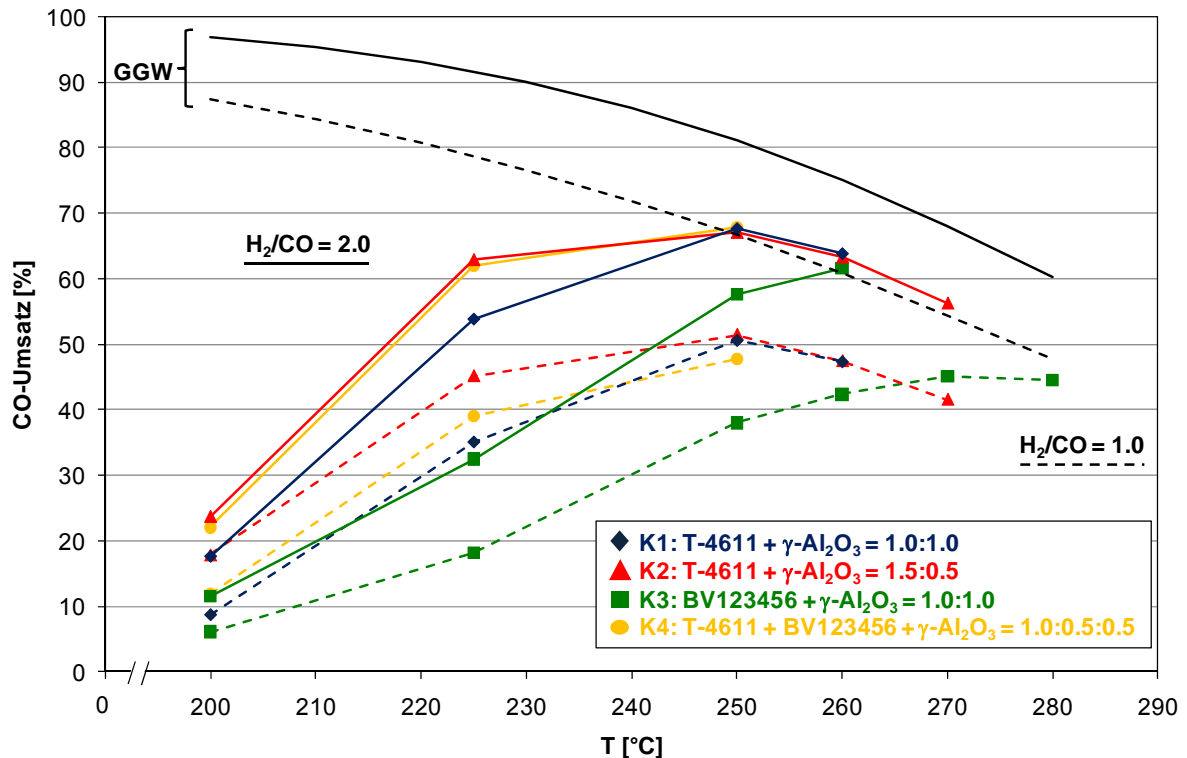


Abbildung 13: Temperaturabhängigkeit des CO-Umsatzes mit verschiedenen Katalysatorsystemen (K1, K2, K3, K4) bei unterschiedlichen H_2/CO -Verhältnissen. Reaktionsbedingungen: 250 °C, 51 bar, 100 ml_N/min, 70% Inertgasverdünnung.

Wird der Anteil an Methanolkatalysator im Katalysatorsystem erhöht (vgl. K2), so wird im Temperaturbereich bis 250 °C gegenüber dem Referenzsystem K1 ein erhöhter CO-Umsatz erreicht. Die Umsatzverläufe von System K2 und K4 sind in H_2 -reichem Synthesegas nahezu gleich. Mit einer Zunahme der Kohlenmonoxidkonzentration ($H_2/CO = 1.0$) wird die Leistungsfähigkeit des Systems K4 etwas geringer. Der Shift-Katalysator als Ersatz für die Methanolkomponente führt im Temperaturbereich bis 260 °C zu schwächeren CO-Umsätzen, weist aber eine höhere Temperaturbeständigkeit auf als die Systeme K1, K2 und K4. Die Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass eine Erhöhung des Cu/ZnO-Katalysatoranteils, in Form des Methanol- oder Shift-Katalysators, im Temperaturbereich < 250 °C in H_2 -reicher Atmosphäre zu einer effizienteren CO-Umsetzung für die hier verwendeten Katalysatoren führt. Die Substitution des Methanolkatalysators durch die Shift-Komponente zeigt, dass die beiden Katalysatoren trotz ihrer großen Ähnlichkeit nicht als

gleichwertig zu betrachten sind. Auch die Kombination aus Methanol- und Shift-Katalysator (K4) zeigt bereits bei einem äquimolaren H_2/CO -Verhältnis eine nur geringfügige Steigerung des CO-Umsatzes. Von Vorteil ist der Shift-Katalysator dann, wenn der Temperaturbereich von 250 °C überschritten wird.

Für ein CO-reiches Synthesegas ($H_2/CO = 1.0$) wurde neben der Temperaturabhängigkeit auch der Einfluss der Verweilzeit bei den verschiedenen Katalysatorkombinationen geprüft. Die Ergebnisse sind in Abbildung 14 wiedergegeben.

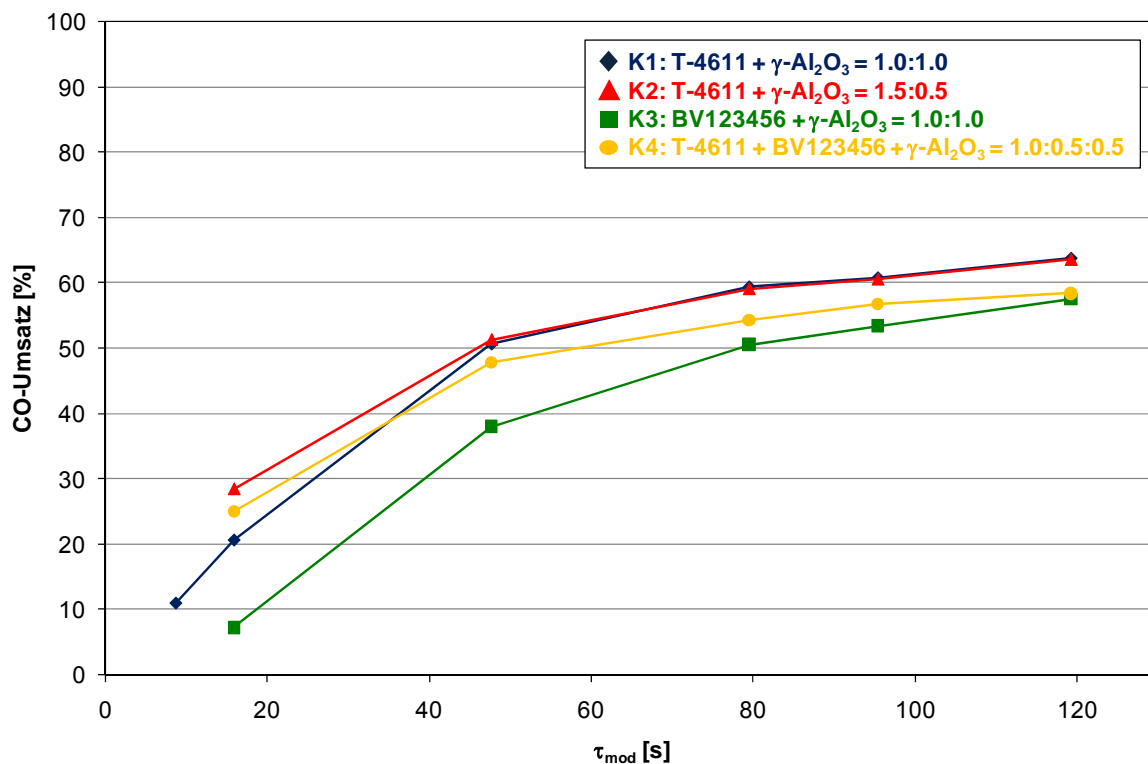


Abbildung 14: Abhängigkeit des CO-Umsatzes von der Verweilzeit bei verschiedenen Katalysatorsystemen (K1, K2, K3, K4). Reaktionsbedingungen: 250 °C, 51 bar, $H_2/CO = 1.0$, 100 ml_N/min, 70% Inertgasverdünnung.

Ähnlich wie die Temperatur beeinflusst die Verweilzeit auch hier den CO-Umsatz stark. Eine Erhöhung der Verweilzeit führt bei allen Systemen zu einem effizienteren CO-Umsatz, wobei die DME-Selektivität Werte zwischen 66 und 70% einnimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass mit steigendem Methanolkatalysatoranteil nur bei geringen Verweilzeiten ($\tau_{mod} < 60$ s) eine Umsatzsteigerung bewirkt wird. Danach weisen die Systeme K1 und K2 quasiidentische Umsatzkurven auf. Wird der Cu/ZnO-Anteil im System durch die Zugabe von Shift-

Katalysator erhöht (vgl. K4), so wird ein geringerer Umsatz erzielt. Die Katalysatorkombination aus Shift-Komponente und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (K3) weist für geringe Verweilzeiten eine deutlich schlechtere Effizienz als die übrigen Systeme auf. Mit zunehmender Verweilzeit gleicht sich dieses System jedoch immer stärker an und erreicht bei ca. 120 s den gleichen Umsatz wie K4.

Die vorangegangenen Untersuchungen zu verschiedenen Katalysatorsystemen haben gezeigt, dass ein Anstieg des Kupfergehaltes, durch Erhöhung des Methanolkatalysatoranteils bzw. durch die Zugabe von zusätzlichem Shift-Katalysator, bedingt zu höheren CO-Umsätzen führt. Dies ist damit zu erklären, dass die Methanolsynthese in diesem Reaktionssystem den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Die Dehydratisierung des gebildeten Methanols verläuft demgegenüber schnell. Dies führt zu dem Effekt, dass durch erhöhten Methanolkatalysatoranteil vermehrt Methanol gebildet wird, welches bei den vorliegenden Massenverhältnissen der Katalysatorkomponenten immer noch nahezu vollständig zu DME und Kohlendioxid umgesetzt werden kann. Die Messreihen zur Wirkungsweise der Verweilzeit haben gezeigt, dass trotz der sehr ähnlichen Katalysatorzusammensetzung der Einsatz eines Methanolkatalysators die Edukte effizienter zu Methanol umsetzt. Der Shift-Katalysator trägt ebenfalls zu einer Steigerung des CO-Umsatzes bei, da auch er die Methanolsynthese teilweise katalysiert. Die Leistungsfähigkeit eines „echten“ Methanolkatalysators erbringt er aber nicht.

Nachdem verschiedene Katalysatorkombinationen untersucht wurden, wurde im Folgenden der Einfluss des Mischverhältnisses der beiden Katalysatoren bestimmt. Eine wichtige Fragestellung ist hierbei, inwieweit die Reaktionsbedingungen auf die optimale Zusammensetzung Einfluss nehmen. Für diese Untersuchungen wurden Methanolkatalysator T-4611 und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in verschiedenen Massenverhältnissen (w:w = 1.0:1.0 (MV 50), 1.5:0.5 (MV 75), 1.6:0.4 (MV 80), 1.7:0.3 (MV 85)) gemischt und eingesetzt. Abbildung 15 zeigt den Einfluss einer Temperaturerhöhung auf die verschiedenen Systeme in H_2 - bzw. CO-reicher Atmosphäre ($\text{H}_2/\text{CO} = 2.0$ bzw. 1.0). Die Ergebnisse für MV 50 und MV 75 wurden bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben (vgl. K1 und K2). Wird der Anteil des Methanolkatalysators weiter erhöht (vgl. MV 80 und MV 85), so bewirkt dies eine erneute Steigerung im CO-Umsatz. Dass der Methanolkatalysatoranteil Einfluss auf die Effizienz der DME-Direktsynthese hat, wird ebenfalls von Venugopal et al. beschrieben [105].

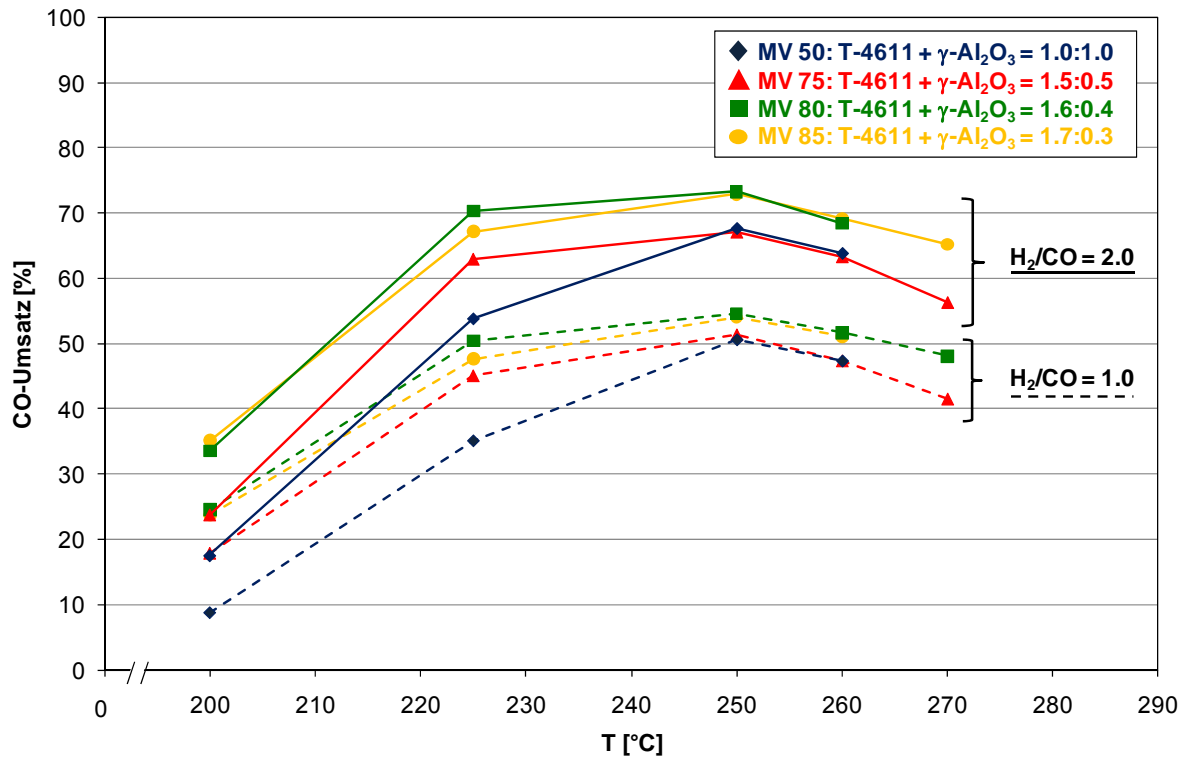


Abbildung 15: Temperaturabhängigkeit des CO-Umsatzes mit verschiedenen Katalysatorzusammensetzungen (T-4611:γ-Al₂O₃ = MV 50, MV 75, MV 80 bzw. MV 85) bei H₂/CO = 2.0 bzw. 1.0. Reaktionsbedingungen: 250 °C, 51 bar, 100 ml_N/min, 70% Inertgasverdünnung.

Tabelle 26: Temperaturabhängigkeit des Umsatzes und der Selektivitäten für die Katalysatorsysteme mit den Zusammensetzungen MV 80 und MV 85 bei H₂/CO = 2.0 bzw. 1.0

| MV 80 | H ₂ /CO | | U _{CO} [%] | | S _{DME} [%] | | S _{CO2} [%] | | S _{MeOH} [%] | | S _{KW} [%] | |
|--------|--------------------|---|---------------------|------|----------------------|------|----------------------|------|-----------------------|-----|---------------------|-----|
| | 2 | 1 | 33.6 | 24.5 | 67.0 | 67.4 | 30.4 | 31.7 | 2.6 | 0.9 | 0.0 | 0.0 |
| 200 °C | 2 | 1 | 33.6 | 24.5 | 67.0 | 67.4 | 30.4 | 31.7 | 2.6 | 0.9 | 0.0 | 0.0 |
| 225 °C | 2 | 1 | 70.3 | 50.5 | 68.1 | 67.0 | 30.8 | 32.3 | 1.1 | 0.5 | 0.0 | 0.2 |
| 250 °C | 2 | 1 | 73.3 | 54.6 | 68.1 | 66.3 | 31.1 | 32.6 | 0.6 | 0.4 | 0.3 | 0.7 |
| 260 °C | 2 | 1 | 68.5 | 51.7 | 67.6 | 66.1 | 31.6 | 33.1 | 0.5 | 0.3 | 0.3 | 0.5 |
| MV 85 | H ₂ /CO | | U _{CO} [%] | | S _{DME} [%] | | S _{CO2} [%] | | S _{MeOH} [%] | | S _{KW} [%] | |
| | 2 | 1 | 35.2 | 23.7 | 61.9 | 63.8 | 24.1 | 27.5 | 14.0 | 8.7 | 0.0 | 0.0 |
| 200 °C | 2 | 1 | 35.2 | 23.7 | 61.9 | 63.8 | 24.1 | 27.5 | 14.0 | 8.7 | 0.0 | 0.0 |
| 225 °C | 2 | 1 | 67.2 | 47.7 | 68.4 | 67.8 | 27.8 | 29.9 | 3.8 | 2.3 | 0.0 | 0.0 |
| 250 °C | 2 | 1 | 72.9 | 54.0 | 69.0 | 67.6 | 28.9 | 30.7 | 1.7 | 1.1 | 0.4 | 0.6 |
| 260 °C | 2 | 1 | 69.2 | 51.1 | 68.6 | 67.4 | 29.3 | 30.6 | 1.5 | 1.0 | 0.6 | 1.0 |

*Reaktionsbedingungen: 51 bar, 100 ml_N/min, 70% Inertgasverdünnung

Für die Systeme MV 80 und MV 85 sind in Tabelle 26 die Selektivitäten der Produkte aufgelistet. Die Reaktionsabläufe ändern sich durch die unterschiedlichen Mischungsverhältnisse nicht. Das gewünschte Produkt DME wird neben Kohlendioxid mit gewohnt hoher Selektivität synthetisiert. Eine Dehydratisierung über DME hinaus zu höheren Kohlenwasserstoffen (KW) erfolgt kaum. Wird der Anteil des Methanolkatalysators im Katalysatorsystem höher, so steigt, besonders in CO-reicher Atmosphäre, die Menge an nicht umgesetzten Methanol im Produkt.

Mit den Systemen MV 50 und MV 80 folgten Untersuchungen bei unterschiedlichen H_2/CO -Verhältnissen mit dem Ziel, den Einfluss der Verweilzeit zu bestimmen. Abbildung 16 zeigt die Ergebnisse mit den bekannten Kurvenverläufen. Eine zunehmende Verweilzeit in Verbindung mit einem sinkenden H_2/CO -Verhältnis führt dazu, dass die Umsatzsteigerung durch einen höheren Anteil an Methanolkatalysator geringer wird.

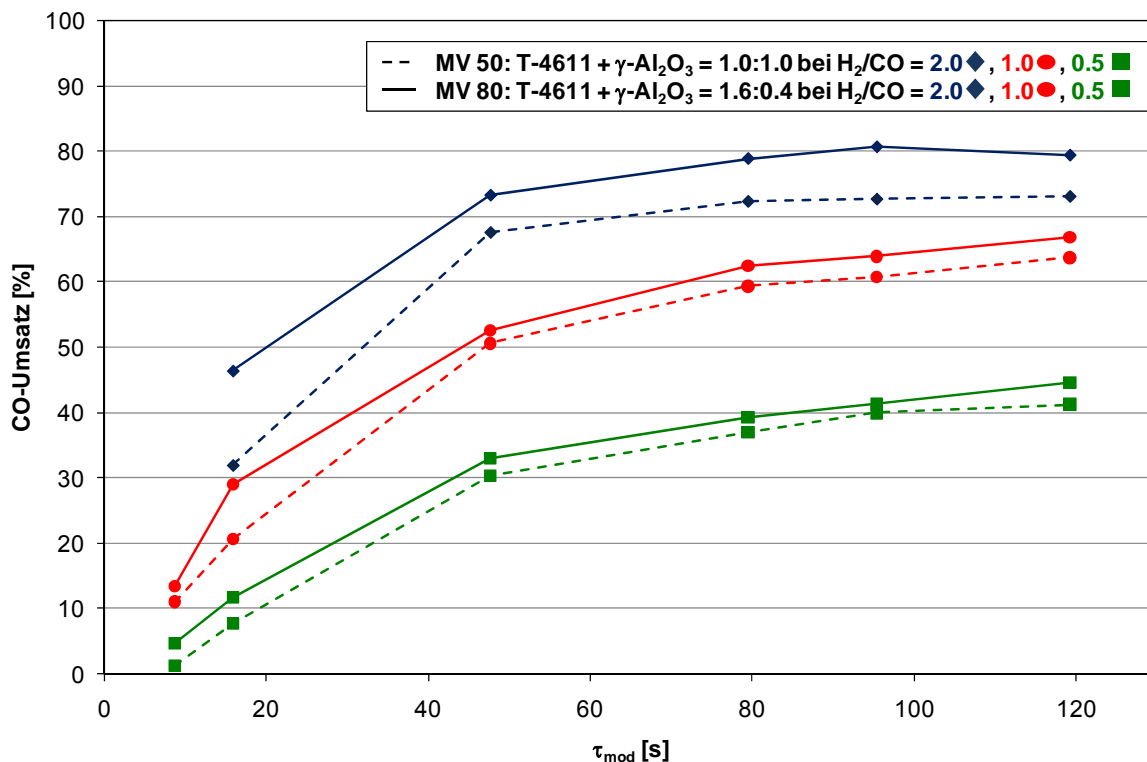


Abbildung 16: Abhängigkeit des CO-Umsatzes von der Verweilzeit mit zwei verschiedenen Katalysatorzusammensetzungen MV 50 und MV 80 bei unterschiedlichen H_2/CO -Verhältnissen (2.0, 1.0, 0.5). Reaktionsbedingungen: 250 °C, 51 bar, 100 ml_N/min, 70% Inertgasverdünnung.

Beide Systeme (MV 50 und MV 80) halten die Produktzusammensetzung über den betrachteten Verweilzeitbereich nahezu konstant (S_{DME} : 67 – 70%, S_{CO_2} : 28 – 30%, S_{MeOH} : < 1.8%, S_{KW} : < 1.0%). Wie die Untersuchungen zeigen, ist eine allgemeingültige, optimale Katalysatorzusammensetzung schwer zu formulieren, da diese stark von den vorliegenden Reaktionsbedingungen abhängt. Generell kann festgehalten werden, dass eine Erhöhung des Methanolkatalysatoranteils zu einer Steigerung des CO-Umsatzes führt. Das Ausmaß der Umsatzsteigerung ist jedoch stark von den Reaktionsbedingungen abhängig. Des Weiteren muss beachtet werden, dass diese Umsatzsteigerung mit einer Erhöhung der Betriebskosten verbunden ist, da ein Methanolkatalysator teurer als $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist. Ob eine Erhöhung des Methanolkatalysatoranteils einen wirtschaftlichen Nutzen bringen könnte, hängt von den Betriebsbedingungen und der Standzeit des Katalysators ab und wäre individuell zu entscheiden. Darüber hinaus ist zu beachten, dass auch die gewählten Katalysatoren selbst einen großen Einfluss auf ein optimales Mischungsverhältnis haben. So fanden Wang et al., dass bei gleichem Methanolkatalysator die optimale Menge an Dehydratisierungskatalysator, von dessen Eigenschaften abhängt [111].

5.5. Einfluss der Synthesegaskonzentration

Die für die Untersuchungen verwendete Laboranlage II (vgl. Kap. 4.4) verfügt über keine Reaktorkühlung. Da es sich bei der DME-Direktsynthese um eine stark exotherme Reaktion handelt (-254.7 kJ/mol, s. Gl. 3.12), wurden die bisherigen Untersuchungen mit einem hochverdünnten Synthesegas durchgeführt. Die Inertgasverdünnung soll eine Temperaturkontrolle ohne Temperaturspitzen gewährleisten, um reproduzierbare Messungen und einen flexiblen Betrieb der Laboranlage über einen großen Parameterbereich zu ermöglichen. Bei Reaktionsbedingungen von 250 °C, 51 bar und 100 ml_N/min wurde für verschiedene H₂/CO-Verhältnisse der Einfluss der Synthesegaskonzentration bestimmt. Hierzu wurde das bereits im vorherigen Kapitel beschriebene Katalysatorsystem MV 80 verwendet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 17 dargestellt.

Eine Erhöhung der Synthesegaskonzentration und ein damit verbundener Anstieg der Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Partialdrücke im Reaktor führen zu einer Steigung des CO-Umsatzes. Nicht nur der dabei erzielte maximale Umsatz ist von der Synthesegaszusammensetzung abhängig, sondern auch der durch die Konzentrationserhöhung bewirkte Anstieg des Umsatzes. Während bei einem H₂/CO-Verhältnis von zwei mit steigender

Synthesegaskonzentration ein Umsatzanstieg um ca. 14% erzielt wurde, belief sich dieser für CO-reichere Synthesegase auf 27% ($H_2/CO = 1.0$) bzw. 11% ($H_2/CO = 0.5$). Die DME-Selektivitäten bleiben für ein H_2/CO -Verhältnis von zwei und eins konstant hoch bei 67 bis 68%. Bei sehr CO-reichem Synthesegas sinkt die DME-Selektivität zu Gunsten des Kohlendioxidanteils bei einer Konzentrationserhöhung auf ca. 60% ab. Die CO_2 -Selektivität beträgt dabei 38% und liegt deutlich über dem nach Gl. 3.12 theoretischen Maximalwert von 33%, was die Annahme bestätigt, dass mit steigendem CO-Anteil ($H_2/CO < 1.0$) die WGSR verstärkt abläuft.

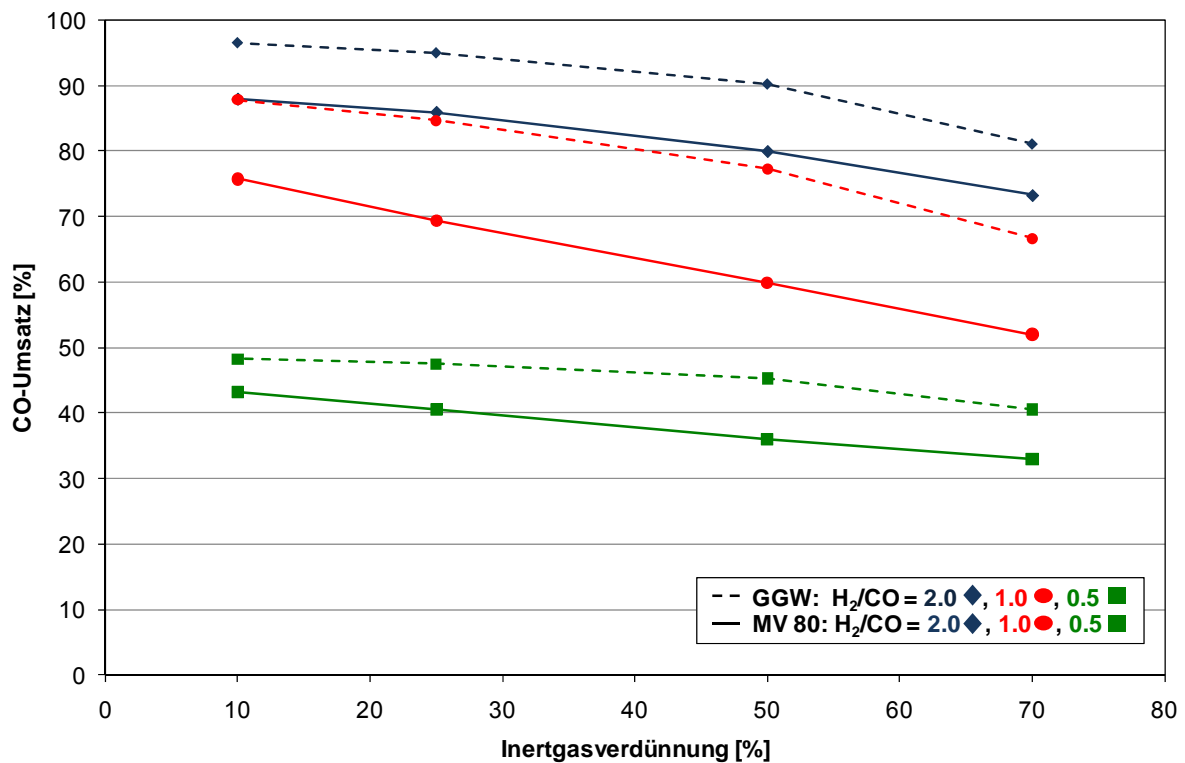


Abbildung 17: Einfluss der Synthesegaskonzentration auf den CO-Umsatz bei unterschiedlichen H_2/CO -Verhältnissen (2.0, 1.0, 0.5) für das Katalysatorsystem MV 80. Reaktionsbedingungen: 250 °C, 51 bar, 100 ml_N/min.

5.6. Einfluss der Partikelgröße

Die Untersuchungen zum Einfluss der Partikelgröße wurden mit dem Standardkatalysatorsystem (T-4611 + γ -Al₂O₃, w:w = 1:1, $m_{\text{ges}} = 2$ g) durchgeführt. Die beiden Katalysatoren wurden hierfür durch Mörsern und Sieben auf verschiedene Korngrößen (80 – 160 μm , 355 – 500 μm , 630 – 800 μm , 800 – 1400 μm) gebracht. In Tabelle 27 sind die gemessenen spezifischen Oberflächen für beide Katalysatoren für die verschiedenen Korngrößen aufgeführt.

Tabelle 27: BET-Oberfläche für beide Katalysatoren mit verschiedenen Korngrößen

| Korngröße | 80 – 160 μm | 355 – 500 μm | 630 – 800 μm | 800 – 1400 μm |
|--|------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| BET T-4611 [m^2/g] | 67 | 65 | 63 | 59 |
| BET γ -Al ₂ O ₃ [m^2/g] | 209 | 209 | 197 | 190 |

Der Methanolkatalysator weist für alle Korngrößen eine spezifische Oberfläche von 59 bis 67 m^2/g auf und liegt damit deutlich unter der BET-Oberfläche des γ -Al₂O₃ (190 – 210 m^2/g). Dass die BET-Oberfläche über die verschiedenen Korngrößen hinweg nahezu gleich bleibt, liegt darin begründet, dass durch ein Verkleinern der Partikel zwar deren äußere, geometrische Oberfläche vergrößert, aber das Porensystem nicht nennenswert beeinflusst wird. Die Anzahl der Mikro- und Mesoporen bleibt demnach auch beim Mahlen der Probe erhalten. Sollten während des Zerkleinerns Mesoporen gebrochen werden, so würde die Anzahl der Poren steigen, aber ihre Kapazität und damit ihre innere Oberfläche geringer werden, so dass dies in der Summe kaum Einfluss auf die BET-Oberfläche hat. Der Beitrag, der zur spezifischen Oberfläche über die Geometrie der Partikel bei Variation der Korngröße eingebracht wird, ist gegenüber der spezifischen Gesamtoberfläche bei den hier vorliegenden Proben vernachlässigbar, so dass die durch Zerkleinern bewirkte Erhöhung der spezifischen „geometrischen“ Oberfläche kaum messbare Auswirkungen auf die BET-Oberfläche hat. In Kapitel 4.2 wurden das Porenvolumen und die Porenradienverteilung des Methanolkatalysators T-4611 und des Dehydratisierungskatalysators γ -Al₂O₃ bereits exemplarisch für die Kornfraktion 355 bis 500 μm dargestellt. Während der T-4611 zum großen Teil Makroporen ($d > 50$ nm) aufweist, besteht das Porensystem des γ -Al₂O₃ vorzugsweise aus Mesoporen ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$). Das Porenvolumen des γ -Al₂O₃ ist mit 0.565 cm^3/g gut doppelt so groß wie jenes des Katalysators T-4611 mit ca. 0.257 cm^3/g .

Für die Bestimmung der Effizienz der Systeme gegenüber der DME-Direktsynthese wurden die Katalysatoren mit gleichen Kornfraktionen zu gleichen Gewichtsanteilen mechanisch miteinander gemischt und direkt im Reaktor bei Umgebungsdruck und langsamer Temperaturerhöhung mit Wasserstoff aktiviert. In Tabelle 28 sind die Ergebnisse bei 51 bar und 250 °C für verschiedene H₂/CO-Verhältnisse aufgelistet. Der Einfluss der Partikelgröße auf den CO-Umsatz und die Produktverteilung ist bei einem H₂/CO-Verhältnis von zwei eher gering. Mit steigender Kohlenmonoxidkonzentration verstärkt sich die Tendenz, dass der CO-Umsatz mit geringerer Partikelgröße ansteigt. Die Selektivitäten sind hiervon nicht betroffen. Da die BET-Oberfläche des Katalysatorsystems trotz variierender Korngröße nahezu unverändert bleibt, lässt sich diese Beobachtung eher darauf zurückführen, dass mit kleiner werdender Korngröße die Partikel dichter zusammenliegen und besser vermischt sind.

Tabelle 28: Ergebnisse zur DME-Direktsynthese mit einem Katalysatorsystem bestehend aus T-4611 und γ -Al₂O₃ (w:w = 1:1) mit verschiedenen Korngrößen und H₂/CO-Verhältnissen

| Korngröße [μm] | H ₂ /CO [-] | U _{CO} [%] | S _{DME} [%] | S _{CO2} [%] | S _{MeOH} [%] | S _{KW} [%] |
|--------------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|
| 80 – 160 | 2.0 | 71 | 69.7 | 29.0 | 1.2 | 0.1 |
| | 1.0 | 54 | 69.2 | 29.9 | 0.7 | 0.2 |
| | 0.5 | 32 | 68.8 | 30.5 | 0.4 | 0.3 |
| 355 – 500 | 2.0 | 68 | 70.3 | 28.2 | 1.3 | 0.2 |
| | 1.0 | 51 | 69.7 | 29.2 | 0.8 | 0.3 |
| | 0.5 | 30 | 68.6 | 30.3 | 0.6 | 0.5 |
| 630 – 800 | 2.0 | 68 | 69.7 | 28.7 | 1.3 | 0.3 |
| | 1.0 | 48 | 68.4 | 30.2 | 0.8 | 0.6 |
| | 0.5 | 27 | 68.1 | 30.2 | 0.6 | 1.1 |
| 800 – 1400 | 2.0 | 67 | 69.3 | 28.9 | 1.5 | 0.3 |
| | 1.0 | 46 | 66.3 | 32.2 | 1.1 | 0.4 |
| | 0.5 | 26 | 66.5 | 31.4 | 0.9 | 1.2 |

*Reaktionsbedingungen: 250 °C, 51 bar, 100 ml_N/min, 70% Inertgasverdünnung

In Abbildung 18 ist die Temperaturabhängigkeit der Katalysatorsysteme mit unterschiedlicher Korngröße dargestellt. Aus ihr geht hervor, dass feine Partikel dem CO-Umsatz förderlich sind. Diese Beobachtung verstärkt sich mit steigendem Kohlenmonoxidanteil im Synthese-

gas und tritt vor allem bei optimaler Reaktionstemperatur (hier: 250 °C) auf. Die DME-Selektivität liegt bei allen Messungen konstant bei 65 bis 70%, den zweitgrößten Anteil bildet Kohlendioxid. Der Methanolgehalt in der Produktverteilung liegt bis 225 °C im Bereich von 1 bis 3% und sinkt dann oberhalb von 225 °C auf < 1% ab. Geringe Mengen an höheren Kohlenwasserstoffen sind ebenfalls im Produkt enthalten. Während die Konzentration der Kohlenwasserstoffe bei den Systemen mit feinen Partikeln (80 – 500 µm) nur einen geringen Anteil unterhalb von 0.5% ($H_2/CO = 2.0$ bzw. 1.0) bzw. 1% ($H_2/CO = 0.5$) ausmacht, steigt diese für gröbere Korngrößen (630 – 1400 µm) mit steigendem Kohlenmonoxidgehalt im Synthesegas auf bis zu 2.5% an.

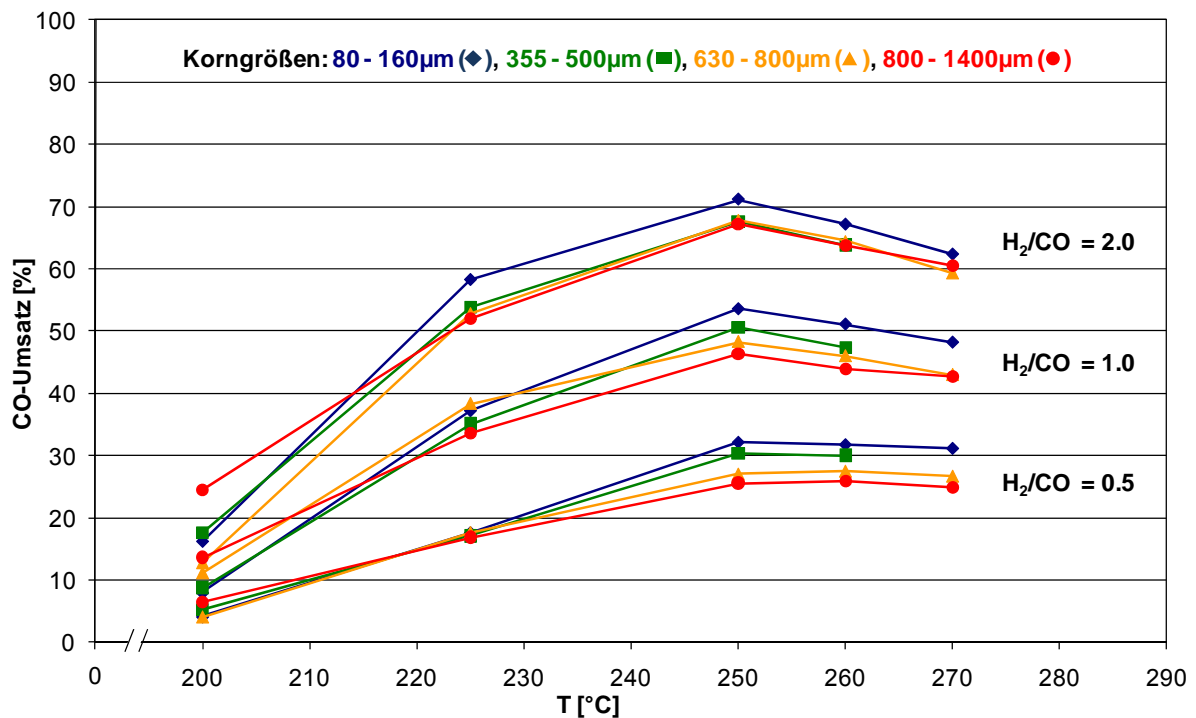


Abbildung 18: Temperaturabhängigkeit des CO-Umsatzes beim Standardkatalysator mit unterschiedlichen Korngrößen (80 – 160 µm, 355 – 500 µm, 630 – 800 µm, 800 – 1400 µm) und H_2/CO -Verhältnissen. Reaktionsbedingungen: 51 bar, 100 ml_N/min, 70% Inertgasverdünnung.

Für ein äquimolares H_2/CO -Verhältnis wurde bei einer Reaktionstemperatur von 250 °C der Einfluss der Verweilzeit bei diesen Katalysatorsystemen mit verschiedenen Korngrößen untersucht. Die Ergebnisse zeigt Abbildung 19. Die Kurvenverläufe sind für alle Systeme gleich. Mit zunehmender Verweilzeit steigt der CO-Umsatz an, während die DME-Selektivität (67 – 70%) und die CO_2 -Selektivität (29 – 32%) nahezu konstant bleiben. Bei den Systemen mit großen Partikeln beträgt der Methanolanteil bei sehr geringer Verweilzeit (< 20 s) bis zu 3%, sinkt mit kleiner werdenden Partikeln und steigender Verweilzeit aber auf < 1% ab. Dies

liegt wahrscheinlich daran, dass das gebildete Methanol, trotz der generell sehr schnell ablaufenden Dehydratisierung, bei zu großen Raumgeschwindigkeiten nicht effizient genug umgesetzt werden kann. Diese Beobachtung ist mit steigender Partikelgröße umso ausgeprägter, da hier der Kontakt der verschiedenen Katalysatoren im Vergleich zu den Systemen mit feiner Körnung geringer ist. Die Konzentration der Kohlenwasserstoffe liegt bei allen Systemen unterhalb von 1%. Mit zunehmender Verweilzeit gleichen sich die CO-Umsätze der verschiedenen Systeme einander an. Der positive Effekt bedingt durch das kompaktere Katalysatorbett der feineren Partikel wird allerdings durch die geringen Raumgeschwindigkeiten kompensiert.

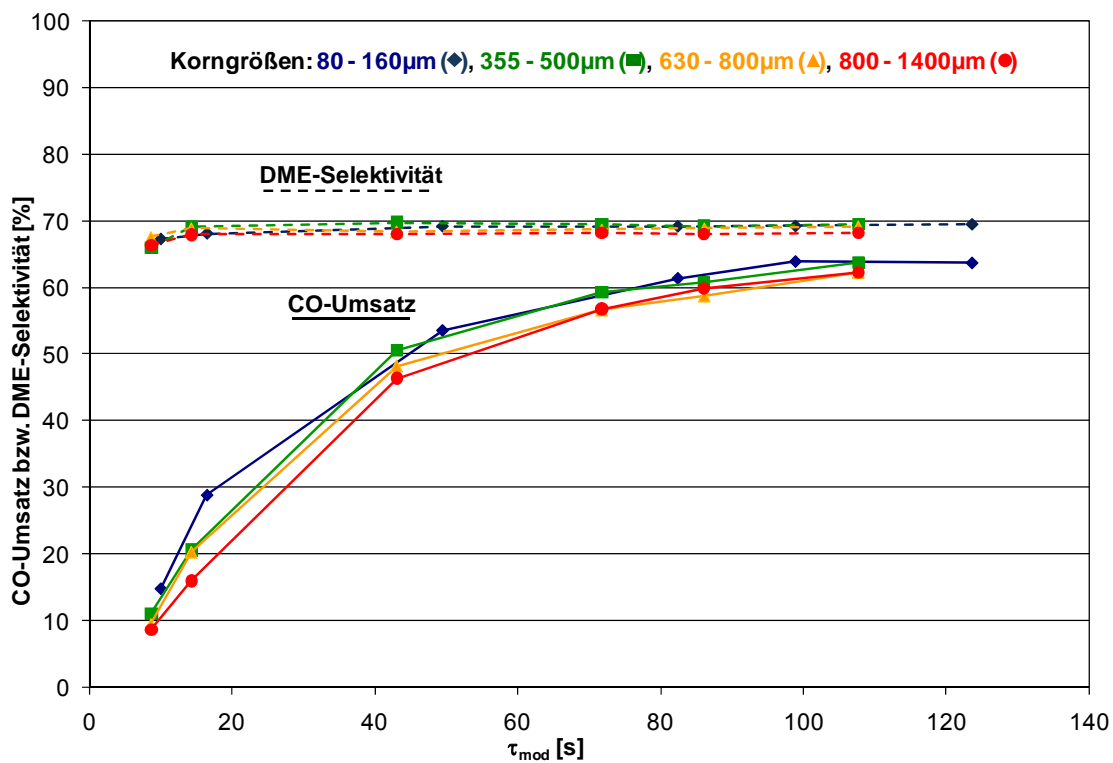


Abbildung 19: Verweilzeitabhängigkeit des CO-Umsatzes und der DME-Selektivität bei unterschiedlichen Korngrößen (80 – 160 μm , 355 – 500 μm , 630 – 800 μm , 800 – 1400 μm). Reaktionsbedingungen: 51 bar, 250 °C, $\text{H}_2/\text{CO} = 1.0$, 70% Inertgasverdünnung.

Neben dem Einfluss von Temperatur und Verweilzeit wurde für ein äquimolares H_2/CO -Verhältnis die Auswirkung der Synthesegaskonzentration untersucht. Die Versuche wurden bei 250 °C und einem Gesamtvolumenstrom von 100 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$ durchgeführt. Die Synthesegaskonzentration wurde schrittweise von 30 auf 90% erhöht bzw. der Inertgasanteil von 70 auf 10% erniedrigt und der Umsatz sowie die Produktverteilung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 20 dargestellt.

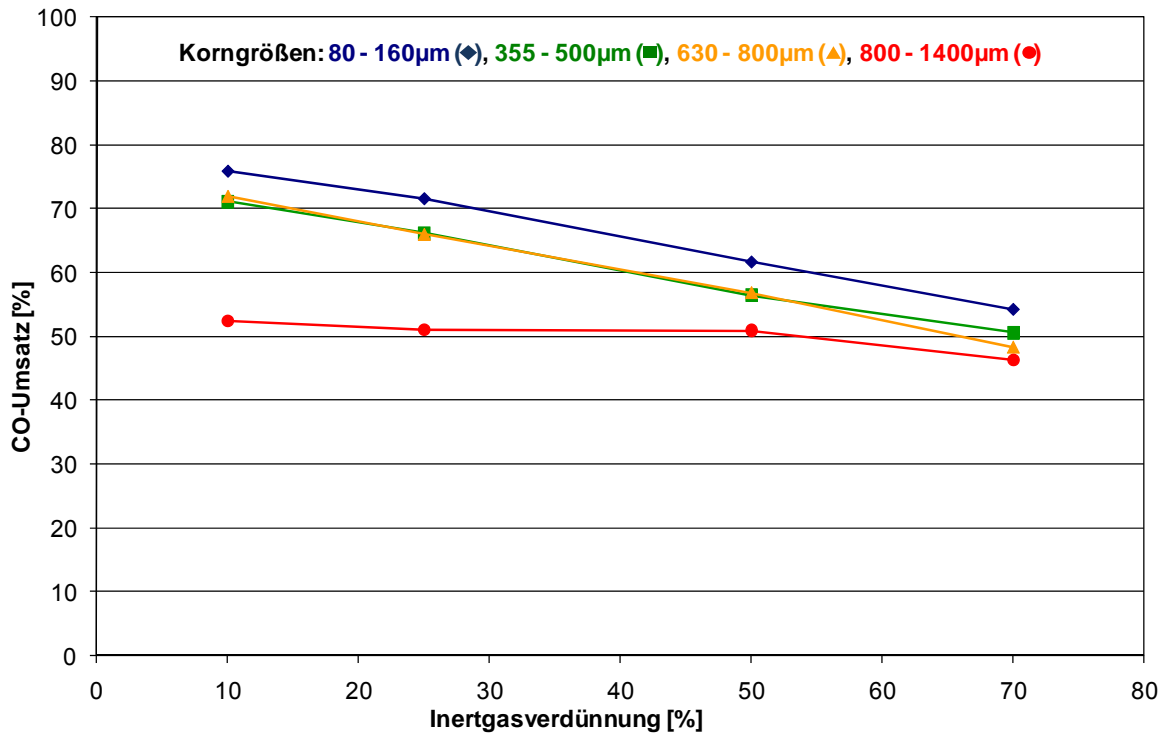


Abbildung 20: Einfluss der Synthesegaskonzentration auf den CO-Umsatz bei Systemen mit unterschiedlicher Korngröße (80 – 160 µm, 355 – 500 µm, 630 – 800 µm, 800 – 1400 µm). Reaktionsbedingungen: 51 bar, 250 °C, H₂/CO = 1.0, 100 ml_N/min.

Für Partikelgrößen zwischen 80 und 800 µm steigt der CO-Umsatz mit abnehmender Inertgaskonzentration deutlich an. Die Produktverteilung bleibt bei allen Einstellungen konstant. DME wurde mit einer Selektivität von 69% und Kohlendioxid mit 29% gebildet. Das entstandene Methanol wurde nahezu vollständig dehydratisiert (Selektivität: < 1%) und Kohlenwasserstoffe wurden lediglich im Bereich < 0.5% gefunden. Bei einer Korngröße oberhalb von 800 µm können die zuvor beschriebenen Beobachtungen nur bedingt gemacht werden. Auch bei dieser Partikelgröße steigt der CO-Umsatz mit einer Erhöhung der Synthesegaskonzentration an. Der Anstieg fällt im Vergleich zu den anderen Systemen wesentlich flacher aus. Während bei dem System mit einer Korngröße von 355 bis 500 µm durch die Konzentrationserhöhung eine Umsatzsteigerung um fast 20% erreicht wurde, führt diese Reaktionsvariation bei der Korngröße von 800 bis 1400 µm lediglich zu einer Umsatzerhöhung um 6%. Auch die Produktverteilung dieses Systems weicht von den anderen ab. Mit steigender Synthesegaskonzentration nimmt der Methanolanteil im Produkt von 1 auf 3% zu. Die entstehende Menge an Methanol wird demnach nicht so effizient wie bei den anderen Systemen umgesetzt. Da die Massenanteile in allen Katalysatorsystemen konstant gehalten wurden und die Menge an Dehydratisierungskatalysator bei den anderen Partikelgrößen ausreichend war, die Methanolkonzentration im Produkt unterhalb von 1% zu halten,

bestätigt diese Beobachtung die bei größeren Körnungen auftretende schlechtere Durchmischung der Katalysatoren und den geringeren Kontakt der Komponenten untereinander.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Partikelgröße teilweise einen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit des Katalysatorsystems hat. Hinsichtlich der Effizienz sind feine Partikel zu bevorzugen. Bei einem technischen Prozess im Festbettreaktor darf jedoch der Druckverlust und ein möglicher Katalysatoraustrag nicht vernachlässigt werden, was die Wahl der Partikelgröße einschränkt.

5.7. Einfluss der Katalysatorschüttung

Im Folgenden wurde untersucht, welchen Einfluss die Anordnung der zwei Katalysatoren im Katalysatorbett hat. Hierzu wurden erneut der Standardkatalysator ($w:w = 1:1$, $m_{\text{ges}} = 2 \text{ g}$, Korngröße: $355 - 500 \mu\text{m}$) eingesetzt. Die beiden Katalysatoren wurden einmal, wie oben bereits beschrieben, mechanisch vermischt. Im zweiten Versuch wurden sie mit äquivalentem Massenanteil an Inertmaterial (Siliciumcarbid) versetzt und gemischt. Beim dritten Versuch wurden die beiden Katalysatoren übereinander geschichtet, so dass das Synthesegas zunächst eine Schicht Methanolkatalysator durchlief und danach direkt auf den Dehydratisierungskatalysator traf. Für die Messungen des CO-Umsatzes und der Produktverteilung wurden folgende Reaktionsbedingungen gewählt: $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 51 \text{ bar}$, $\dot{V}_{\text{ges}} = 100 \text{ ml}_\text{N}/\text{min}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 1.0$, 70% Inertgasverdünnung. Die Ergebnisse der Versuche zeigt Tabelle 29.

Tabelle 29: Ergebnisse der Untersuchungen mit gemischtem und geschichtetem Katalysatorbett, bestehend aus T-4611 + $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und optional SiC

| Katalysatorbett | U_{CO} [%] | S_{DME} [%] | S_{CO_2} [%] | S_{MeOH} [%] | S_{KW} [%] |
|---|---------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| Versuch 1 (gemischt) ^{a,b} | 50.6 | 69.7 | 29.2 | 0.8 | 0.3 |
| Versuch 2 (gemischt + SiC) ^{a,c} | 51.9 | 69.7 | 28.7 | 0.0 | 1.6 |
| Versuch 3 (geschichtet) ^{a,b} | 20.1 | 62.3 | 34.6 | 0.5 | 2.6 |

^a Reaktionsbedingungen: $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 51 bar, $\text{H}_2/\text{CO} = 1.0$, 70% Inertgasverdünnung

^b T-4611 + $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($w:w = 1:1$)

^c T-4611 + $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + SiC ($w:w:w = 1:1:2$)

Wie die Ergebnisse zeigen, hat die Beschaffenheit der Katalysatorschüttung einen großen Einfluss auf den CO-Umsatz und teilweise auch auf die Produktverteilung. Mit den geschichteten Katalysatorkomponenten verringert sich der Umsatz um mehr als die Hälfte im Vergleich zur Katalysatormischung. Des Weiteren verändert sich die Produktverteilung. Während der Anteil an DME um ca. 7% zurückgeht, erhöhen sich die im Produktgas enthaltenen Mengen an Kohlendioxid und der Anteil an Kohlenwasserstoffen (Methan, Ethan/en, Propan/en, Butan). Die Verringerung des CO-Umsatzes kann mit der Gleichgewichtslimitierung der Methanolsynthese erklärt werden. Durch die Schichtung der Katalysatoren wird das gebildete Methanol nicht in situ zu DME dehydratisiert, wodurch das Methanol dem Gleichgewicht nicht entzogen wird, was zu einer Limitierung des Umsatzes führt. In der zweiten Katalysatorschicht, bestehend aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, wird das gebildete Methanol vorzugsweise zu DME dehydratisiert, aber auch zu Kohlenwasserstoffen ($\text{C}_1 - \text{C}_4$) umgesetzt.

Mit einem gemischten Katalysatorbett lässt sich mit (Versuch 2) und ohne Siliciumcarbidanteil (Versuch 1) ein konstant hoher CO-Umsatz von 50 bis 52% erzielen. Die Produktverteilung ist bei beiden Messungen nahezu identisch, was die DME- und CO_2 -Selektivität betrifft. Unterschiede treten in den Quantitäten von Methanol und Kohlenwasserstoffen auf. Während mit dem Standardsystem (T-4611 + $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, w:w = 1:1) ein geringer Anteil des gebildeten Methanols nicht dehydratisiert wurde, kam es beim Katalysatorbett mit einem Zusatz von Siliciumcarbid zu einer vollständigen Umsetzung des Methanols und vermehrt zur Bildung von Kohlenwasserstoffen. Die Verweilzeit bezüglich der Aktivkomponenten hat sich bei den beiden Versuchen nicht geändert, allerdings wird das Katalysatorbett durch den Siliciumcarbidanteil leicht über ein größeres Volumen gestreckt, was die geringen Unterschiede in der Produktverteilung erklären könnte.

5.8. Einfluss der Aktivierungs- und Einfahrprozedur

Es ist bekannt, dass durch eine Vorbehandlung bzw. Aktivierung des Katalysators seine Aktivität maßgeblich beeinflusst werden kann. Um das Ausmaß dieses Einflusses zeigen zu können, wurden Untersuchungen durchgeführt, bei denen das Katalysatorsystem (T-4611 + γ -Al₂O₃, w:w = 1:1, m_{ges} = 2 g) zum einen vor der eigentlichen Reaktion mit H₂/Ar und Wasserstoff aktiviert wurde und zum andern solche ohne Aktivierung. Die thermische Behandlung der Systeme war bei allen Versuchen identisch. Die Aktivierung erfolgte unter H₂/Ar (2% H₂) und reinem Wasserstoff, wobei die Temperatur langsam bei Atmosphärendruck von 35 auf 250 °C erhöht wurde (vgl. Kap. 4.5). Der Aktivierungsprozess dient im Wesentlichen dazu, den Kupferoxidanteil des Methanolkatalysators zu Kupfer zu reduzieren. Daneben wird der Dehydratisierungskatalysator, der eine hohe Affinität gegenüber Wasser aufweist, durch die thermische Behandlung getrocknet. Optional wurde das System nach der Vorbehandlung in H₂-reicher Atmosphäre (H₂/CO > 2) solange eingefahren (ca. 16 h), bis sich ein konstanter CO-Umsatz einstellte. Für das Einfahren wurden folgende Reaktionsbedingungen ausgewählt: T = 250 °C, p = 51 bar, H₂/CO = 3.4, \dot{V}_{ges} = 100 ml_N/min und 70% Inertgasverdünnung. Nach der jeweiligen Vorbehandlung des Katalysators wurde die Effizienz der Systeme geprüft (Reaktionsbedingungen: T = 250 °C, p = 51 bar, H₂/CO = 1.5, \dot{V}_{ges} = 100 ml_N/min und 70% Inertgasverdünnung). Die Ergebnisse sind in Abbildung 21 dargestellt und zeigen deutlich, dass eine Aktivierung des Katalysators vor der Reaktion essentiell für eine gute Aktivität ist. Die Katalysatoren, die aktiviert wurden, erzielten CO-Umsätze von ca. 70%, während der CO-Umsatz der nicht aktivierten Katalysatoren mit ca. 60% deutlich geringer ist. Es ist demnach ein merklicher Unterschied, ob der Kupferoxidanteil des Katalysators vor Reaktion zu metallischem Kupfer reduziert wurde oder ob die Reduktion simultan mit der Reaktion verläuft. Da während der DME-Synthese sowohl Wasserstoff als auch Kohlenmonoxid anwesend sind, kann der Kupferoxidanteil des Katalysators auch während der Reaktion reduziert und somit der Katalysator aktiviert werden. Je nach Reaktionsatmosphäre, d.h. Wasserstoff- und Kohlenmonoxidanteil im Eduktgas, erfolgt die Reduktion des Katalysators unterschiedlich schnell. Wird der Katalysator mit H₂-reichem Synthesegas zunächst eingefahren, so erreicht er fast von Beginn an seine maximale Leistungsfähigkeit, wohingegen der Katalysator mit einem geringeren Wasserstoffanteil im Synthesegas mehrere Stunden (ca. 11 h) benötigt, um den gleichen CO-Umsatz zu erzielen. Die Effizienz dieser beiden Systeme (3. und 4.) ist deutlich geringer als die der zuvor mit Wasserstoff aktivierten Katalysatoren.

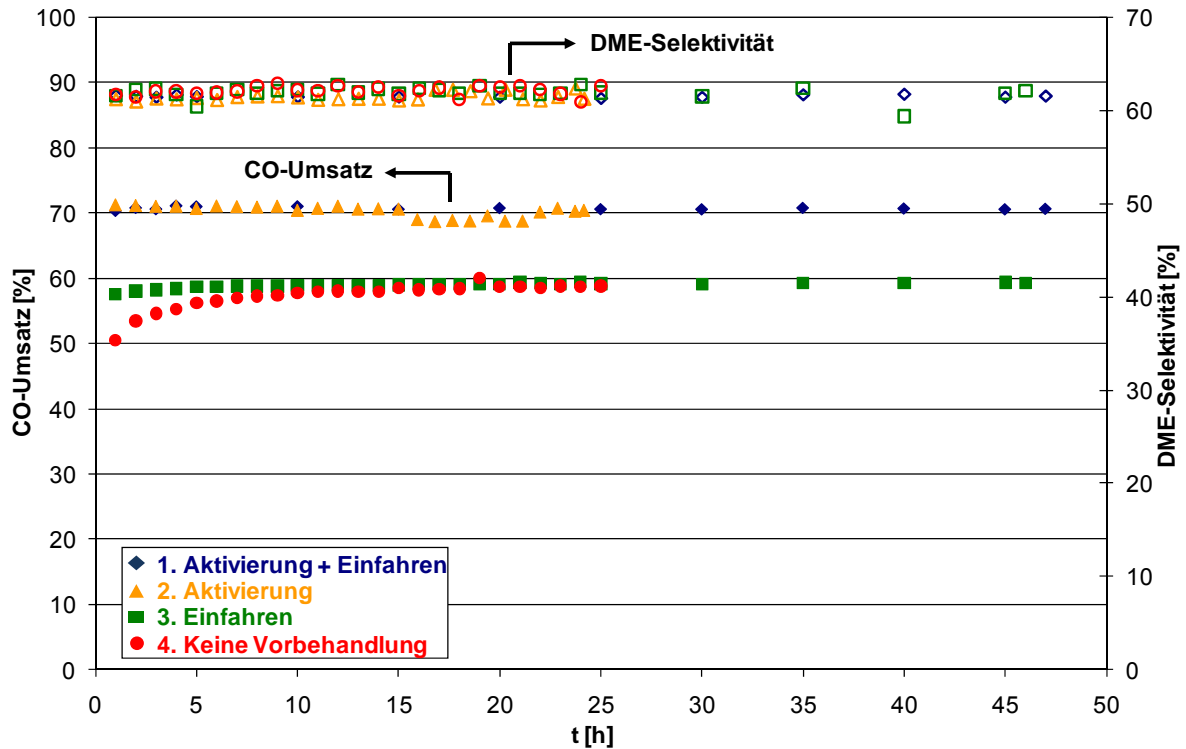


Abbildung 21: Einfluss der Vorbehandlung des Katalysators auf dessen Leistungsfähigkeit. Aktivierung: Reduktion mit H₂ vor Reaktionsbeginn, Einfahren: Reaktion mit H₂-reichem Synthesegas (H₂/CO = 3.4, 250 °C, 51 bar, 70% Inertgasverdünnung) über 16 h vor der eigentlichen Reaktion. Reaktionsbedingungen: 51 bar, 250 °C, H₂/CO = 1.5, 100 ml_N/min, 70% Inertgasverdünnung.

Es besteht die Möglichkeit, dass die Kupferspezies während der im Rahmen der DME-Direktsynthese stattfindenden Reaktionen durch entstehende Komponenten blockiert wird, so dass eine Reduktion des Kupferoxids erschwert wird. Die Röntgendiffraktogramme (vgl. Abbildung 22 und Tabelle 30) zeigen jedoch bei allen Katalysatoren nach der Reaktion keine Kupferoxidphase, was der These einer unvollständigen Reduktion des Kupferoxids widerspricht.

Tabelle 30: In den Röntgendiffraktogrammen der Katalysatorsysteme mit unterschiedlicher Vorbehandlung nach der Reaktion auftretende Phasen

| Symbol | Phase | Chem. Formel | Ref.code |
|--------|----------|--------------|-------------|
| □ | Graphit | C | 01-075-2078 |
| ◇ | Kupfer | Cu | 00-004-0836 |
| ● | Zinkoxid | ZnO | 00-003-0888 |

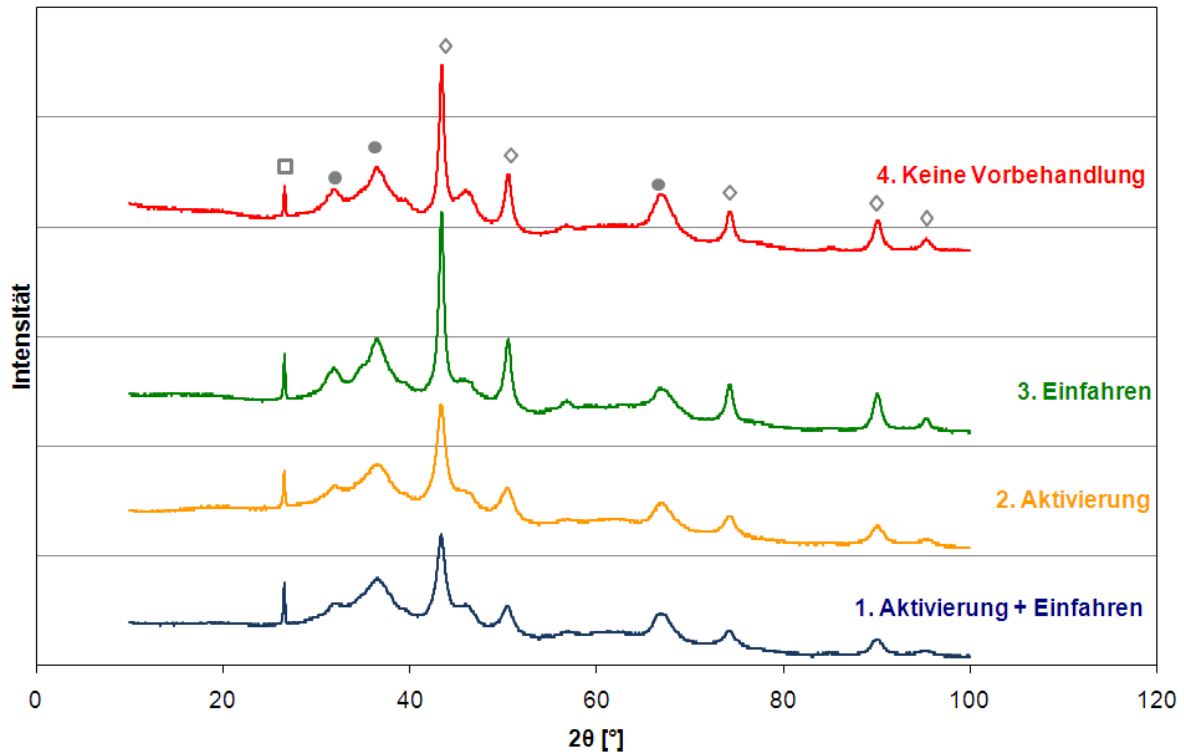


Abbildung 22: Röntgendiffraktogramme der Katalysatorsysteme mit unterschiedlicher Vorbehandlung nach der Reaktion.

Eine weitere Erklärung für dieses Phänomen wird von Naumann d'Alnoncourt et al. [112] gegeben: Sie beschreiben, dass durch eine stärkere Reduktionsatmosphäre ($H_2 + CO$) die freiliegenden aktiven Kupferflächen vermindert werden. Die Autoren postulierten, dass unter dem stärker reduzierend wirkenden Kohlenmonoxid Migrationsprozesse von Zn- und O-Spezies auf der Kupferoberfläche eines $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysators hervorgerufen werden, was zu einer Verringerung der freien Kupferoberfläche führt, während eine Reduktion unter Wasserstoff eine vollständig reduzierte und adsorbat-freie Kupferoberfläche zur Folge hat. Ihre Untersuchungen ergaben, dass die nach einer Reduktion mit Kohlenmonoxid verstärkt auftretenden „Starke-Metall-Träger-Wechselwirkungen“ hinsichtlich der Methanolsynthese unter atmosphärischem Druck nur eine untergeordnete Rolle zu spielen scheinen. Sie schließen aber einen intensiveren Einfluss unter höheren Reaktionsdrücken nicht aus.

Hinsichtlich unterschiedlicher Kupferoberflächenanteile für diese Katalysatorsysteme kann an dieser Stelle keine Angabe gemacht werden. Jedoch ergab die Bestimmung der Kupfer-Clustergrößen über die Scherrer-Gleichung mittels der XRD-Messungen, dass die Partikelgrößen deutlich voneinander abweichen. Die Proben, die zuvor mit Wasserstoff aktiviert

wurden (1. und 2.), weisen eine mittlere Kupfer-Clustergröße von 10 nm auf. Demgegenüber ergibt sich für die nicht mit Wasserstoff aktivierten Katalysatoren eine Clustergröße von 20 nm. Der deutliche Unterschied in der Kupferpartikelgröße kann die Umsatzdifferenz um 10% begründen. Eine mögliche Erklärung für das Auftreten von Sinterungseffekten bei den Proben, die während der Reaktion reduziert werden, sind die durch die Reaktionsbedingungen (250 °C, 51 bar, 30% Synthesegas) und eventuell das Vorhandensein von Kohlenmonoxid als stärkeres Reduktionsmittel auftretenden Hot-Spots auf der Katalysatoroberfläche. Die Reduktion des Kupfers ist eine exotherme Reaktion. Um die adiabate Temperaturerhöhung während der Reduktion gering zu halten, wird in der Regel die Aktivierung zunächst mit hochverdünntem Wasserstoff – industriell auch Wasserstoff mit Anteilen von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid – mit geringer Konzentration (2 – 4 Vol.%), niederem Druck, hohen Flüssen und zunächst geringeren Temperaturen durchgeführt [5].

Die DME-Selektivität ist bei allen Katalysatoren konstant hoch bei ca. 62%. Der Dehydratisierungskatalysator bedarf keiner vorherigen Aktivierung, wenn man von einer Trocknung absieht, die aber bei allen Katalysatoren durch eine thermische Behandlung zuvor erfolgte.

5.9. Einfluss verschiedener Dehydratisierungskatalysatoren

Zur Bestimmung des Einflusses verschiedener Dehydratisierungskatalysatoren wurden diese mit dem Methanolkatalysator T-4611 mechanisch gemischt ($w:w = 1:1$, $m_{\text{ges}} = 2 \text{ g}$, Korngröße: 355 – 500 μm) und, wie in Kap 4.5 beschrieben, im Reaktor aktiviert. Im Anschluss daran erfolgte die direkte Umsetzung von Synthesegas zu DME. Hierbei wurden verschiedene Betriebseinstellungen angefahren, die eine Variation des H_2/CO -Verhältnisses, der Temperatur und der Raumgeschwindigkeit umfassten. Bei allen Parametervariationen wurde der Druck (51 bar) und die Synthesegasverdünnung (70% Inertgasverdünnung) konstant gehalten. Die Inertgasverdünnung bestand aus Argon und Stickstoff, wobei Stickstoff als interner Standard diente und bei allen Versuchseinstellungen konstant bei 10 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$ gehalten wurde, während Argon die eigentliche Verdünnung ausmachte.

Die Ergebnisse einer Temperaturvariation bei zwei H_2/CO -Verhältnissen ($\text{H}_2/\text{CO} = 1.0$ bzw. 0.67) sind in Abbildung 23 dargestellt. Gezeigt wird der Verlauf des CO-Umsatzes mit

den verschiedenen Katalysatorsystemen gegenüber der Temperatur. Um die Ergebnisse besser einordnen zu können, sind die mit Aspen Plus[®] berechneten Gleichgewichtsumsätze ebenfalls abgebildet. Mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Dehydratisierungskatalysator befindet sich bei 250 °C ein Maximum. Bei den verwendeten Zeolithen ist dieses Maximum im betrachteten Temperaturbereich nicht deutlich erkennbar. Dennoch wurde die Untersuchung bei 260 °C abgebrochen, um eine irreversible Deaktivierung des Methanolkatalysators durch Sinterungseffekte der Kupferpartikel zu vermeiden und damit die weiteren Untersuchungen nicht zu beeinträchtigen.

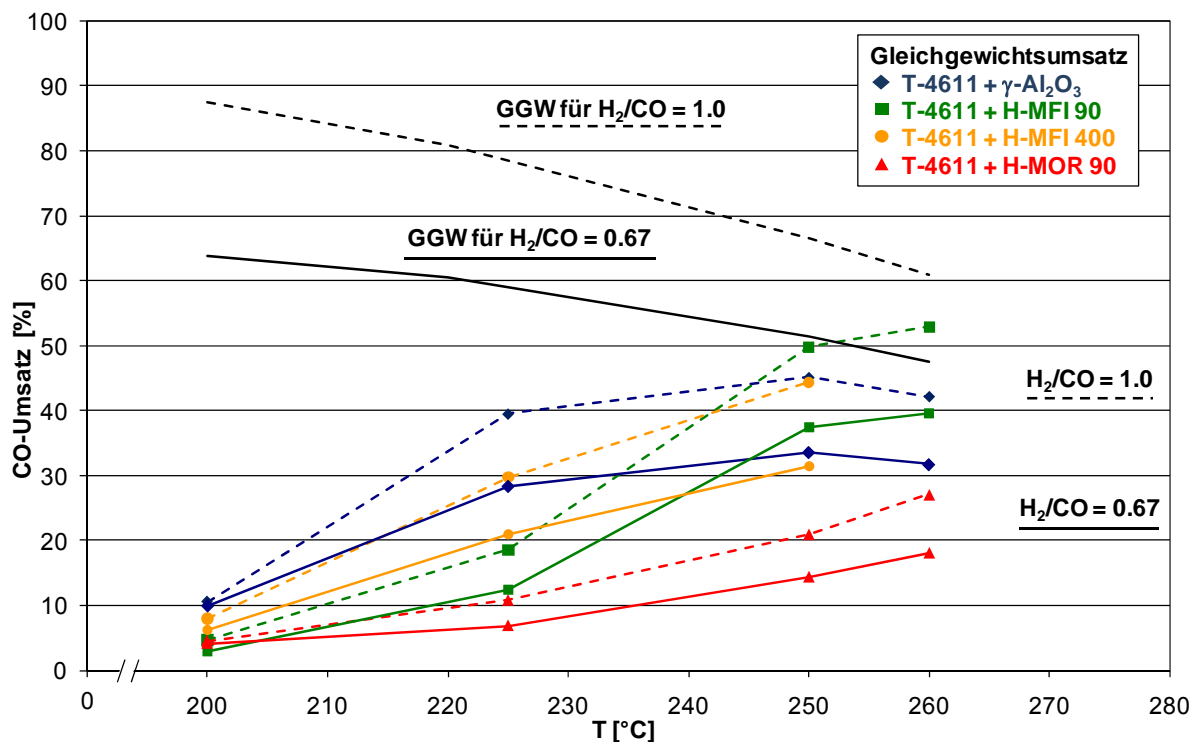


Abbildung 23: Temperaturabhängigkeit des CO-Umsatzes unter Verwendung verschiedener Dehydratisierungskatalysatoren ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, H-MFI 90, H-MFI 400, H-MOR 90) für zwei verschiedene H₂/CO-Verhältnisse (H₂/CO = 1.0 bzw. 0.67). Reaktionsbedingungen: 51 bar, 100 ml_N/min mit 70% Inertgasverdünnung.

Eine Bewertung der Katalysatorsysteme hinsichtlich des erreichten CO-Umsatzes ergibt folgende Einordnung:

Für T < 240 °C: H-MOR 90 < H-MFI 90 < H-MFI 400 < $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Für T > 240 °C: H-MOR 90 < H-MFI 400 < $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ < H-MFI 90

Da der verwendete Methanolkatalysator in allen Systemen gleich war, zeigt diese Einordnung, dass sich die Katalysatoren stark hinsichtlich ihrer Aktivität beeinflussen, was auch durch die Arbeiten von Wang et al. bestätigt wird [111]. Mit sinkendem H₂/CO-Verhältnis werden bei allen Katalysatorsystemen die erzielten Umsätze geringer. In Tabelle 31 sind die Ergebnisse detailliert aufgeführt und durch die erreichten Selektivitäten ergänzt.

Tabelle 31: Ergebnisse der Temperaturvariation mit verschiedenen Dehydratisierungskatalysatoren bei unterschiedlichen H₂/CO-Verhältnissen (H₂/CO = 2.0, 1.0, 0.67)

| System | H ₂ /CO | T [°C] | U _{CO} [%] | S _{DME} [%] | S _{CO2} [%] | S _{MeOH} [%] | S _{KW} [%] | |
|---|----------------------------------|--------|---------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|------|
| T-4611 + γ-Al₂O₃ | 2.0 | 200 | 20 | 67.3 | 31.4 | 1.3 | 0.0 | |
| | 2.0 | 225 | 62 | 67.4 | 31.5 | 1.1 | 0.0 | |
| | 2.0 | 250 | 61 | 66.9 | 31.8 | 1.1 | 0.2 | |
| | 2.0 | 260 | 57 | 66.0 | 32.2 | 1.3 | 0.5 | |
| | 1.0 | 200 | 11 | 67.2 | 32.0 | 0.8 | 0.0 | |
| | 1.0 | 225 | 39 | 66.6 | 32.6 | 0.8 | 0.0 | |
| | 1.0 | 250 | 45 | 65.7 | 33.1 | 0.9 | 0.3 | |
| | 1.0 | 260 | 42 | 64.9 | 33.6 | 1.0 | 0.6 | |
| | 0.67 | 200 | 10 | 66.7 | 32.8 | 0.5 | 0.0 | |
| | 0.67 | 225 | 28 | 66.1 | 33.3 | 0.5 | 0.1 | |
| | 0.67 | 250 | 34 | 65.0 | 33.9 | 0.6 | 0.4 | |
| | 0.67 | 260 | 32 | 64.3 | 34.3 | 0.8 | 0.7 | |
| | T-4611 + H-MFI 90 | 2.0 | 200 | 10 | 65.2 | 33.4 | 0.2 | 1.1 |
| | | 2.0 | 225 | 42 | 62.6 | 33.8 | 1.4 | 2.3 |
| | | 2.0 | 250 | 66 | 32.7 | 49.0 | 3.1 | 15.2 |
| | | 2.0 | 260 | 69 | 1.8 | 67.5 | 4.3 | 26.4 |
| 1.0 | | 200 | 5 | 60.7 | 36.0 | 0.4 | 2.8 | |
| 1.0 | | 225 | 19 | 54.7 | 39.4 | 0.5 | 5.4 | |
| 1.0 | | 250 | 50 | 3.5 | 68.4 | 3.9 | 24.1 | |
| 1.0 | | 260 | 53 | 0.8 | 72.0 | 4.0 | 23.3 | |
| 0.67 | | 200 | 3 | 58.2 | 38.2 | 0.5 | 3.1 | |
| 0.67 | | 225 | 12 | 48.6 | 42.6 | 1.8 | 7.0 | |
| 0.67 | | 250 | 37 | 2.1 | 71.3 | 4.0 | 22.6 | |
| 0.67 | | 260 | 40 | 0.6 | 73.4 | 4.1 | 21.9 | |

| | | | | | | | | |
|-----------------------------------|----------------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|
| T-4611 + H-MFI 400 | 2.0 | 200 | 24 | 65.7 | 31.0 | 3.3 | 0.0 | |
| | 2.0 | 225 | 57 | 60.9 | 36.6 | 2.2 | 0.3 | |
| | 2.0 | 250 | 68 | 66.8 | 31.5 | 1.5 | 0.2 | |
| | 2.0 | 260 | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. | |
| | 1.0 | 200 | 8 | 66.2 | 32.0 | 1.8 | 0.0 | |
| | 1.0 | 225 | 30 | 66.5 | 32.2 | 1.2 | 0.1 | |
| | 1.0 | 250 | 44 | 65.7 | 33.0 | 1.0 | 0.3 | |
| | 1.0 | 260 | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. | |
| | 0.67 | 200 | 6 | 67.8 | 32.2 | 0.0 | 0.0 | |
| | 0.67 | 225 | 21 | 66.7 | 33.1 | 0.0 | 0.1 | |
| | 0.67 | 250 | 31 | 64.9 | 33.7 | 0.3 | 1.2 | |
| | 0.67 | 260 | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. | |
| | T-4611 + H-MOR 90 | 2.0 | 200 | 10 | 50.8 | 35.3 | 2.1 | 11.8 |
| | | 2.0 | 225 | 26 | 45.7 | 36.5 | 1.4 | 16.4 |
| | | 2.0 | 250 | 37 | 25.2 | 43.9 | 1.3 | 29.6 |
| | | 2.0 | 260 | 51 | 8.1 | 50.8 | 1.0 | 40.1 |
| 1.0 | | 200 | 5 | 54.4 | 33.4 | 2.3 | 9.9 | |
| 1.0 | | 225 | 11 | 48.8 | 36.1 | 1.5 | 13.6 | |
| 1.0 | | 250 | 21 | 34.3 | 40.3 | 1.1 | 24.3 | |
| 1.0 | | 260 | 27 | 21.6 | 45.6 | 1.0 | 31.8 | |
| 0.67 | | 200 | 4 | 55.8 | 31.6 | 2.5 | 10.1 | |
| 0.67 | | 225 | 7 | 49.4 | 35.1 | 1.8 | 13.7 | |
| 0.67 | | 250 | 14 | 35.5 | 39.6 | 1.1 | 23.8 | |
| 0.67 | | 260 | 18 | 25.3 | 43.6 | 1.0 | 30.1 | |

*Reaktionsbedingungen: $p = 51 \text{ bar}$, $\dot{V}_{ges} = 100 \text{ ml}_N/\text{min}$, 70% Inertgasanteil

Mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und dem H-MFI 400 werden bei allen Versuchseinstellungen hohe DME-Selektivitäten erreicht. Das System mit H-MOR 90 führt zu geringeren Umsätzen als die anderen Systeme und weist im Vergleich zu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und H-MFI 400 eine ebenfalls geringere DME-Selektivität auf. Mit der Kombination aus T-4611 und H-MFI 90 werden bei $T > 250 \text{ }^\circ\text{C}$ die höchsten CO-Umsätze erzielt, allerdings werden hier bevorzugt Kohlendioxid und höhere Kohlenwasserstoffe anstelle von DME gebildet. Der Verlauf der Kurven in Abbildung 23 zeigt an, dass der maximale CO-Umsatz mit den Zeolithsystemen im Vergleich zum $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -System lediglich leicht zu höheren Temperaturen (270 – 280 $^\circ\text{C}$) verschoben ist. Die

Abschätzung, dass die Umsatzmaxima der Systeme mit Zeolith zwischen 270 und 280 °C liegen, dürfte aufgrund der Exothermie des Reaktionssystems gerechtfertigt sein. Eine weitere Temperaturerhöhung – unter der Annahme, dass Deaktivierungen aufgrund von Sinterungseffekten zu vernachlässigen sind – würde dazu führen, dass der CO-Umsatz durch die Thermodynamik begrenzt wird [1].

Mit steigender Temperatur bricht die DME-Selektivität bei H-MFI 90 und H-MOR 90 stark ein, es werden zunehmend Kohlendioxid und höhere Kohlenwasserstoffe gebildet. Die höheren Kohlenwasserstoffe entstehen durch die weitere katalytische Dehydratisierung des DME. Das gebildete Wasser kann gemäß der WGSR mit dem Kohlenmonoxid aus dem Synthesegas zu Kohlendioxid und Wasserstoff reagieren, wodurch der Kohlendioxidanteil im Produkt ansteigt. Für die selektive Dehydratisierung von Methanol zu DME, unabhängig vom verwendeten Katalysator, ist die Art der Säurezentren entscheidend. Über den Effekt der verschiedenen Säurezentren herrschen kontroverse Meinungen vor. Während eine Vielzahl von Wissenschaftlern beschreibt, dass es von Vorteil sei, eher schwach und mittelstarke Säurezentren für die DME-Synthese am Dehydratisierungskatalysator vorliegen zu haben [1,9,113 – 116] berichten Kim et al., dass gerade die starken Säurezentren des bei ihnen untersuchten H-ZSM 5 für die Bildung von DME verantwortlich seien [117]. Bezogen auf Aluminiumoxid schreibt Spivey, dass mit steigender Säurestärke im Aluminiumoxid die Selektivität zu DME immer geringer wird und bevorzugt Olefine entstehen [118]. Dass eine Abhängigkeit der Produktverteilung vom eingesetzten Dehydratisierungskatalysator besteht, ist bekannt und durch eine Vielzahl von Experimenten in der Literatur belegt. Erklärungen für dieses Phänomen beruhen zum einen auf der Acidität der Katalysatoren. Des Weiteren wird beschrieben, dass die Produktverteilung selektiv durch die Porengrößen der Katalysatoren beeinflusst werden kann [119,120]. Die Ergebnisse dieser Arbeit korrelieren mit der verbreiteten Meinung, dass für die selektive Dehydratisierung von Methanol zu DME besonders die schwachen und mittelstarken Säurezentren am Dehydratisierungskatalysator sowie die Gesamtacidität ausschlaggebend sind. Wie die NH₃-TPD-Messungen zeigen (vgl. Abbildung 24), weisen γ -Al₂O₃ und der H-MFI 400 kaum starke Säurezentren auf. Auch die Gesamtzahl der Säuregruppen ist im Vergleich zum H-MFI 90 und H-MOR 90 bei den beiden anderen Proben wesentlich geringer (siehe Tabelle 32). Beide Zeolithe, der H-MFI 90 und der H-MOR 90, weisen eine Vielzahl schwach saurer Zentren auf und zeigen aber auch stark saure Zentren. Wie oben bereits beschrieben, besteht das Produkt der mit diesen Zeolithen durchgeführten Umsetzungen bei höheren Temperaturen ($T > 225$ °C) hauptsächlich aus Kohlendioxid und Kohlenwasserstoffen. Die Entstehung der Kohlenwasserstoffe wird durch die Umsetzung von DME an den starken Säuregruppen begünstigt [111].

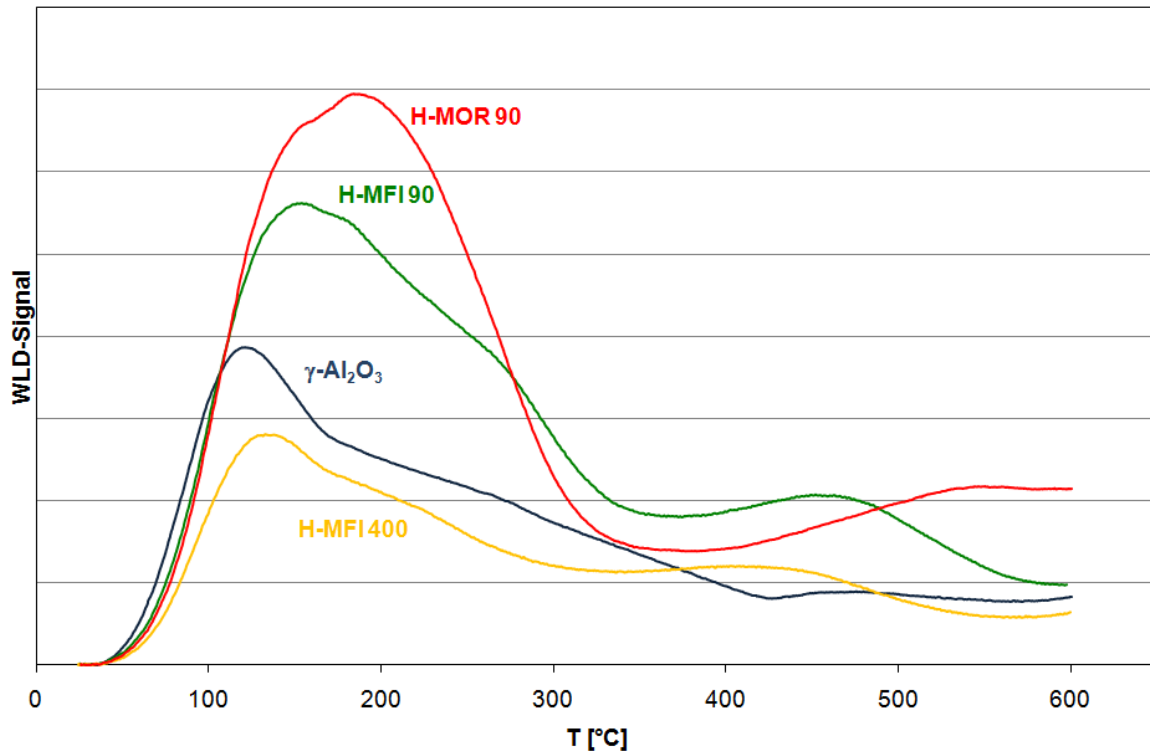


Abbildung 24: Ergebnisse der NH₃-TPD für die verschiedenen Dehydratisierungskatalysatoren γ -Al₂O₃, H-MFI 90, H-MFI 400 und H-MOR 90.

Tabelle 32: Ergebnisse der NH₃-TPD für die verschiedenen Dehydratisierungskatalysatoren

| Katalysator | Peak 1 | | Peak 2 | | Summe | |
|--|--------|--|--------|--|--|---------------------------------------|
| | [°C] | [$\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}/\text{g}$] | [°C] | [$\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}/\text{g}$] | [$\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}/\text{g}$] | [$\text{g}_{\text{NH}_3}/\text{g}$] |
| γ -Al ₂ O ₃ | 121 | 663.2 | 475 | 103.7 | 766.9 | $1.3 \cdot 10^{-2}$ |
| H-MFI 90 | 154 | 918.6 | 452 | 322.1 | 1240.7 | $2.1 \cdot 10^{-2}$ |
| H-MFI 400 | 133 | 390.7 | 403 | 184.6 | 575.3 | $1.0 \cdot 10^{-2}$ |
| H-MOR 90 | 184 | 1095.1 | 550 | 326.2 | 1421.3 | $2.4 \cdot 10^{-2}$ |

Trotz der ähnlichen Produktverteilungen, die mit diesen Zeolithen erreicht werden, unterscheidet sich das System mit dem H-MFI 90 hinsichtlich des erreichten CO-Umsatzes deutlich von dem System mit dem H-MOR 90. Während der CO-Umsatz beim System mit dem H-MFI 90 ab ca. 240 °C die Umsätze der anderen beiden Systeme – γ -Al₂O₃ und H-MFI 400 – übertrifft (vgl. Abbildung 23), zeigt der Mischkatalysator mit dem H-MOR 90 nahezu durchgängig geringere Umsätze. Unter der alleinigen Berücksichtigung des im Produkt befindlichen Methanolanteils, wäre diese Beobachtung eher verwunderlich, da mit Temperaturen > 225 °C die Menge an Methanol im Produkt, im Gegensatz zum Katalysator

mit H-MFI 90, immer geringer wird. Das würde bedeuten, dass die Gleichgewichtslimitierung der Methanolsynthese hier eigentlich besser minimiert wird, indem das gebildete Methanol direkt weiterreagiert, was zu höheren Umsätzen führen sollte. Wird jedoch die gesamte Produktverteilung der beiden Katalysatorsysteme bei einer Temperatur von 250 bzw. 260 °C in CO-reicher Atmosphäre (vgl. Tabelle 31) betrachtet, so werden folgende Beobachtungen gemacht:

1. Beim H-MFI 90 wird das entstehende DME nahezu vollständig zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt, während sich mit dem H-MOR 90 ein Verhältnis DME:KW von ungefähr 0.7 bis 0.8 einstellt. Dass der H-MOR 90 das vorhandene DME trotz seiner höheren Acidität nur teilweise zu Kohlenwasserstoffen umsetzt, lässt sich auf seine Porenstruktur zurückführen. Ein Großteil seiner Oberfläche ist durch Mikroporen charakterisiert ($V_{\text{mikro}} = 0.071 \text{ cm}^3/\text{g}$, $A_{\text{mikro}} = 201 \text{ m}^2/\text{g}$), deren Zugänglichkeit erschwert ist.

2. Mit dem H-MFI 90 entstehen C_3 - und geringe Anteile C_1 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe ($C_1:C_3:C_4 = 0.2:1.0:0.2$). Der H-MOR 90 liefert hauptsächlich C_1 - und C_2 - sowie geringe Mengen C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe ($C_1:C_2:C_3:C_4 = 0.6:1.0:0.2:0.1$). Die Produktverteilungen entsprechen nicht ganz den von Chang beschriebenen Produktzusammensetzungen [120]. Das sollte zum einen den stark abweichenden Versuchsbedingungen zu zuschreiben sein. Zum anderen ist zu bedenken, dass in der DME-Direktsynthese ein anderes Reaktionssystem vorliegt als bei der klassischen Kohlenwasserstoffbildung aus Methanol.

3. Der Methanolanteil kann mit dem H-MFI 90 nicht vollständig dehydratisiert werden. H-MOR 90 setzt das entstehende Methanol dagegen nahezu vollständig um. Beim Vergleich der beiden Dehydratisierungskatalysatoren ist zu berücksichtigen, dass der CO-Umsatz mit dem H-MFI 90 ($U_{\text{CO,max}} = 53$ bzw. 40%) deutlich höher ausfällt als mit dem H-MOR 90 ($U_{\text{CO,max}} = 27$ bzw. 18%). Das Katalysatorsystem mit dem H-MFI 90 arbeitet demnach wesentlich effizienter und hebt die Gleichgewichtslimitierung der Methanolsynthese zum Großteil auf. Die höhere Leistungsfähigkeit des H-MFI 90 kann durch sein höheres Porenvolumen (vgl. Kap. 4.2.2) und seine Porenstruktur erklärt werden. Der H-MFI 90 bietet das ca. 1.6-fache Porenvolumen des H-MOR 90. Des Weiteren weist er eine dreidimensionale Porenstruktur auf, was weniger transporthemmend wirken sollte. Dass noch Restmengen von Methanol im Produkt verbleiben, könnte auf die Synthese der C_3 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe zurückzuführen sein, wenn davon ausgegangen wird, dass die Dehydratisierung zu C_3 und C_{3+} langsamer abläuft als zu C_1 bzw. C_2 . Dadurch würden die aktiven Zentren länger belegt und stünden für die Dehydratisierung von neu gebildetem Methanol nicht zur Verfügung.

4. Das Katalysatorsystem mit dem H-MFI 90 liefert bei 260 °C als Hauptprodukt Kohlendioxid (DME:CO₂:MeOH:KW ≈ 0.01:1.0:0.6:0.3). Mit diesem System entsteht, bedingt durch den hohen Umsatz und die Dehydratisierung bis C₃, eine große Menge an Wasser. Durch das dreidimensionale Porensystem müsste das Wasser gut abtransportiert werden und stünde der WGSR direkt zur Verfügung. Begünstigt durch die Temperatur und den hohen Wasseranteil wird hauptsächlich Kohlendioxid gebildet. Der H-MOR 90 führt dagegen zu einer ausgewogeneren Produktverteilung (DME:CO₂:KW ≈ 0.6:1.0:0.7). Durch seine ein-dimensionale Porenstruktur wäre eine Einschränkung des Stofftransportes denkbar, was die Dehydratisierungsreaktionen hemmen und den Wassertransport zum Shift-aktiven Methanolkatalysator erschweren würde. Durch die vorzugsweise Bildung von C₁ und C₂ sowie den niedrigen CO-Umsatz entsteht generell weniger Wasser, welches zu Kohlendioxid weiterreagieren kann.

Neben der Temperaturabhängigkeit wurde für ein Synthesegas mit einem äquimolaren H₂/CO-Verhältnis der Einfluss der Raumgeschwindigkeit bzw. der Verweilzeit untersucht. In Abbildung 25 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt.

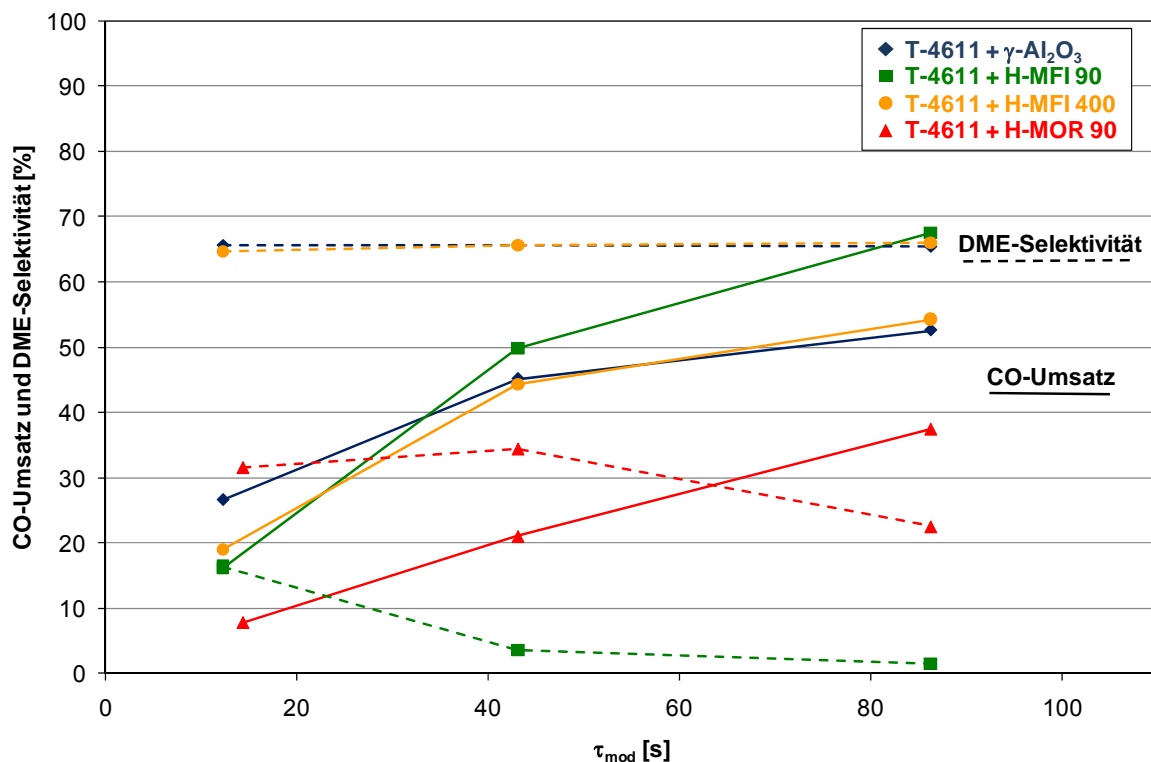


Abbildung 25: Verweilzeitabhängigkeit des CO-Umsatzes mit verschiedenen Dehydratisierungskatalysatoren (γ -Al₂O₃, H-MFI 90, H-MFI 400, H-MOR 90) bei H₂/CO = 1.0. Reaktionsbedingungen: 250 °C, 51 bar, 50 - 350 ml_N/min mit 70% Inertgasverdünnung.

Die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren hinsichtlich des CO-Umsatzes untereinander ist gleich geblieben. Mit zunehmender Verweilzeit im Reaktor steigt bei allen Systemen der CO-Umsatz an. Während bei den Systemen mit H-MFI 90 und H-MOR 90 die DME-Selektivität mit steigender Verweilzeit abfällt, bleibt sie bei den Systemen mit γ -Al₂O₃ und H-MFI 400 konstant. In Tabelle 33 sind die Ergebnisse zum Einfluss der Verweilzeit detailliert aufgeführt und durch die Ergebnisse für ein H₂/CO-Verhältnis von 0.67 ergänzt.

Tabelle 33: Ergebnisse der Verweilzeitvariation mit verschiedenen Dehydratisierungskatalysatoren bei H₂/CO-Verhältnissen von 1.0 und 0.67

| System | H ₂ /CO | τ_{mod} [s] | U _{CO} [%] | S _{DME} [%] | S _{CO2} [%] | S _{MeOH} [%] | S _{KW} [%] |
|---|--------------------|-------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|
| T-4611 + γ-Al₂O₃ | 1.0 | 12.3 | 27 | 65.7 | 32.9 | 1.1 | 0.3 |
| | 1.0 | 43.1 | 45 | 65.7 | 33.1 | 0.9 | 0.3 |
| | 1.0 | 86.3 | 53 | 65.4 | 33.4 | 0.8 | 0.4 |
| | 0.67 | 12.3 | 15 | 65.9 | 33.6 | 0.2 | 0.3 |
| | 0.67 | 43.1 | 34 | 65.0 | 33.9 | 0.6 | 0.4 |
| | 0.67 | 86.3 | 38 | 65.0 | 33.8 | 0.7 | 0.5 |
| T-4611 + H-MFI 90 | 1.0 | 12.3 | 16 | 16.4 | 59.2 | 3.6 | 20.8 |
| | 1.0 | 43.1 | 50 | 3.5 | 68.4 | 3.9 | 24.1 |
| | 1.0 | 86.3 | 67 | 1.5 | 69.5 | 3.8 | 25.2 |
| | 0.67 | 12.3 | 9 | 12.1 | 62.0 | 4.0 | 21.9 |
| | 0.67 | 43.1 | 37 | 2.1 | 71.3 | 4.0 | 22.6 |
| | 0.67 | 86.3 | 52 | 0.6 | 72.6 | 4.0 | 22.8 |
| T-4611 + H-MFI 400 | 1.0 | 12.3 | 19 | 64.6 | 34.3 | 0.3 | 0.8 |
| | 1.0 | 43.1 | 44 | 65.7 | 33.0 | 1.0 | 0.3 |
| | 1.0 | 86.3 | 54 | 65.9 | 32.8 | 0.9 | 0.4 |
| | 0.67 | 12.3 | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. |
| | 0.67 | 43.1 | 31 | 64.9 | 33.7 | 0.3 | 1.2 |
| | 0.67 | 86.3 | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. |
| T-4611 + H-MOR 90 | 1.0 | 14.4 | 8 | 31.6 | 41.0 | 1.4 | 26.0 |
| | 1.0 | 43.1 | 21 | 34.4 | 40.4 | 0.8 | 24.4 |
| | 1.0 | 86.3 | 37 | 22.5 | 45.4 | 0.6 | 31.5 |
| | 0.67 | 14.4 | 5 | 35.8 | 38.6 | 1.8 | 23.8 |
| | 0.67 | 43.1 | 14 | 35.6 | 39.7 | 0.8 | 23.9 |
| | 0.67 | 86.3 | 26 | 29.0 | 42.3 | 0.6 | 28.1 |

*Reaktionsbedingungen: p = 51 bar, T = 250 °C, 70% Inertgasanteil (Ar+N₂)

Die DME-Selektivitäten verlaufen für den H-MFI 90 und den H-MOR 90 bei einem H_2/CO -Verhältnis von 0.67 ähnlich wie bei einem äquimolaren Verhältnis. Mit sinkender Raumgeschwindigkeit nimmt die DME-Selektivität bei diesen Systemen ab, gleichzeitig erhöhen sich die Anteile von Kohlendioxid und höheren Kohlenwasserstoffen im Produkt. Mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und H-MFI 400 als Dehydratisierungskatalysatoren sind die erreichten CO-Umsätze bei einem H_2/CO -Verhältnis von 0.67 geringer als bei $H_2/CO = 1.0$, die DME-Selektivität und CO_2 -Selektivität bleiben konstant hoch.

Die Abhängigkeiten der Produktverteilungen von der Verweilzeit lassen sich durch die unterschiedliche Acidität der Dehydratisierungskatalysatoren erklären. Durch den stark sauren Charakter des H-MFI 90 und des H-MOR 90 wird mit zunehmender Verweilzeit deren Potential, DME weiter zu Kohlenwasserstoffen zu dehydratisieren, besser ausgenutzt. Die zunehmende Verweilzeit begünstigt die langsameren Folgereaktionen zu Kohlenwasserstoffen. Die Effizienz dieser Umsetzungen scheint hierbei primär von den Säurestärken aber auch vom Porensystem des Katalysators abzuhängen.

5.10. Einfluss des Zusatzes von Wasser und Kohlendioxid

Für die Untersuchungen zum Einfluss von Wasser auf die Katalysatoren wurde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Dehydratisierungskatalysator festgelegt, da dessen Leistungsfähigkeit bisher überzeugte (vgl. Kap. 5.9) und auch in der Literatur als geeigneter Dehydratisierungskatalysator für die Umsetzung von Methanol zu DME benannt wird [92,121,122]. Da in der Literatur von einigen Forschergruppen beschrieben wird, dass $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Anwesenheit bzw. beim Zusatz von Wasser durch dessen Anlagerung an den aciden Zentren auf der Oberfläche schnell deaktiviert wird [40,45,123], sollte dieser Effekt im Folgenden geprüft werden.

Als Katalysator für die Umsetzung von Synthesegas zu Methanol wurden verschiedene Cu/ZnO-Systeme verwendet. Hierbei handelte es sich um den oben bereits eingesetzten Methanolkatalysator T-4611 und einen auf Cu/ZnO-basierten Shift-Katalysator. Für die Untersuchungen wurde $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit den verschiedenen Cu/ZnO-Systemen mechanisch gemischt ($m_{\text{ges}} = 2 \text{ g}$, Korngröße: 355 – 500 μm), in den Reaktor eingefüllt und aktiviert (vgl. Kap. 4.5). Im Anschluss an die Aktivierung wurden folgende Ausgangsbedingungen eingestellt: $p = 51 \text{ bar}$, $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $\dot{V}_{\text{ges}} = 150 \text{ ml}_N/\text{min}$, $H_2:CO:(Ar+H_2O+N_2) = 1:1:1$ mit $(Ar+H_2O):N_2 = 4:1$. Nach der ersten Messpunktaufnahme wurde zusätzlich Wasserdampf mit dem Synthesegasstrom eingeleitet. Die Menge an Wasserdampf wurde hierbei vom

Argonanteil abgezogen, damit der Gesamtvolumenstrom im System nicht verändert wurde. Die Messpunktaufnahme erfolgte jeweils über vier Stunden, danach wurde die Wasserkonzentration weiter erhöht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 26 dargestellt.

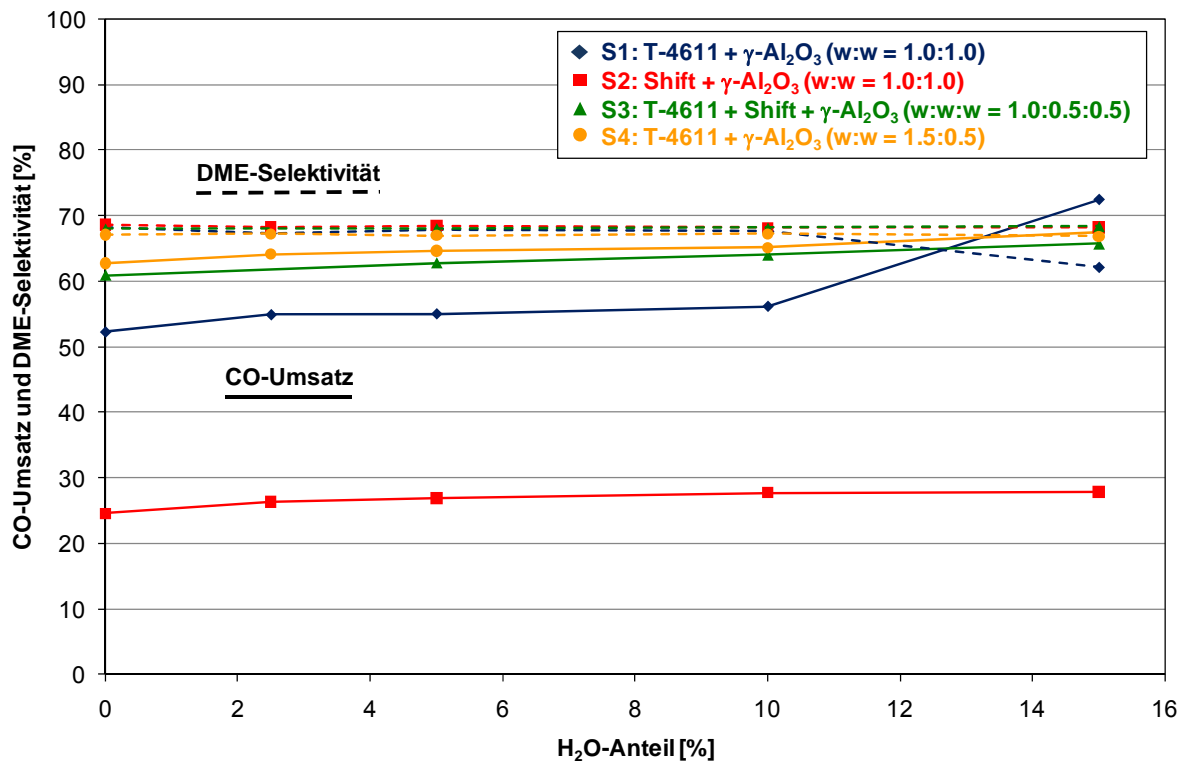


Abbildung 26: Einfluss von H₂O auf den CO-Umsatz und die DME-Selektivität bei verschiedenen Katalysatorsystemen (S1, S2, S3, S4). Reaktionsbedingungen: T = 250 °C, p = 51 bar, H₂:CO:(Ar+H₂O+N₂) = 1:1:1 mit (Ar+H₂O):N₂ = 4:1.

Bei System S1 bewirkt die Zugabe von Wasser zunächst einen leichten Umsatzanstieg bei gleichbleibender Selektivität. Überschreitet der Wasseranteil 10 Vol.%, so führt dies zu einem sprunghaften Anstieg des CO-Umsatzes mit einem gleichzeitigen Abfall der DME-Selektivität. Anstelle von DME wird Kohlendioxid verstärkt gebildet. Der Einsatz eines Shift-Katalysators (S2) anstelle eines klassischen Methanolkatalysators führt zu geringeren Umsätzen. Die DME-Selektivität bleibt mit steigendem Wasserdampfanteil konstant. Das System S3, welches eine Kombination aus Methanol- und Shift-Katalysator darstellt, erzielt hohe, mit zunehmendem Wasseranteil leicht ansteigende CO-Umsätze bei gleichbleibenden Selektivitäten. Mit dem System S4, bestehend aus Methanolkatalysator und γ -Al₂O₃ im Massenverhältnis 1.5 zu 0.5, werden im Vergleich zu S3 noch etwas höhere, ebenfalls leicht ansteigende, Umsätze erzielt. Die Selektivitäten bleiben auch bei der Zugabe von Wasserdampf konstant. Bei den Systemen S2 bis S4 wurde auch bei kurzzeitigen Wasser-

zugaben (Dauer ca. 1.5 h) bis 25 Vol.% (in der Abbildung nicht aufgeführt) kein negativer Einfluss den Umsatz oder die Selektivität betreffend festgestellt.

Mit Zugabe von Wasser kann direkt auf die WGSR Einfluss genommen werden. Geringere Mengen Wasser (< 10 Vol.%) führen bei allen Systemen zu einem leichten Anstieg des CO-Umsatzes, ohne die DME-Selektivität zu beeinträchtigen. Dieser Effekt kann damit erklärt werden, dass durch das zusätzliche Wasser mit dem hohen Kohlenmonoxidanteil im Synthesegas über die WGSR mehr Wasserstoff gebildet wird. Der Anstieg des Wasserstoffgehaltes führt dann unweigerlich zu einem höheren CO-Umsatz. Nimmt die Wassermenge zu, so wird zum einen die WGSR immer stärker forciert, was sich in der Produktverteilung durch einen hohen Anteil an Wasserstoff und Kohlendioxid widerspiegelt. Zum anderen werden die Oberflächen der Katalysatoren durch das Wasser blockiert, wodurch die Katalysatoren deaktiviert werden. In der Literatur wird beschrieben, dass eine Wasserzugabe bei der Umsetzung von Methanol zu DME zu einer Deaktivierung des γ -Al₂O₃ führt [123]. Dies kann anhand der durchgeführten Versuche zumindest für System S1 bestätigt werden. Ab einer Wasserzugabe > 20 Vol.% ist hier ein Anstieg der Methanolkonzentration im Produkt zu beobachten (von 0.7 auf > 2%), was bedeutet, dass die Dehydratisierungsaktivität des γ -Al₂O₃ nachließ. Mit den Systemen S2 bis S4, bei denen für die CO-Umsetzung ein Shift-, eine Kombination aus Shift- und Methanolkatalysator bzw. ein höherer Anteil Methanolkatalysator eingesetzt wurde, blieb die Methanolkonzentration auch bei Wasserzugaben > 20 Vol.% nahezu konstant. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei den Systemen S2 und S3 die WGSR durch den Einsatz eines Shift-Katalysators ideal unterstützt wird und das zugegebene Wasser abreagieren kann. Das System S4 erzielte den gleichen Effekt, durch seinen erhöhten Methanolkatalysatoranteil. Zu einer Blockierung der aktiven Zentren an den Katalysatoren kommt es, sobald die hinzugegebene Menge an Wasser nicht mehr schnell genug abreagieren kann. Neben den eingesetzten Mengen an Katalysator ist diese Wassergrenzkonzentration abhängig von den Reaktionsbedingungen, insbesondere der Temperatur und der Synthesegaszusammensetzung.

Luan et al. haben Untersuchungen zur DME-Direktsynthese über 30 h mit H₂-reichem Synthesegas durchgeführt und beschreiben, dass eine Wasserdampfzugabe von ca. 5% bei Temperaturen ≤ 240 °C kaum Einfluss auf die Direktsynthese hat, höhere Wassergehalte jedoch eine schnellere Deaktivierung des auf Kupfer basierten Katalysators zur Folge haben (Reaktionsbedingungen: T = 220 °C, p = 2.0 MPa, GHSV = 4000 h⁻¹, H₂:CO:N₂ = 30:15:1, Versuchsdauer: 30 h; Resultate: mit 0% H₂O beträgt ΔY_{DME} ca. 6%, mit 10% H₂O ergibt ΔY_{DME} ca. 9%, mit 20% H₂O beträgt ΔY_{DME} ca. 13%). Die Deaktivierung des Kupferkatalysators führen sie auf dessen verstärkte Sinterung in Anwesenheit von Wassergehalten

oberhalb von 5% zurück. Eine negative Beeinflussung der Dehydratisierungskomponenten, eine Kombination von γ -Al₂O₃ und H-ZSM 5, fanden sie nicht [124]. Bei Aguayo et al. hingegen, die ebenfalls H₂-reiches Synthesegas für ihre Untersuchungen verwendet haben, bewirkte die Zugabe von kleinen Mengen Wasser eine merkliche Abnahme in der DME-Ausbeute (Reaktionsbedingungen: T = 275 °C, p = 40 bar, H₂/CO = 4, GHSV = 8.33 g_{Kat.}·h·mol_{Edukte}⁻¹, Versuchsdauer: 30 h; Resultate für das System Cu-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃: mit 0 ml_{H₂O}/min fällt Y_{DME} von ca. 20 auf 10%, mit 0.002 ml_{H₂O}/min beträgt Y_{DME} ca. 4% und mit 0.004 ml_{H₂O}/min ist Y_{DME} bei ca. 2.5%; Resultate für das System Cu-ZnO-Al₂O₃/NaH-ZSM 5: mit 0 ml_{H₂O}/min fällt Y_{DME} von ca. 28.5 auf etwa 20.5%, mit 0.001 ml_{H₂O}/min beträgt Y_{DME} ca. 20%, mit 0.002 ml_{H₂O}/min ist Y_{DME} bei ca. 3%) [125]. Diese kontroversen Ergebnisse zeigen, dass eine Vorhersage, wie sich eine Zugabe von Wasser auswirken wird, schwer zu treffen ist, da neben der Art und Güte der Mischkatalysatoren auch die Reaktionsbedingungen eine entscheidende Rolle spielen.

Mehrere Arbeitsgruppen haben sich mit der Wasserproblematik in Slurryreaktoren beschäftigt. So führten Kim et. al. Untersuchungen mit CO-reichem Synthesegas (H₂/CO = 1.0) im Slurry-Reaktor durch, bei denen sie Wasser im Vorfeld auf den Katalysatoren adsorbieren ließen. Sie beobachteten, dass Wasser sowohl auf den Methanol- als auch den Dehydratisierungskatalysator Einfluss nimmt, da das an den Katalysatoren adsorbierte Wasser die aktiven Zentren blockierte. Dadurch wurde die Adsorption von Wasserstoff an der Oberfläche des Methanolkatalysators und damit die Methanolsynthese gehemmt. Die Blockade der Säurezentren durch das adsorbierte Wasser am γ -Al₂O₃ unterdrückte die Dehydratisierung, wodurch gleichzeitig auch der CO-Umsatz in Mitleidenschaft gezogen wurde, da die Gleichgewichtslimitierung der Methanolsynthese nicht länger umgangen wurde [126].

Wang et al. befassten sich ebenfalls mit der DME-Direktsynthese im Slurryreaktor und untersuchten den Einfluss von Wasser auf das Katalysatorsystem. In ihren Versuchen verwendeten sie ein Gemisch aus kommerziell verfügbarem, Kupfer-basierten Methanolkatalysator und kommerziellem γ -Al₂O₃ als Dehydratisierungskomponente. Sie beobachteten, dass das während der Reaktion entstehende Wasser eine höhere deaktivierende Wirkung auf den Kupferkatalysator als auf das γ -Al₂O₃ hatte. Die bei der DME-Direktsynthese vorherrschenden Reaktionsgemische würden den Kupferkatalysator sehr stark beanspruchen und führen zu einem schnellen Aktivitätsverlust. Für die separate Methanolsynthese wurde dem System zusätzlich zum Synthesegas Wasser beigelegt. Die Wasserzugabe führte zunächst zu einer Erhöhung des CO-Umsatzes, dem ein starker Aktivitätsverlust folgte (Reaktionsbedingungen: T = 260 °C, p = 5.0 MPa, H₂/CO = 2.0, GHSV = 4000 h⁻¹,

$\text{H}_2\text{O}/\text{Synthesegas} = 0.1 \text{ mol/mol}$, Versuchsdauer: ca. 192 h; Resultate: ohne H_2O fällt U_{CO} von ca. 38 auf etwa 31.5%, mit H_2O sinkt U_{CO} von ca. 42 auf etwa 27%). Der starke Aktivitätsverlust wurde auf das Zusammensintern der aktiven Kupferzentren zurückgeführt, welches durch die Wasserzugabe verursacht wurde. Als weiterer Grund für den Aktivitätsabfall des Methanolkatalysators wird der Verlust von Zink- und Aluminiumoxid bedingt durch hydrothermales Leaching angegeben [127]. Bei anderen Untersuchungen im Slurry-Reaktor wurden ähnliche Ergebnisse gefunden. Die Messungen zeigten, dass hier ebenfalls der Methanolkatalysator durch zusätzliches Wasser in seiner Leistungsfähigkeit beeinträchtigt wurde, während beim Dehydratisierungskatalysator $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ keine Deaktivierung festgestellt werden konnte [128]. Ob diese Ergebnisse gänzlich auf das Katalysatorsystem im Festbettreaktor übertragbar sind, ist nicht sichergestellt. Parameswaran et al. stellten hierzu die These auf, dass das Entfernen des Wassers von der Kupferoberfläche in einem Slurryreaktor schwieriger wäre, da das Öl einen zusätzlichen Widerstand darstelle [129]. Dennoch werden auch in diesen Arbeiten ähnlich kontroverse Ergebnisse gefunden, wie in den zuvor erwähnten Arbeiten zur Reaktion im Festbettreaktor. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Bestimmung von Wassergrenzkonzentrationen für jedes Katalysatorsystem bei entsprechenden Reaktionsbedingungen unabhängig von anderen Systemen und Ergebnissen separat durchzuführen ist. Generell sollte eine zusätzliche Wasserzugabe jedoch vermieden werden, da in den oben genannten Arbeiten [124 – 129] eine deaktivierende Wirkung sowohl auf den Methanol- als auch auf den Dehydratisierungskatalysator gefunden wurde.

In biomassestämmigem Synthesegas kann Kohlendioxid einen großen Anteil darstellen. Über die Wirkungsweise von Kohlendioxid in der Methanolsynthese schreiben Hansen und Nielsen, dass mit zunehmendem Kohlendioxidanteil im Synthesegas der maximal mögliche CO-Umsatz abfällt, eine hohe Kohlendioxidkonzentration an sich aber nicht notwendigerweise ein Altern des Katalysators hervorruft, welches eher durch die Bildung von Wasser über die inverse WGSR verursacht würde [5], was auch durch Wu et al. bestätigt wird [130]. Aus kinetischer Sicht würde eine optimale CO-Umsetzung bei einer Kohlendioxidkonzentration von 2 Mol% beobachtet werden [5]. Hinsichtlich der DME-Direktsynthese beschreiben beispielsweise Sofianos und Scurrall, dass ein Kohlendioxidanteil von bis zu 5% in H_2 -reichem Synthesegas ($\text{H}_2/\text{CO} = 2.0$) die Langzeitstabilität eines Katalysatorsystems bestehend aus Methanol- und Dehydratisierungskatalysator verbessere [92]. Diesen Beobachtungen soll im Folgenden nachgegangen werden.

Als Katalysatorsystem wurde die bereits bekannte Kombination aus T-4611 und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ eingesetzt ($w:w = 1.6:0.4$, $m_{\text{ges}} = 2$ g, Korngröße: 355 – 500 μm) und zu Beginn der Untersuchungen im Reaktor aktiviert (vgl. Kap. 4.5). Im Anschluss daran wurden nachstehende Reaktionsbedingungen eingestellt: $p = 51$ bar, $T = 250$ °C und $\dot{V}_{\text{ges}} = 150$ ml_N/min mit $(\text{H}_2+\text{CO}):(\text{Ar}+\text{CO}_2+\text{N}_2) = 2:1$ wobei $(\text{Ar}+\text{CO}_2):\text{N}_2 = 4:1$. Nach der ersten Messpunktaufnahme wurde zusätzlich Kohlendioxid mit dem Synthesegasstrom eingeleitet. Die Menge an Kohlendioxid wurde hierbei vom Argonanteil abgezogen, damit der Gesamtvolumenstrom im System nicht verändert wurde. Am Ende der Messreihe wurden erneut die Ausgangsbedingungen ohne Kohlendioxidzugabe eingestellt, um zu prüfen, ob ggf. irreversible Veränderungen durch das Kohlendioxid verursacht wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 27 dargestellt.

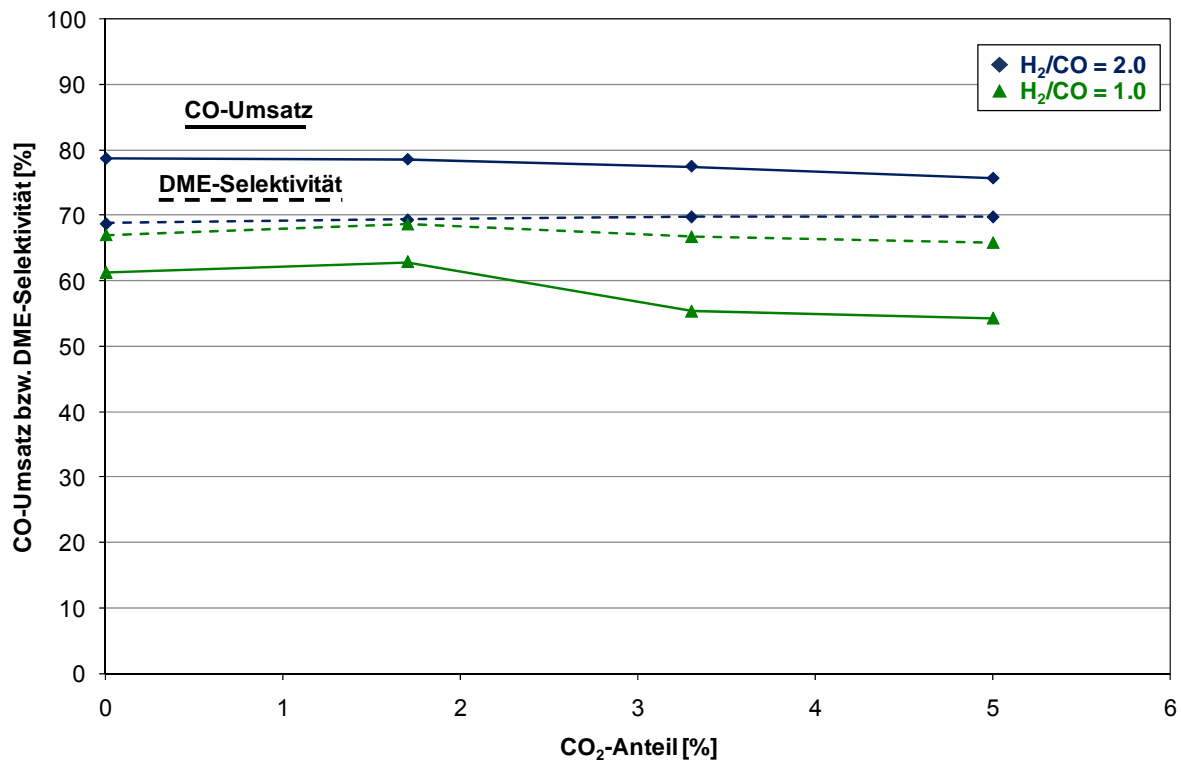


Abbildung 27: Einfluss von Kohlendioxid auf den CO-Umsatz und die DME-Selektivität beim Katalysatorsystem bestehend aus T-4611 und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($w:w = 1.6:0.4$) für $\text{H}_2/\text{CO} = 2.0$ bzw. 1.0 . Reaktionsbedingungen: 250 °C, 51 bar, 150 ml_N/min mit $(\text{H}_2+\text{CO}):(\text{Ar}+\text{CO}_2+\text{N}_2) = 2:1$ wobei $(\text{Ar}+\text{CO}_2):\text{N}_2 = 4:1$.

In H_2 -reicher Atmosphäre ($\text{H}_2/\text{CO} = 2.0$) ist ein geringer Abfall des CO-Umsatzes mit zunehmendem Kohlendioxidanteil festzustellen, in CO-reichem Synthesegas ($\text{H}_2/\text{CO} = 1.0$) fällt dieses Absinken stärker aus. Die DME-Selektivität bleibt bei beiden H_2/CO -Verhältnissen

unbeeinträchtigt vom Kohlendioxidgehalt. Mit der Wegnahme des Kohlendioxidzusatzes erreicht der Katalysator bei beiden Versuchseinstellungen den Ausgangsumsatz. Ein positiver Effekt des zudosierten Kohlendioxids kann nicht belegt werden. Es bestätigt sich ein durch Kohlendioxid bedingter Umsatzabfall gemäß der bei Hansen und Nielsen für die Methanolsynthese angegebenen Gleichung: $M = (X_{H_2} - X_{CO_2}) / (X_{CO} + X_{CO_2}) = 2$ [5]. Eine irreversible Deaktivierung oder eine merkliche Änderung der Produktverteilung konnte bei diesen Mengen an Kohlendioxid nicht beobachtet werden.

5.11. Einsatz verschiedener Methanolkatalysatoren

Wie die bisherigen Untersuchungen bestätigt haben, spielt die Methanolsynthese eine entscheidende Rolle im Reaktionssystem. Sie bildet die Voraussetzung für den CO-Umsatz und ist zudem der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Der bisher verwendete, kommerziell verfügbare Methanolkatalysator T-4611 liefert für die DME-Direktsynthese in Verbindung mit einem entsprechenden Dehydratisierungskatalysator gute Ergebnisse. Der Katalysator ist jedoch auf die reine Methanolsynthese optimiert, die in der Regel mit H₂-reichem Synthesegas (H₂/CO > 2.0) [3 – 5] durchgeführt wird. Eine solche Synthesegaszusammensetzung weicht deutlich vom typischerweise aus Biomasse erhaltenen Synthesegas ab [131,132], so dass keine optimale Betriebsweise für diesen Katalysator vorliegt. Des Weiteren sind Kupferkatalysatoren anfällig gegenüber schwefel- und chlorhaltigen Verbindungen, die eine schnelle Deaktivierung des Katalysators verursachen [5]. Aus diesen Gründen soll der Einfluss von unterschiedlichen Methanolkatalysatorsystemen auf die DME-Direktsynthese untersucht werden, um zu prüfen, ob andere Katalysatorsysteme einem biomassestämmigen Synthesegas ggf. besser angepasst sind. Hierzu wurden Methanolkatalysatoren hergestellt, die neben Kupfer- und Zinkoxid verschiedene weitere Metalloxide enthalten. Bei der Auswahl der ergänzenden Metalle standen zwei Bedingungen im Vordergrund: 1. Das Katalysatorsystem sollte auch für eine direkte Umsetzung von Kohlendioxid zu Methanol geeignet sein und 2. seine Temperaturbeständigkeit sowie ggf. seine Widerstandsfähigkeit gegenüber Katalysatorgiften sollte erhöht werden.

Die Präparation der Katalysatoren erfolgte über eine Fällungsreaktion der jeweiligen Metallnitrats im neutralen bis basischem Milieu mit Natriumcarbonatlösung. Das erhaltene Fällungsprodukt wurde gewaschen, getrocknet und anschließend bei Temperaturen zwischen 300 und 400 °C unter Luft kalziniert (vgl. Kap. 4.2). Die Katalysatorsysteme lassen

sich in zwei Gruppen unterteilen. Die erste Gruppe bilden die Systeme M1 bis M4, bei denen der häufig als „Stabilisator“ bezeichnete Aluminiumoxidanteil in unterschiedlichen Modifikationen vorgelegt bzw. durch Siliciumdioxid ersetzt wurde. Eine zweite Gruppe stellen die Systeme M5 bis M9 dar, die sich in ihrer qualitativen und quantitativen Zusammensetzung deutlich unterscheiden. Eine Übersicht über die Katalysatoren ist in Tabelle 34 enthalten.

Tabelle 34: Übersicht über die hergestellten Methanolkatalysatoren

| Bz. | Name | Zusammensetzung [Gew.%]* | | | | BET [m ² /g] |
|---------------------------------|--|--------------------------|------|--------|--------|-------------------------|
| | | CuO | ZnO | Oxid 1 | Oxid 2 | |
| T-4611 ¹ | CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ | 64 | 24 | 12 | --- | 65 |
| MEGAMAX 700 ² | CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ | 62 | 28 | 10 | --- | 98 |
| M1 | CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ | 62.3 | 22.0 | 15.7 | --- | 34 |
| M2 | CuO/ZnO/ α -Al ₂ O ₃ | 68.7 | 26.4 | 4.9 | --- | 65 |
| M3 | CuO/ZnO/ γ -Al ₂ O ₃ | 68.7 | 30.3 | 1.0 | --- | 69 |
| M4 | CuO/ZnO/SiO ₂ ** | 70.8 | 26.0 | 3.2 | --- | 38 |
| M5 | CuO/ZnO/MnO ₂ *** | 49.2 | 25.3 | 25.5 | --- | 126 |
| M6 | CuO/ZnO/Cr ₂ O ₃ | 47.4 | 40.9 | 11.7 | --- | 68 |
| M7 | CuO/ZnO/ZrO ₂ | 63.0 | 28.8 | 8.2 | --- | 38 |
| M8 | CuO/ZnO/ZrO ₂ /H-MFI 90 | 45.9 | 20.1 | 6.1 | 27.9 | 144 |
| M9 | CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ | 60.3 | 29.7 | 6.0 | 4.0 | 33 |

* Gemittelte Angaben der RFA-Analyse (vgl. Kap. 4.2)

** Messwerte RFA-Analyse für die Kornfraktion 355 – 500 μ m

*** Messwerte RFA-Analyse für die Kornfraktion 80 – 355 μ m

Alle Systeme wurden hinsichtlich ihrer Aktivität in der Laboranlage I (s. Kap. 4.3) getestet. Hierzu wurde der jeweilige Methanolkatalysator mit γ -Al₂O₃ mechanisch gemischt (w:w = 1:1, m_{ges} = 2 g, Korngröße: 355 – 500 μ m) und im Reaktor aktiviert (vgl. Kap. 4.5). Im Anschluss daran erfolgte die direkte Umsetzung von Synthesegas zu DME bei verschiedenen H₂/CO-Verhältnissen unter folgenden Reaktionsbedingungen: T = 250 °C, p = 51 bar, H₂:CO = 0.8 bis 4.4 mit 70% Inertgasverdünnung (N₂/Ar, v:v = 1:6). Die Ergebnisse der ersten Gruppe sind in Tabelle 35 dargestellt, die Resultate der zweiten Gruppe in Tabelle 36.

¹ Gemäß Sicherheitsdatenblatt „Katalysator T-4611“ des Herstellers Fa. Süd-Chemie AG, 01.07.2003.

² Gemäß Sicherheitsdatenblatt „MEGAMAX 700“ des Herstellers Fa. Süd-Chemie AG, 31.01.2006.

Die Ergebnisse aus Tabelle 35 zeigen, dass die bei der Präparation vorgegebene Modifikation des Aluminiumoxids keinen wesentlichen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators hat (vgl. M2 und M3).

Tabelle 35: Ergebnisse der Aktivitätstests der Methanolkatalysatoren M1 bis M4 im Vergleich zum Katalysator T-4611

| Katalysator | H ₂ /CO | U _{CO} [%] | S _{DME} [%] | S _{CO2} [%] | S _{MeOH} [%] | S _{KW} [%] |
|--|--------------------|---------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|
| T-4611 + γ -Al ₂ O ₃ | 3.1 | 79 | 69.3 | 28.8 | 1.8 | 0.1 |
| | 1.7 | 66 | 69.6 | 29.9 | 0.4 | 0.1 |
| | 1.0 | 49 | 68.4 | 30.5 | 0.7 | 0.4 |
| | 3.1 ^a | 78 | 70.6 | 27.4 | 1.8 | 0.1 |
| MEGAMAX700 + γ -Al ₂ O ₃ | 3.1 | 79 | 71.0 | 27.0 | 1.7 | 0.3 |
| | 1.7 | 69 | 69.3 | 29.1 | 1.1 | 0.5 |
| | 1.0 | 52 | 68.7 | 29.8 | 0.7 | 0.8 |
| | 3.1 ^a | 79 | 71.8 | 26.1 | 1.7 | 0.4 |
| CuO/ZnO/Al₂O₃ (M1) + γ -Al ₂ O ₃ | 3.2 | 29 | 67.9 | 30.5 | 1.5 | 0.1 |
| | 1.8 | 16 | 63.7 | 35.1 | 1.1 | 0.1 |
| | 1.0 | 11 | 63.2 | 35.8 | 0.9 | 0.1 |
| | 3.2 ^a | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. |
| CuO/ZnO/α-Al₂O₃ (M2) + γ -Al ₂ O ₃ | 3.2 | 43 | 67.2 | 30.9 | 1.7 | 0.2 |
| | 1.8 | 33 | 67.4 | 31.3 | 1.2 | 0.1 |
| | 1.0 | 26 | 67.5 | 31.3 | 0.9 | 0.3 |
| | 3.2 ^a | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. |
| CuO/ZnO/γ-Al₂O₃ (M3) + γ -Al ₂ O ₃ | 3.1 | 38 | 68.3 | 30.3 | 1.4 | 0.0 |
| | 1.7 | 29 | 66.8 | 32.1 | 1.0 | 0.1 |
| | 1.0 | 22 | 68.2 | 30.9 | 0.8 | 0.1 |
| | 3.1 ^a | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. | n.g. |
| CuO/ZnO/SiO₂ (M4) + γ -Al ₂ O ₃ | 3.2 | 21 | 64.5 | 33.9 | 1.5 | 0.1 |
| | 1.7 | 12 | 59.9 | 38.9 | 1.1 | 0.1 |
| | 1.0 | 8 | 61.2 | 37.7 | 1.0 | 0.1 |
| | 3.2 ^a | 15 | 61.5 | 36.9 | 1.5 | 0.1 |

* Reaktionsbedingungen: 250 °C, 51 bar, 100 ml_N/min mit 70% Inertgasverdünnung (N₂:Ar = 1:6)

^a Referenzmessung mit dem anfänglichen H₂/CO-Verhältnis

Die Methanolkatalysatoren M2 und M3 erreichen nahezu 50% der Leistungsfähigkeit des Referenzsystems T-4611. Die Produktverteilungen sind bei allen Katalysatorsystemen sehr ähnlich. Dass die Aktivität des Katalysators mit simultan gefällttem Aluminiumoxid gegenüber den anderen beiden Katalysatoren M2 und M3 geringer ist, kann auf den geringeren Kupfergehalt zurückgeführt werden. Ein weiteres Indiz für seine geringe Aktivität könnte die geringe BET-Oberfläche sein. Es ist jedoch zu beachten, dass die Größe der BET-Oberfläche bei diesen Katalysatoren keine zwingenden Rückschlüsse auf die katalytische Leistungsfähigkeit zulässt, da die spezifische Oberfläche nicht unbedingt der katalytisch aktiven Oberfläche entspricht. Während sich Aluminiumoxid in unterschiedlicher Modifikation als geeignete Stabilisierungskomponente darstellt, konnte Siliciumdioxid als weniger geeignet identifiziert werden (vgl. M4), was auch durch die Arbeiten von Robinson und Mol bestätigt wird [133].

Tabelle 36: Ergebnisse der Aktivitätstests der Methanolkatalysatoren M5 bis M9

| Katalysator | H ₂ /CO | U _{CO} [%] | S _{DME} [%] | S _{CO₂} [%] | S _{MeOH} [%] | S _{KW} [%] |
|--|--------------------|---------------------|----------------------|---------------------------------|-----------------------|---------------------|
| CuO/ZnO/MnO₂ (M5) + γ-Al ₂ O ₃ | 4.4 | 66 | 68.9 | 29.5 | 1.6 | 0.0 |
| | 2.3 | 56 | 68.4 | 30.5 | 1.0 | 0.1 |
| | 1.3 | 43 | 68.7 | 30.4 | 0.7 | 0.2 |
| | 4.3 ^a | 65 | 68.8 | 29.6 | 1.5 | 0.1 |
| CuO/ZnO/Cr₂O₃ (M6) + γ-Al ₂ O ₃ | 3.1 | 59 | 70.9 | 27.5 | 1.5 | 0.1 |
| | 1.7 | 44 | 69.4 | 29.5 | 1.0 | 0.1 |
| | 1.0 | 32 | 68.8 | 30.2 | 0.7 | 0.3 |
| | 3.1 ^a | 59 | 70.4 | 28.0 | 1.5 | 0.1 |
| CuO/ZnO/ZrO₂ (M7) + γ-Al ₂ O ₃ | 2.8 | 26 | 71.3 | 26.4 | 2.0 | 0.3 |
| | 1.5 | 12 | 71.7 | 26.5 | 1.5 | 0.3 |
| | 0.9 | 7 | 70.0 | 28.4 | 1.2 | 0.4 |
| | 2.8 ^a | 23 | 72.7 | 25.1 | 2.0 | 0.2 |
| CuO/ZnO/ZrO₂/H-MFI 90 (M8) + γ-Al ₂ O ₃ | 3.3 | 44 | 69.1 | 29.2 | 1.6 | 0.1 |
| | 1.8 | 23 | 65.7 | 33.1 | 1.2 | 0.0 |
| | 1.0 | 15 | 65.2 | 33.7 | 1.0 | 0.1 |
| | 3.3 ^a | 40 | 66.9 | 31.4 | 1.6 | 0.1 |
| CuO/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ (M9) + γ-Al ₂ O ₃ | 2.5 | 51 | 71.3 | 26.5 | 1.6 | 0.6 |
| | 1.4 | 36 | 71.4 | 27.2 | 1.0 | 0.4 |
| | 0.8 | 26 | 71.2 | 27.7 | 0.8 | 0.3 |
| | 2.5 ^a | 48 | 72.5 | 25.7 | 1.6 | 0.2 |

* Reaktionsbedingungen: 250 °C, 51 bar, 100 ml_N/min mit 70% Inertgasverdünnung (N₂:Ar = 1:6)

^a Referenzmessung mit dem anfänglichen H₂/CO-Verhältnis

Tabelle 36 zeigt die Resultate mit den Katalysatoren der Gruppe 2 (M5 – M9). Die Reaktionsbedingungen bezüglich des H_2/CO -Verhältnisses weichen bei diesen Systemen leicht voneinander ab. Der manganoxidhaltige Katalysator (M5) wurde, abweichend von den anderen, mit einer Partikelgröße von 80 bis 160 μm eingesetzt, da hier keine größere Kornfraktion zur Verfügung stand. Unter der Berücksichtigung der kleineren Partikelgröße und der Tatsache, dass der Katalysator M5 mit einem höheren H_2/CO -Verhältnis getestet wurde, zeigt er eine hohe Aktivität und weist keine schnellen Deaktivierungserscheinungen auf. Der chromoxidhaltige Katalysator (M6) erzielt bei schlechteren H_2/CO -Verhältnissen ähnlich hohe CO-Umsätze und scheint daher ebenfalls ein geeignetes System für die DME-Direktsynthese zu sein. Da die Systeme M7 und M8 im Vergleich zu den vorherigen beiden Katalysatoren mit CO-reichem Synthesegas geringere Aktivität zeigen, sind sie als eher ungeeignet zu bewerten. Der Katalysator M9 weist eine sehr hohe Aktivität hinsichtlich des CO-Umsatzes auf, trotz der niedrigsten H_2/CO -Verhältnisse. Aus diesem Grund wurde das System M9 für weitere Versuche ausgewählt, auch wenn Aktivitätsverluste im Rahmen des Vortests auftraten.

Anhand der bisherigen Ergebnisse wurden folgende Katalysatoren für weiterführende Untersuchungen herangezogen:

- M2: $CuO/ZnO/\alpha-Al_2O_3$
- M5: $CuO/ZnO/MnO_2$
- M6: $CuO/ZnO/Cr_2O_3$
- M9: $CuO/ZnO/Al_2O_3/ZrO_2$

Die Parametervariationen an den Systemen M2, M5, M6 und M9 wurden in der Laboranlage II vorgenommen. Hierzu wurde der jeweilige Methanolkatalysator mit $\gamma-Al_2O_3$ mechanisch gemischt ($w:w = 1:1$, $m_{ges} = 2 g$, Korngröße: 355 – 500 μm) und im Reaktor aktiviert (vgl. Kap. 4.5). Im Anschluss daran erfolgte die direkte Umsetzung von Synthesegas zu DME bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen. Untersucht wurden die Temperaturabhängigkeit bei einem H_2/CO -Verhältnis von zwei bzw. eins, der Einfluss der Verweilzeit für $H_2/CO = 1.0$ und das Verhalten bei Zugabe von Wasser.

In Abbildung 28 ($H_2/CO = 2.0$) und Abbildung 29 ($H_2/CO = 1.0$) ist der Temperatureinfluss bei den jeweiligen H_2/CO -Verhältnissen für die verschiedenen Methanolkatalysatoren dargestellt. Alle Messungen wurden bei 250 °C, 51 bar und mit einer Inertgasverdünnung ($Ar + N_2$) von 70% durchgeführt. Stickstoff diente hierbei als interner Standard und wurde bei allen Versuchseinstellungen konstant bei 10 ml_N/min gehalten, während Argon die eigentliche Verdünnung ausmachte.

Die Umsatzkurven der verschiedenen Katalysatorsysteme zeigen den aus Kap. 5.1 bekannten Verlauf. Für beide H_2/CO -Verhältnisse zeigen alle Katalysatoren bei 200 °C einen geringen Umsatz. Mit der Temperaturerhöhung steigt der Umsatz an und erreicht mit H_2 -reichem Synthesegas ($H_2/CO = 2.0$) bei ca. 250 bis 260 °C (für T-4611 und M5) bzw. bei 270 bis 280 °C (für M2, M6, M9) sein Maximum. Die DME-Selektivität bleibt bei allen Systemen nahezu konstant und liegt im Bereich zwischen 65 und 71%, außer bei Katalysator M6, bei dem die DME-Selektivität von ca. 70 auf etwa 65% zurückgeht.

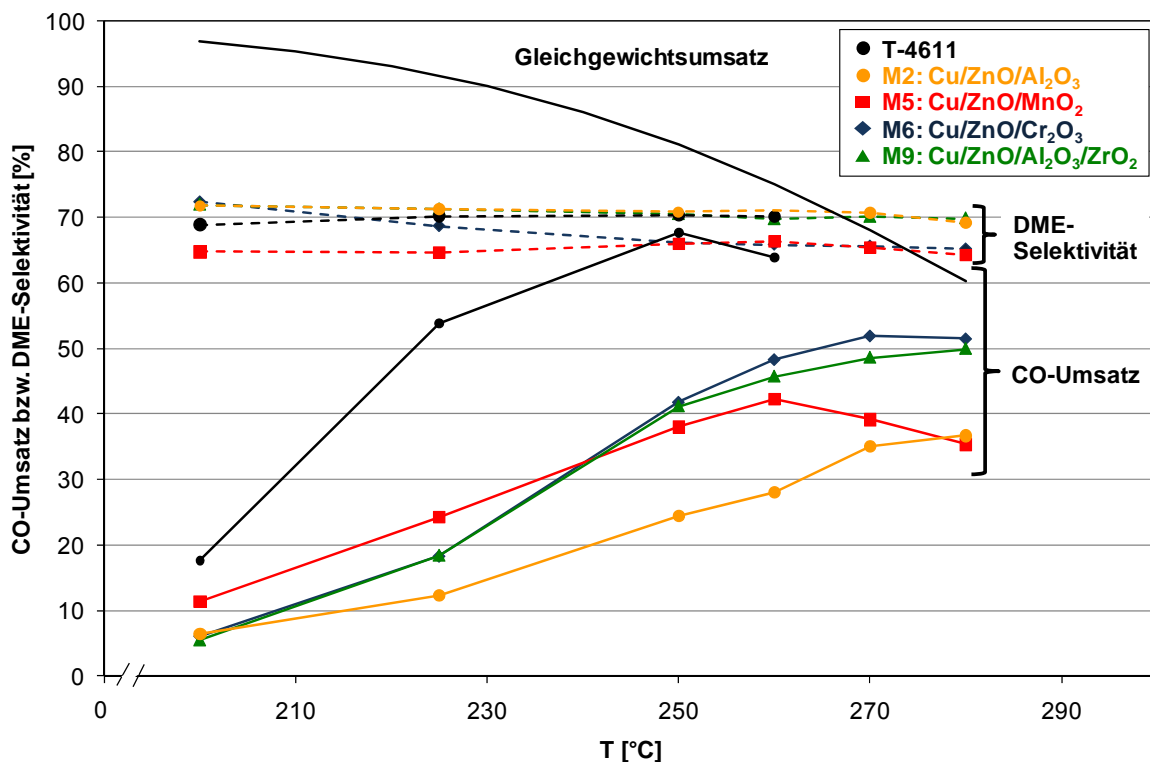


Abbildung 28: Temperaturabhängigkeit des CO-Umsatzes und der DME-Selektivität bei ausgewählten Methanolkatalysatoren (T-4611, M2, M5, M6, M9) in Verbindung mit γ - Al_2O_3 (w:w = 1:1). Reaktionsbedingungen: 51 bar, 100 ml_N/min, 70% Inertgasverdünnung ($Ar+N_2 = 6:1$) und $H_2/CO = 2.0$.

Auch mit CO-reichem Synthesegas ($H_2/CO = 1.0$) zeigen der Katalysator T-4611 und M5 bei 250 bis 260 °C ihre maximale Leistungsfähigkeit (vgl. Abbildung 29), während das Umsatzmaximum für die Katalysatoren M2, M6 und M9 leicht zu höheren Temperaturen (280 – 290 °C) verschoben ist. Die DME-Selektivität bleibt für die Systeme T-4611 und M2 konstant hoch. Für den chromoxidhaltigen Katalysator (M6) lässt sich wieder ein leichter Abfall der DME-Selektivität mit steigender Temperatur beobachten. Die DME-Selektivität mit dem manganoxidhaltigen Katalysator (M5) ist bei Temperaturen < 250 °C deutlich geringer als bei den anderen Systemen. Bei tieferen Temperaturen entstehen hier nahezu gleichwertig DME und Kohlendioxid. Darüber hinaus befindet sich ein großer Anteil an Methanol (S_{MeOH} ca. 7 – 8%) im Produkt. Die DME-Selektivität mit dem Katalysatorsystem M2 ist über den betrachteten Temperaturbereich weitgehend konstant hoch. Bei Temperaturen < 200 °C und > 270 °C ist ein Abfall zu beobachten.

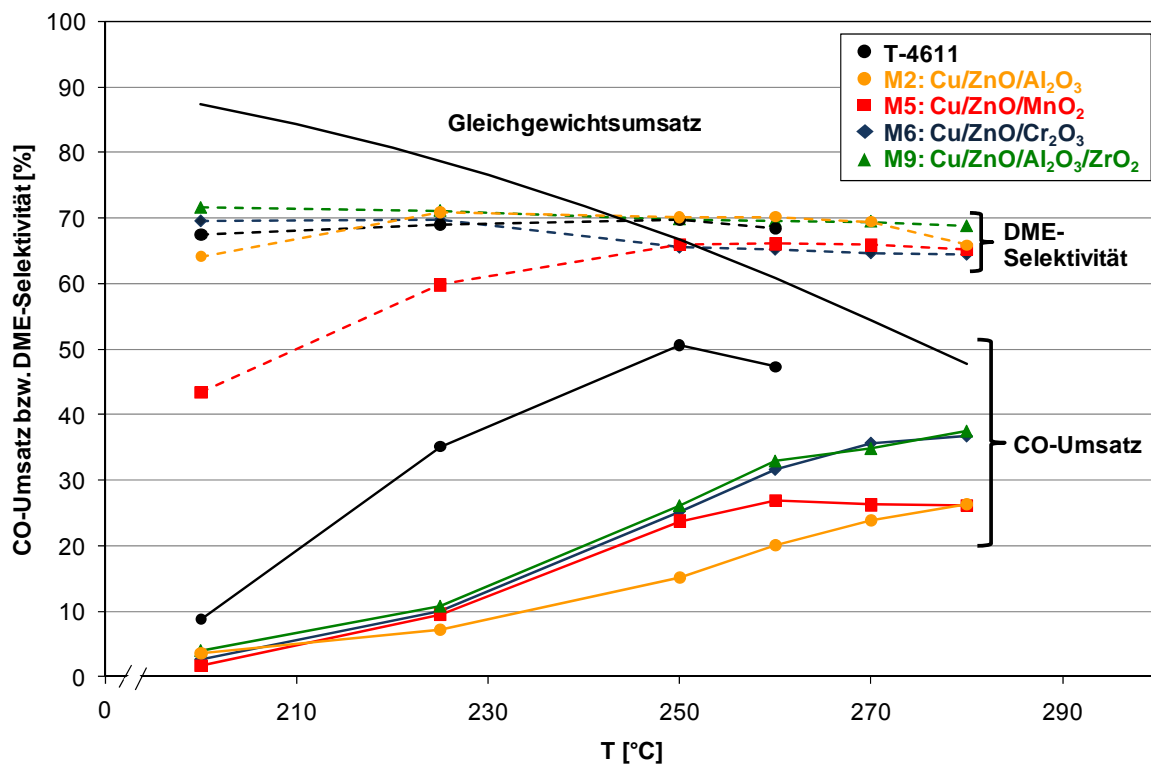


Abbildung 29: Temperaturabhängigkeit des CO-Umsatzes und der DME-Selektivität bei ausgewählten Methanolkatalysatoren (T-4611, M2, M5, M6, M9) in Verbindung mit γ - Al_2O_3 (w:w = 1:1). Reaktionsbedingungen: 51 bar, 100 ml_N/min, 70% Inertgasverdünnung ($Ar+N_2 = 6:1$) und $H_2/CO = 1.0$.

Die Aktivität der präparierten Katalysatorsysteme liegt bei allen Versuchseinstellungen deutlich unterhalb des Referenzsystems T-4611. Eine Erhöhung des Kohlenmonoxidanteils im Synthesegas führt bei allen Katalysatoren gleichermaßen zu einem Umsatzrückgang. Die DME-Selektivität ist bei den unterschiedlichen Katalysatorsystemen trotz gleicher Dehydra-

tisierungskomponente nicht einheitlich. Die Effizienz des Dehydratisierungskatalysators wird demnach durch den Methanolkatalysator beeinträchtigt. Eine Einflussnahme der beiden Katalysatorkomponenten aufeinander wird auch von Wang et al. beschrieben [111]. Dass die Reaktivität von Metalloberflächen gegenüber verschiedener Gase stark variiert und sehr von der chemischen Struktur des jeweiligen Metalls abhängt, ist bereits seit den 50er Jahren bekannt. Zu dieser Zeit wurde begonnen, eine Klassifizierung der Metalle nach ihrem Chemisorptionsvermögen vorzunehmen [134]. Da die Katalysatoren alle unterschiedliche Zusammensetzungen und Oberflächen aufweisen, könnte der Effekt einer variablen Dehydratisierungseffizienz darauf zurückgeführt werden, dass auf den verschiedenen Oberflächen unterschiedliche Bedeckungen der einzelnen Spezies vorliegen und die Adsorptions-Desorptions-Prozesse unterschiedlich schnell ablaufen.

Ein Versuch, die unterschiedlichen Aktivitäten der Katalysatoren besser deuten zu können, waren die Bestimmungen des Reduktionsverhaltens mittels TPR-Messungen und der spezifischen Kupferoberfläche über die N_2O -Chemisorption. Abbildung 30 zeigt die Ergebnisse der TPR-Messungen, aufgetragen ist der Wasserstoffverbrauch gegen die Reduktionstemperatur. Diese Messungen lassen einen direkten Vergleich der Proben untereinander in Bezug auf Unterschiede in ihrer Zusammensetzung und Herstellung nur schwer zu. Dennoch erlauben die Kurvenverläufe Interpretationen hinsichtlich des katalytischen Verhaltens, was im Folgenden beschrieben wird.

Bei einheitlichen Katalysatorproben, d.h. ähnliche Zusammensetzung hinsichtlich Art und Menge der jeweiligen Komponenten, ließen sich direkte Vergleiche der Messkurven hinsichtlich der Peaklage, -breite und -fläche vornehmen. Folgende generelle Aussagen können getroffen werden: 1. Das Peakmaximum beschreibt die Lage der maximalen Reduktionsgeschwindigkeit und ist ein Maß für die Zugänglichkeit und die Reduzierbarkeit der Metalloxide. 2. Über den Wasserstoffverbrauch kann mit Kenntnis der Stöchiometrie der Reduktionsreaktion für eine Metalloxydkomponente auf ihren mengenmäßigen Anteil geschlossen werden, sofern keine Überlagerung mit der Reduktion anderer Metalloxide besteht. 3. Erfolgt die Wasserstoffaufnahme über einen größeren Temperaturbereich, was sich in Form von breiten Peaks widerspiegelt, so weist dies häufig auf die Existenz von unterschiedlich großen Metalloxydpartikeln einer Spezies oder von Mischoxiden hin [36].

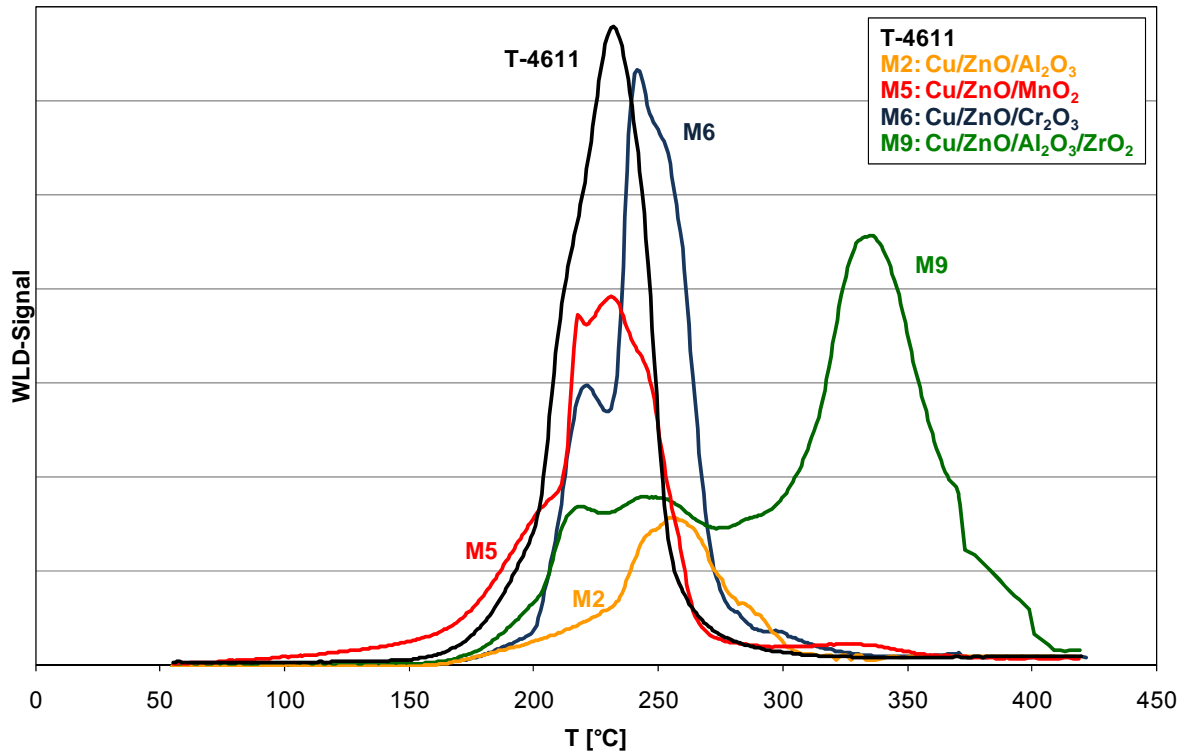


Abbildung 30: Ergebnisse der TPR-Messungen für verschiedene Methanolkatalysatoren (T-4611, M2, M5, M6, M9).

Der kommerziell verfügbare Katalysator **T-4611** weist einen einzelnen Peak mit einem Schulteransatz im vorderen Bereich bei 210 °C auf (vgl. Abbildung 30). Der Peak ist relativ schmal und sein Maximum befindet sich bei 230 °C. Die XRD-Messung zeigt eine definierte Kupferphase (vgl. Abbildung 31 und Tabelle 37), deren mittlere Metallclustergröße sich laut Scherrer-Gleichung auf einen Wert von ca. 8 nm beläuft, was den schmalen Peakverlauf in der TPR-Messung bestätigt. Mischoxidphasen konnten bei dieser Probe nicht nachgewiesen werden.

Die Probe **M2** zeigt einen breiteren Peak, dessen Maximum bei 250 °C liegt. Ein ausgeprägter Anteil an Cu/Zn-Mischoxiden ist denkbar, kann anhand der XRD-Messungen aber nicht belegt werden. Abweichend von den anderen Katalysatorproben konnten beim Katalysator M2 Reflexe des Aluminiumoxids, die der Modifikation Korund entsprechen, identifiziert werden (vgl. Abbildung 31, Tabelle 37). Der mittlere Partikeldurchmesser des Kupfers ist im Vergleich zum T-4611 um den Faktor zwei größer und beträgt etwa 18 nm.

Probe **M5** zeigt bereits ab Temperaturen > 100 °C einen merklichen Wasserstoffverbrauch, was ein Vorhandensein von feinverteilten Kupferoxidpartikeln vermuten lässt. Der Kurvenverlauf offenbart eine ausgeprägte Schulter im Bereich von 170 bis 200 °C, steigt dann steil

zum ersten Maximum bei 215 °C an und zeigt nach einem geringen Abfall ein zweites Maximum bei ca. 228 °C. Fei et al. fanden einen ähnlichen Kurvenverlauf und ordneten den hinteren beiden Peaks zum einen die Reduktion von feinverteiltem Kupferoxid zu, welches in intensiver Wechselwirkung mit Manganoxid- und/oder Zinkoxid-Spezies steht. Zum anderen wiesen sie den Peaks die Reduktion von Manganoxid (MnO_x) zu, die durch die Anwesenheit von Zinkoxid begünstigt wird. Es wurde gefunden, dass eine Zugabe von Manganoxid die Reduktionsfähigkeit des Kupferoxids durch synergistische Effekte der einzelnen Metalloxid-komponenten untereinander verbessert, so dass diese schon bei niedrigeren Temperaturen stattfindet. Dem Manganoxid ordneten sie als wesentlichen Effekt eine bessere Verteilung des Kupferoxids zu [11]. Das XRD-Diffraktogramm (vgl. Abbildung 31) weist lediglich zwei erkennbare, breite Peaks mit einer geringen Intensität auf. Die beiden Peaks werden einer Kupfer- und einer Zinkoxid-Phase zugeordnet. Die mittlere Kupfer-Clustergröße beläuft sich bei dieser Probe auf etwa 10 nm.

Für den Cu/ZnO/Cr₂O₃-Katalysator (**M6**) konnten deutlich zwei Peaks mit einem schmalen Verlauf sowie ein Wasserstoffverbrauch bei Temperaturen < 200 °C detektiert werden. Der Beginn des Wasserstoffkonsums ist im Vergleich zum Katalysator T-4611 leicht zu höheren Temperaturen (etwa 160 °C) verschoben. Die Reduktionsvorgänge zwischen 160 und 200 °C, die hier nicht deutlich als Peak zu erkennen sind, könnten auf sehr feinverteiltes Kupferoxid schließen lassen. Gemäß den Untersuchungen von Venugopal et al. könnte der erste Peak (Maximum bei 220 °C) eine sequenzielle Reduktion des im Bulk befindlichen Kupferoxids zu metallischem Kupfer zugeordnet werden, wohingegen sich der zweite Peak, dessen Maximum bei 240 °C liegt und dessen Höhe nahezu der Peakhöhe des Katalysators T-4611 entspricht, auf die Reduktion von Kupferoxid zurückführen lässt, das im Bulk in starker Wechselwirkung mit Zinkoxid und/oder ZnCr₂O₄-Spinellphasen steht [105]. Mittels XRD-Messungen konnte Kupfer und Zinkoxid nachgewiesen werden (s. Abbildung 31). Die mittlere Partikelgröße des Kupfers beträgt ca. 17 nm.

Die Probe **M9** zeigt sehr breite Peakverläufe mit drei Maxima bei 215, 250 und 335 °C, wobei der dritte Peak mit Abstand der Größte ist. Ähnliche TPR-Verläufe fanden Zhou et al. für CuO/ZrO₂-Katalysatoren in ihren TPR-Studien, bei denen sie teilweise bis zu fünf Peaks detektierten, von denen zwei jedoch als Schultern anzusehen waren. Basierend auf XRD- und TPR-Messungen sowie Ergebnissen anderer Arbeiten ordneten sie die Peaks im Bereich bis 280 °C der Reduktion feinverteilter Kupfer-Spezies zu und die Peaks bis 400 °C jener von Kupferoxid, welches sich im Bulk des Katalysators befand und eine breite Partikelverteilung sowie keine Wechselwirkungen mit Zirkoniumoxid aufwies [135]. Kang et al. fanden bei ihren Untersuchungen eines Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂-Katalysators nur einen sehr breiten Peak bei etwa 300 °C und schlossen darauf, dass das Kupferoxid in diesem

Katalysator weder homogen noch feinverteilt war [25]. Unter Berücksichtigung der XRD-Messung weist der Katalysator M9 ebenfalls relativ große Partikel auf (etwa 17 nm), was die breiten Peaks der TPR-Kurve aber nur bedingt erklärt. Den Peak bei 330 °C der Reduktion von Kupfer im Bulk des Katalysators zuzuordnen, wäre gemäß Zhou et al. [135] möglich. Die beiden Peaks bei 215 und 250 °C werden gemäß den Ausführungen von Venugopal et al. [26], durch die Reduktion von Kupferoxid erklärt, das bei geringeren Temperaturen mit der Aluminiumoxidmatrix wechselwirkt (Peak bei 215 °C) und bei höheren Temperaturen (etwa 250 °C) stark mit dem Zinkoxidanteil im Katalysator interagiert.

Tabelle 37: In den Röntgendiffraktogrammen der verschiedenen Methanolkatalysatoren (T-4611, M2, M5, M6, M9) nach Reduktion mit Wasserstoff auftretende Phasen

| Symbol | Phase | Chem. Formel | Ref.code |
|--------|----------|--------------------------------|-------------|
| ◆ | Korund | Al ₂ O ₃ | 01-071-1123 |
| ◇ | Kupfer | Cu | 00-004-0836 |
| ● | Zinkoxid | ZnO | 00-003-0888 |

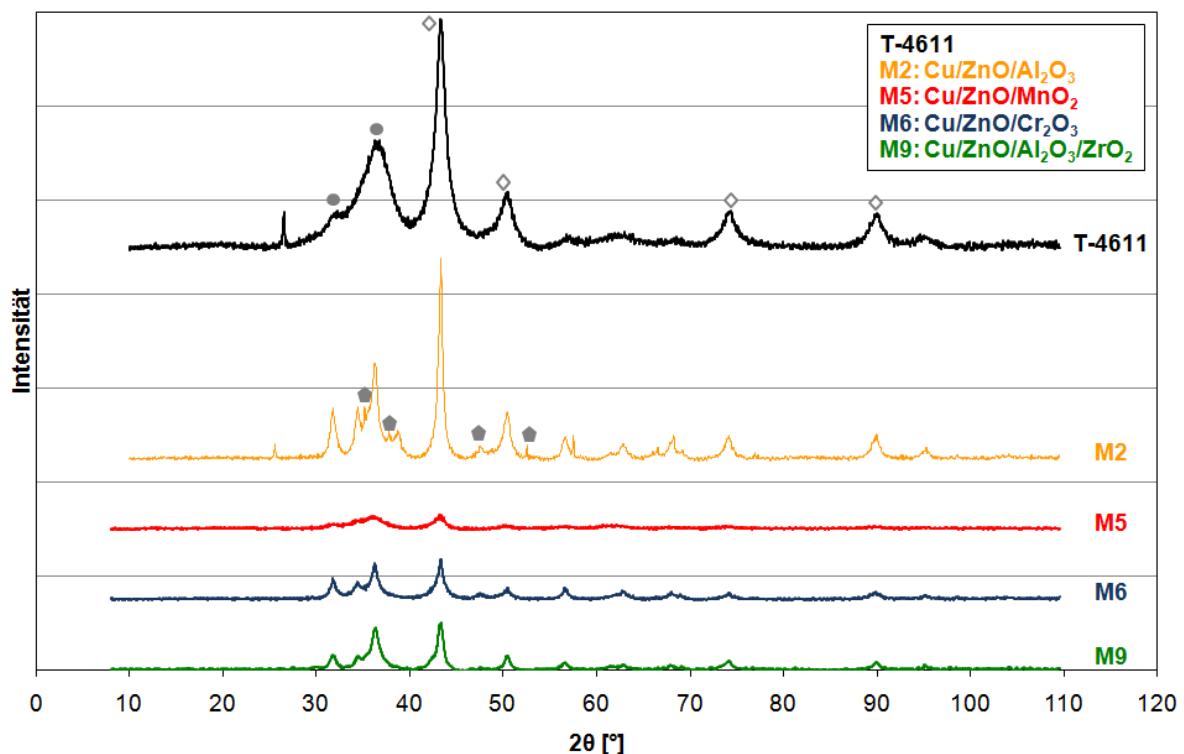


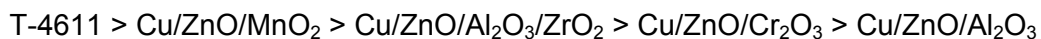
Abbildung 31: Ergebnisse der XRD-Messungen verschiedener Methanolkatalysatoren (T-4611, M2, M5, M6, M9) nach Reduktion mit H₂.

In Tabelle 38 sind die Messergebnisse zur spezifischen Kupferoberfläche (A_{Cu}) und der BET-Oberfläche für die verschiedenen Katalysatoren aufgelistet. Wie zuvor bereits erwähnt, wird anhand der Resultate deutlich, dass die Größe der BET-Oberfläche für diese Katalysatoren nur eine untergeordnete Rolle spielt und keine direkten Rückschlüsse auf ihre Aktivität zulässt. Einen wesentlichen Einfluss hat dagegen die katalytisch aktive Kupferoberfläche [25].

Tabelle 38: Spezifische Kupfer- (A_{Cu}) und BET-Oberfläche der verschiedenen Methanolkatalysatoren

| Katalysator | T-4611 | M2 | M5 | M6 | M9 |
|------------------------------|--------|------|------|-----|-----|
| A_{Cu} [m ² /g] | 7.4 | 0.75 | 6.13 | 1.8 | 3.4 |
| BET [m ² /g] | 65 | 65 | 126 | 68 | 33 |

Anhand der katalytisch aktiven Kupferoberfläche lassen sich die Proben folgendermaßen einordnen:



Basierend auf den TPR-Kurven (vgl. Abbildung 30) war diese Reihenfolge nicht zu erwarten. Wird bei der TPR-Untersuchung der Temperaturbereich bis 250 °C betrachtet, so ließe sich anhand der Flächen unter den einzelnen Kurven vermuten, dass die Probe M6 eine höhere Kupferoberfläche als M5 und M9 aufweisen müsste. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Bestimmung der Kupferoberfläche nach einer Reduktion der Proben mit Wasserstoff bei etwa 210 °C durchgeführt wurde. Die Reduktionstemperatur wurde bewusst niedrig gehalten, um nennenswerte Sinterungseffekte und/oder die Reduktion anderer Metalloxide vernachlässigen zu können. Unter dieser Prämisse korrelieren die ermittelten Kupferoberflächen gut mit TPR-Verläufen der einzelnen Proben.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Vorhersage der Leistungsfähigkeit anhand von analytischen Charakterisierungen bei gänzlich unterschiedlichen Katalysatorsystemen schwer möglich ist. Für die Aktivität der Katalysatoren spielt neben der BET- und der aktiven Kupferoberfläche auch das Reduktionsverhalten und die Zusammensetzung eine entscheidende Rolle. Wird diese, wie in dieser Arbeit geschehen, durch den Einsatz verschiedener Metalloxide und Variation der Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten zu stark variiert, ist ein belastbarer Vergleich über deren Charakterisierung kaum möglich, da die Wechselwirkungen der Komponenten untereinander und daraus ggf. resultierende synergistische Effekte nicht berücksichtigt werden können.

Neben der Temperaturabhängigkeit bei unterschiedlichen H_2/CO -Verhältnissen wurde für die ausgewählten Systeme auch der Einfluss der Verweilzeit untersucht. Hierfür wurden Messungen mit CO-reichem Synthesegas ($H_2/CO = 1.0$) durchgeführt. In Abbildung 32 sind die Abhängigkeiten dargestellt. Wie in Kap. 5.2 beschrieben, zeigen alle Katalysatoren mit zunehmender Verweilzeit einen Anstieg des CO-Umsatzes. Die Umsatzsteigerung ist für den Katalysator T-4611 bei sehr geringen Verweilzeiten zunächst sehr hoch und flacht dann ab. Für alle anderen Katalysatoren steigt der Umsatz im betrachteten Verweilzeitbereich linear an. Der bei ausreichend hohen Verweilzeiten theoretisch, waagerechte Zulauf auf den Gleichgewichtsumsatz wird in dieser Darstellung nicht erreicht. Hierfür wären höhere Verweilzeiten erforderlich, die apparativ bedingt aber nicht eingestellt werden konnten. Das Aktivitätsniveau der Katalysatoren untereinander bleibt erhalten und auch die DME-Selektivität zeigt sich im betrachteten Bereich weitgehend konstant.

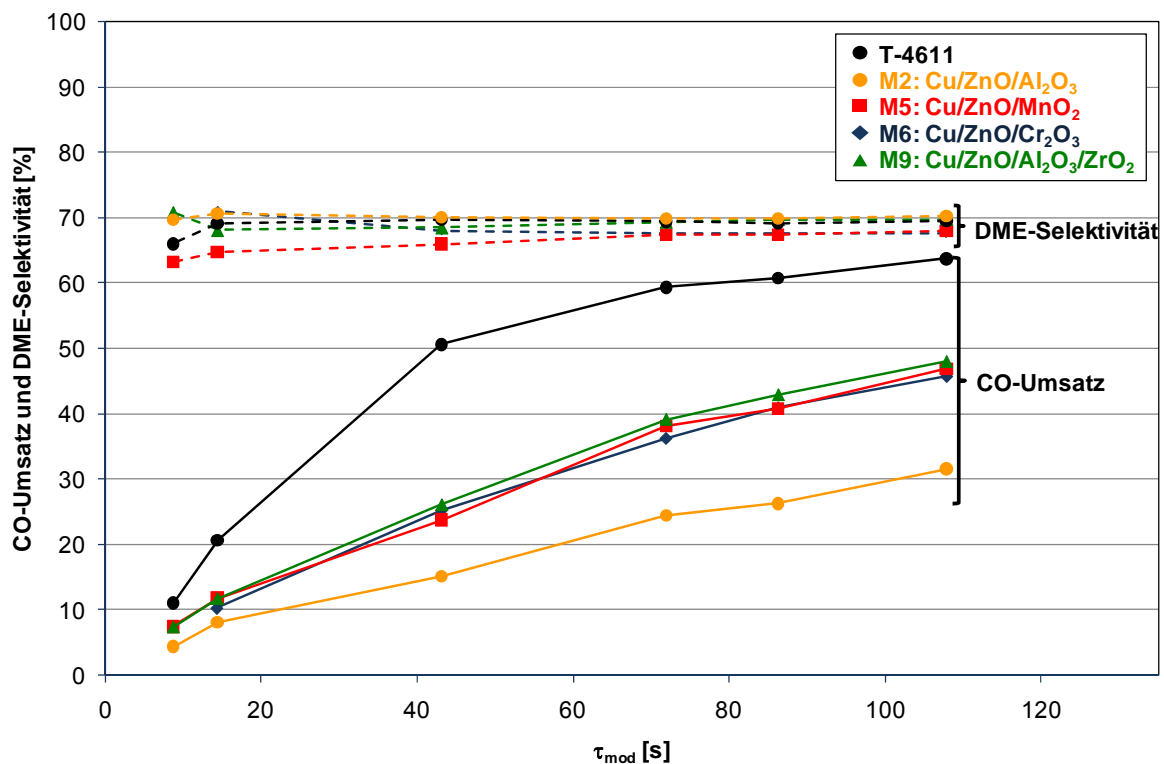


Abbildung 32: Verweilzeitabhängigkeit des CO-Umsatzes und der DME-Selektivität bei ausgewählten Methanolkatalysatoren (T-4611, M2, M5, M6, M9) in Verbindung mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($w:w = 1:1$). Reaktionsbedingungen: 250 °C, 51 bar, 40 – 495 ml_N/min , 70% Inertgasverdünnung ($\text{Ar}+\text{N}_2$) und $H_2/CO = 1.0$.

Im Folgenden wird gezeigt, wie die Katalysatoren auf die Anwesenheit von Wasser im Synthesegas reagieren. Die Versuchseinstellungen und das Vorgehen bei der Messpunkt-aufnahme wurden, wie in Kap. 5.10 beschrieben, vorgenommen. Wie Abbildung 33 zeigt, hat die Anwesenheit von Wasser im Synthesegas bei den Systemen M2, M5, M6 und M9,

anders als beim Referenzsystem, bis zu einer Konzentration von 20 Vol.% innerhalb der Versuchsdauer (vier Stunden je Messpunkt) kaum Einfluss auf den CO-Umsatz oder die DME-Selektivität.

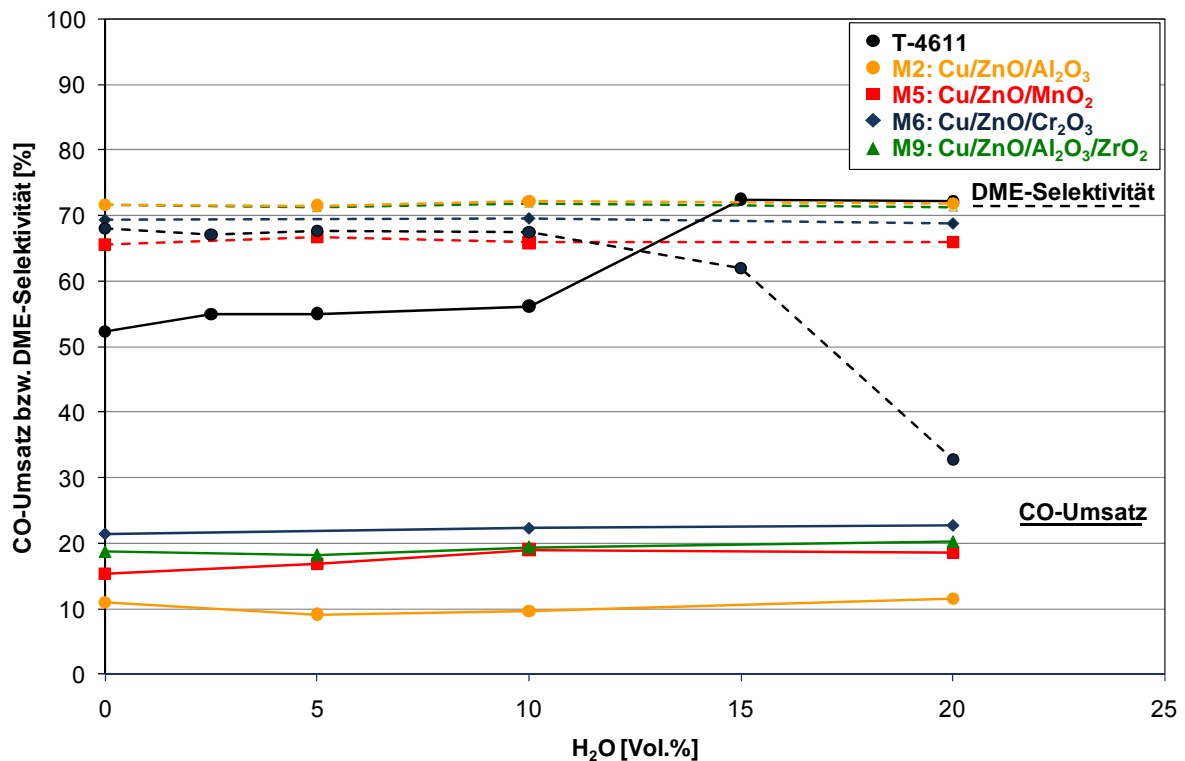


Abbildung 33: Einfluss von H₂O im Synthesegas auf den CO-Umsatz und die DME-Selektivität bei ausgewählten Methanolkatalysatoren (T-4611, M2, M5, M6, M9) in Verbindung mit γ -Al₂O₃ (w:w = 1:1). Reaktionsbedingungen: 250 °C, 51 bar, 150 ml_N/min, 33% Inertgasverdünnung (Ar+N₂) und H₂/CO = 1.0.

Deaktivierungserscheinungen sind zunächst bei keinem der Katalysatoren erkennbar. Was die Methanolkatalysatoren betrifft, so bleibt deren Aktivität gegenüber der CO-Umsetzung über den gesamten Bereich konstant oder wird gesteigert. Mit dem Anstieg des CO-Umsatzes beginnend mit einem Wasseranteil von 10 Vol.% fällt die DME-Selektivität beim Katalysator T-4611 deutlich ab. Anstelle von DME wird im Wesentlichen Kohlendioxid gebildet. Die WGSR wird verstärkt durch dieses System katalysiert. Des Weiteren kann ein leichter Anstieg des Methanolanteils im Produkt beobachtet werden (S_{MeOH} steigt von 0.7 auf 1.6%, im Diagramm nicht dargestellt), was eine beginnende Deaktivierung des Dehydratisierungskatalysators vermuten lässt. Dass eine Deaktivierung bei den anderen Katalysatorsystemen nicht beobachtet werden kann, obwohl die Dehydratisierungskomponente die gleiche war, wird auf den geringen Umsatz, der mit diesen Systemen erzielt wird, zurückgeführt. Durch den niedrigen Umsatz wird deutlich weniger Methanol

synthetisiert, was bei einer beginnenden Deaktivierung des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durch eine Blockierung mit Wasser immer noch nahezu vollständig umgesetzt werden kann. Dass bei den Katalysatoren M2, M5, M6 und M9 kein deutlicher Anstieg des CO-Umsatzes auftritt, lässt eine geringe Aktivität hinsichtlich der WGSR vermuten.

Weiterhin war von Interesse, wie sich die Katalysatoren bei einer Verringerung des Inertgasanteils verhalten. Aus diesem Grund wurden Messungen mit den Versuchseinstellungen, wie in Kap. 5.5 beschrieben, ebenfalls mit den Katalysatoren M2, M5, M6 und M9 durchgeführt.

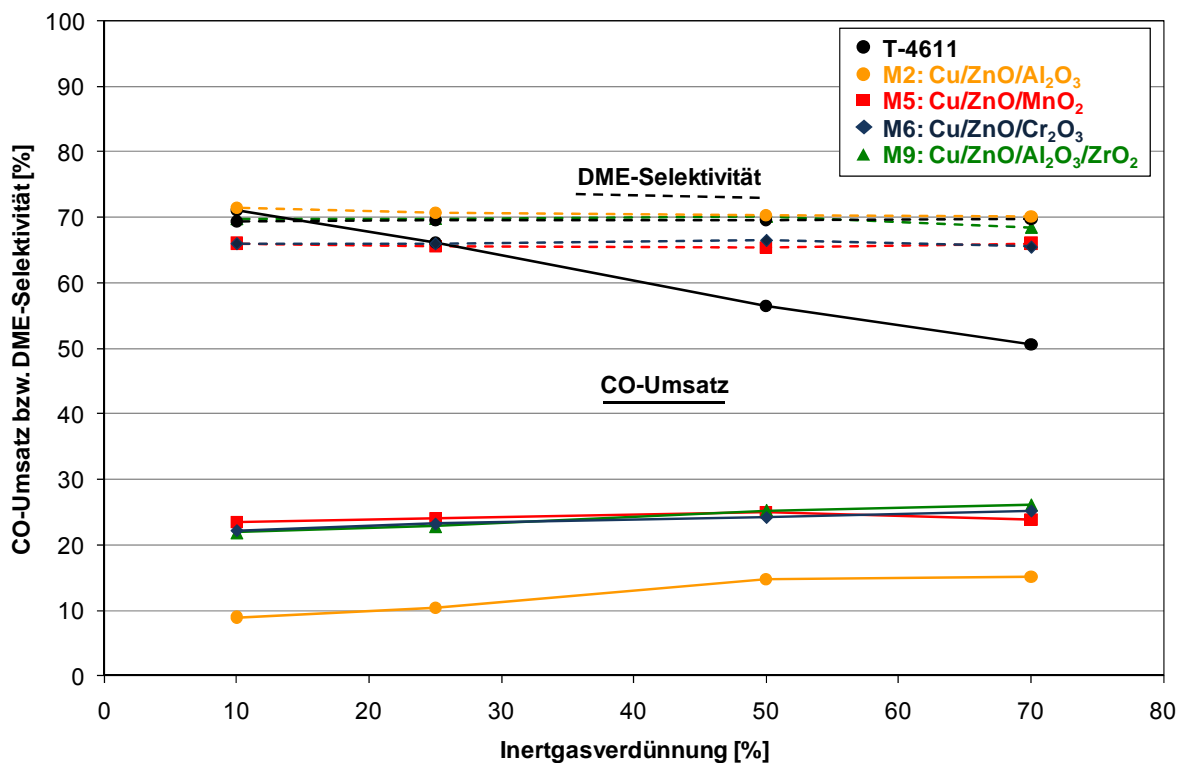


Abbildung 34: Einfluss der Synthesegas- bzw. Inertgaskonzentration auf den CO-Umsatz und die DME-Selektivität bei ausgewählten Methanolkatalysatoren (T-4611, M2, M5, M6, M9) in Verbindung mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (w:w = 1:1). Reaktionsbedingungen: 250 °C, 51 bar, 100 ml_N/min, und H₂/CO = 1.0.

Entgegen den Ergebnissen, die mit dem Katalysator T-4611 gemacht wurden, findet bei den hergestellten Katalysatoren keine Umsatzsteigerung mit abnehmender Inertgasverdünnung statt (s. Abbildung 34), obwohl eine Erhöhung der Partialdrücke dies thermodynamisch fordern würde. Unter der Annahme, Transportlimitierungen seien zu vernachlässigen, da die Methanolkatalysatoren kein mikroporöses System aufweisen, könnte diese Beobachtung auf kinetische Aspekte zurückzuführen sein. Die hergestellten Katalysatoren weisen beispiels-

weise, bis auf Katalysator M5, deutlich geringere spezifische Kupferoberflächen auf als der Katalysator T-4611 (vgl. Tabelle 38). Da die Aktivität von Methanolkatalysatoren mit der spezifischen Kupferoberfläche verknüpft ist, erklärt dies sowohl die generell geringe Aktivität der hergestellten Katalysatoren als auch die stagnierende und teilweise abfallende (vgl. M2) Leistungsfähigkeit bei Erhöhung der Synthesegaskonzentration.

5.12. Vergiftungsversuche

Eine Deaktivierung von Katalysatoren durch sogenannte Katalysatorgifte wird in der Literatur häufig beschrieben [5,6,136,138 – 140]. Während typische Dehydratisierungskatalysatoren (Al_2O_3 , Zeolithe) von Fremdkomponenten eher unbeeinträchtigt bleiben, wenn man von elementarem Kohlenstoff oder – bei Zeolithen – von dem Herauslösen von Aluminiumatomen bedingt durch Wasserdampf unter hohen Temperaturen absieht [136], reagieren die gängigen Cu/ZnO-Katalysatoren für die Methanolsynthese eher sensibel auf Katalysatorgifte wie z.B. H_2S und HCl [5,6,138,141,142]. Der Einfluss von Katalysatorgiften sowie das thermisch bedingte Zusammensintern von metallischen Kupferpartikeln werden als Hauptursachen für den Aktivitätsverlust von klassischen Kupferkatalysatoren beschrieben [143,144]. Da die konventionellen Methanolkatalysatoren kaum aciden Charakter aufweisen und in der Regel unter milden Reaktionsbedingungen verwendet werden, spielt das Verkoken des Katalysators, d.h. die Ablagerung von elementarem Kohlenstoff, eher eine untergeordnete Rolle [6].

Bei der Herstellung von biomassestämmigem Synthesegas können verschiedene Verunreinigungen wie z.B. Schwefel-, Chlor-, Natrium- und Stickstoffverbindungen auftreten [145,146]. Die heutigen Möglichkeiten der Gasreinigung sind sehr effizient und erfüllen in der Regel die Reinheitsanforderungen für die Methanolsynthese. Allerdings bedeutet der Einsatz einer Gasreinigung wie z.B. dem Rectisol-Prozess einen erhöhten Aufwand und ist aus energetischer Sicht im Rahmen des bioliq[®]-Prozesses unvorteilhaft. Das in der Flugstrom-Hochdruck-Vergasung hergestellte Synthesegas müsste für das Rectisol-Verfahren zunächst stark dekomprimiert (< 10 bar) und abgekühlt (bis zu -70 °C) werden, um dann nach der Gasreinigung, abhängig von der folgenden Synthesestufe, wieder verdichtet und erwärmt zu werden. Aus diesen Gründen ist für den bioliq[®]-Prozess eine in der Industrie nicht etablierte Heißgasreinigung bei Temperaturen zwischen 500 und 800 °C sowie Drücken bis zu 100 bar vorgesehen.

Für eine geplante DME-Direktsynthese gelten die Reinheitsrichtwerte der Methanolsynthese (vgl. Tabelle 39) als Grenzwerte für die Heißgasreinigung. In den folgenden Unterkapiteln soll auf den Einfluss von Katalysatorgiften näher eingegangen werden, um eine Klassifizierung von ausgewählten Verbindungen hinsichtlich ihres Deaktivierungspotentials vorzunehmen.

Tabelle 39: Qualitätsanforderungen für verschiedene Anwendungen [146]

| | | Gasturbine | Methanolsynthese | Brennstoffzellen |
|-----------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|
| Partikel | [mg/m ³ _N] | < 1 | < 0.2 | < 10 |
| Teere | [mg/m ³ _N] | < 5 | < 1 | < 0.1 |
| Alkalimetalle | [mg/m ³ _N] | < 0.2 | < 0.2 | < 0.1 |
| NH ₃ | [mg/m ³ _N] | | < 0.1 | (< 1 Vol.%) |
| H ₂ S, COS | [mg/m ³ _N] | < 1 | < 0.1 | < 0.1 |
| Halogene | [mg/m ³ _N] | < 1 | < 0.1 | < 0.1 |

5.12.1. Einfluss von gasförmigen Katalysatorgiften

Als gasförmige Katalysatorgifte wurden exemplarisch H₂S, HCl und NH₃ ausgewählt. Für die Untersuchungen wurde als Katalysatorsystem eine mechanische Mischung aus dem Katalysator T-4611 und γ -Al₂O₃ (w:w = 1:1, m_{ges} = 1 g, Korngröße: 355 – 500 μ m) verwendet. Abweichend von den bisherigen Untersuchungen wird hier nur 1 g Katalysatormaterial eingesetzt, um eine mögliche Deaktivierung bereits nach wenigen Stunden feststellen zu können. Das Katalysatorsystem wurde in die Laboranlage I eingesetzt und dort aktiviert (vgl. Kap. 4.5). Im Anschluss daran erfolgte die direkte Umsetzung von Synthesegas zu DME beim jeweiligen H₂/CO-Verhältnis zunächst ohne Störkomponente, um die Ausgangsaktivität des Katalysatorsystems zu bestimmen. Die Reaktionsbedingungen waren wie folgt: T = 250 °C, p = 51 bar, H₂/CO = 2.8 bzw. 1.6 mit 76% Inertgasverdünnung (N₂ + Ar, v:v = 1.0:11.7 bzw. 1.0:0.3). Nach der ersten Messpunktaufnahme wurde die Argonzufuhr durch das entsprechende Argon-Katalysatorgift-Gemisch ersetzt und mit dem Synthesegasstrom in den Reaktor geleitet. Das System wurde über einen Zeitraum von ca. 24 h kontinuierlich mit 146 bzw. 36 ppm des jeweiligen Störstoffes belastet, wobei ein möglicher Deaktivierungsfortschritt durch stündliche Messungen überprüft wurde.

In Abbildung 35 sind die Ergebnisse für ein H_2/CO -Verhältnis von 2.8 und einer Giftkonzentration von 146 ppm dargestellt. Wie anhand des Referenzsystems zu erkennen ist, erfolgt im betrachteten Zeitraum von ca. 24 h keine Deaktivierung durch die gewählten Betriebsbedingungen. Auch NH_3 hatte über diesen Zeitraum keinen Einfluss auf den CO-Umsatz. Die sauren Störkomponenten H_2S und HCl führen dagegen bereits nach wenigen Stunden zu einem Abfall des CO-Umsatzes. Die DME-Selektivität wurde durch keine der Verbindungen beeinträchtigt.

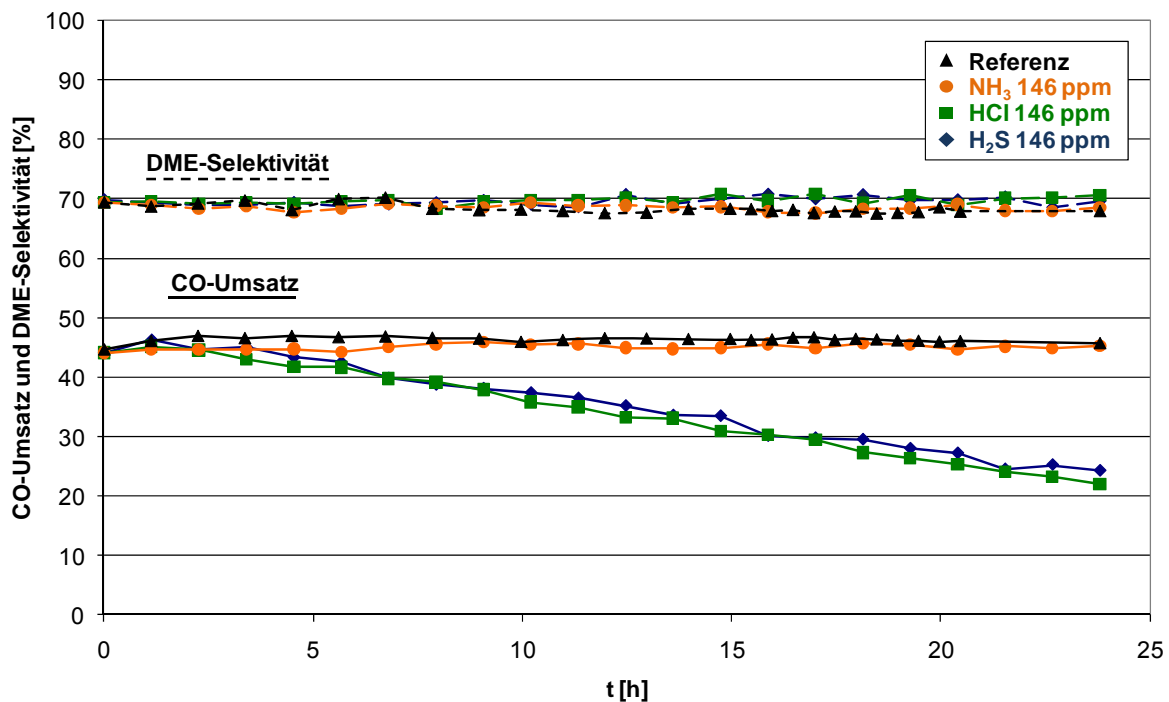
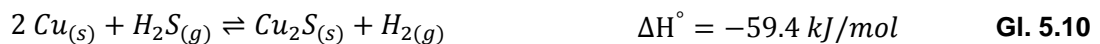


Abbildung 35: Einfluss von verschiedenen, gasförmigen Katalysatorgiften (Referenz, NH_3 , H_2S , HCl) auf das Standardkatalysatorsystem (T-4611 + $\gamma-Al_2O_3$, $m_{ges} = 1$ g, w:w = 1:1). Reaktionsbedingungen: 250 °C, 51 bar, 167 ml_N/min, 76% Inertgasverdünnung (Ar+N₂), $H_2/CO = 2.8$, Konzentration der Störkomponenten je ca. 146 ppm.

Die einzelnen Katalysatorgifte wirken sehr unterschiedlich auf das Katalysatorsystem. Während bei einer Vergiftung mit H_2S und HCl von Beginn an der CO-Umsatz linear abfällt, ist ein Einfluss von NH_3 über 24 h nicht erkennbar. Die Katalysatorgifte können demzufolge hinsichtlich ihrer Vergiftungsstärke klassifiziert werden. In der Literatur wird häufig beschrieben, dass H_2S ein sehr starkes Gift für Kupferkatalysatoren darstellt [6,136,147]. Auch das vorliegende System wird durch H_2S deutlich deaktiviert und innerhalb von 24 h nimmt der CO-Umsatz um 20% ab. Über die Wirkungsweise von HCl als Katalysatorgift für Kupferkatalysatoren findet man in der Literatur unterschiedliche Erklärungen, jedoch ist man

sich über die ausgeprägte deaktivierende Wirkung dieser Verbindung einig [147]. Wie Abbildung 35 zeigt, steht HCl in seiner Wirkung auf den Katalysator dem H₂S nicht nach, der CO-Umsatz sinkt über die Versuchsdauer um 22%. Die Deaktivierung durch HCl kann zum einen durch die Bildung von flüchtigen Kupferchlorid- und auch Zinkchloridverbindungen erklärt werden [5,136,147], die aktive Kupferanteile austragen. Zum anderen kann sie auf die Begünstigung von Oberflächenmigrationsprozessen des Kupfers und Zinks zurückgeführt werden, da diese bereits durch Spuren von Chlorverbindungen beschleunigt stattfinden und somit einen Verlust an aktiver Oberfläche verursachen [6]. Die nahezu identischen Verläufe bei H₂S und HCl für H₂-reiches Synthesegas (H₂/CO = 2.8) lassen vermuten, dass sowohl Schwefel- als auch Chlorverbindungen eine hohe Affinität gegenüber den aktiven Kupferzentren des Katalysators aufweisen, was eine schnelle Deaktivierung des Cu/ZnO-Katalysators verursacht. Spuren von NH₃ hingegen zeigen kaum bis keinen negativen Einfluss auf das System, wie es auch in der Literatur beschrieben wird [5].

Schwefelverbindungen sind ein starkes Gift für Kupferkatalysatoren und reichern sich als Sulfide auf dem Katalysator an. Da schon geringe Mengen an H₂S oder anderen Schwefelverbindungen für eine Deaktivierung ausreichen, sollten diese Verbindungen zwingend vom Katalysator ferngehalten werden. In Verbindung mit H₂S reagiert Kupfer wie folgt (vgl. Gl. 5.10):



Durch die Zugabe von Zinkoxid kann die Widerstandsfähigkeit des Kupferkatalysators gegenüber H₂S deutlich erhöht werden, da H₂S vorzugsweise anstelle von Kupfer mit dem Zinkoxid zum thermodynamisch stabileren Zinksulfid reagiert (vgl. Gl. 5.11):



Es wurde beispielsweise gefunden, dass ein Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalystor mit einer mittleren Schwefelbeladung von 2% noch nahezu 80% seiner Ausgangseffektivität besitzt, während ein Cu/Al₂O₃-Katalysator schon durch eine Schwefelbeladung von 0.2% vollständig deaktiviert wurde [6].

Chlorid stellt ebenfalls ein sehr starkes Gift für Kupferkatalysatoren dar. Es reagiert sowohl mit Kupfer als auch mit Zinkoxid zu flüchtigen Chloriden, führt somit zu Strukturänderungen und zum damit verbundenen Aktivitätsverlust des Katalysators. Dadurch kann Zinkoxid die Wirkungsweise von HCl nicht hemmen, was die Reinheitsanforderung hinsichtlich HCl mit

etwa 1 ppb im Vergleich zu H₂S noch höher macht. Die Reaktion von HCl mit Kupfer (Gl. 5.12) ist thermodynamisch nicht so begünstigt wie die Reaktion von Kupfer mit H₂S (Gl. 5.10). Demgegenüber wird die Reaktion von HCl mit Zinkoxid thermodynamisch im Vergleich zu den anderen stark favorisiert (s. Gl. 5.13) [6].



Aus den bisherigen Ergebnissen wird deutlich, welche der Katalysatorkomponenten von den Störkomponenten angegriffen wird. Während die DME-Selektivität bei allen drei Katalysatorgiften zu keiner Zeit maßgeblich beeinträchtigt wird, nimmt der CO-Umsatz mit Beginn der Giftzufuhr mehr oder weniger stark ab. Die Katalysatorgifte greifen demnach nur den Cu/ZnO-Katalysator an, der durch die zunehmende Deaktivierung immer weniger Kohlenmonoxid zu Methanol umsetzen kann. Die durch $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalysierte Folgereaktion, die Dehydratisierung des Methanols zu DME, wird nicht beeinträchtigt, was durch die konstante DME-Selektivität belegt wird. Demnach kann $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gegenüber den ausgewählten Katalysatorgiften in den eingesetzten Konzentrationen über einen Zeitraum von mindestens 24 h als resistent angesehen werden.

Im Folgenden wurden die oben beschriebenen Versuche mit frischem Katalysator bei einem verändertem H₂/CO-Verhältnis (H₂/CO = 1.6) und ansonsten gleichen Versuchseinstellungen wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 36 zusammengefasst. Die oben beschriebenen generellen Beobachtungen bleiben gleich. Das Referenzsystem und der mit NH₃ beaufschlagte Katalysator zeigen keine Beeinträchtigung hinsichtlich des CO-Umsatzes, wohingegen die Zugabe von H₂S bzw. HCl zu einer deutlichen Deaktivierung führt. Die CO-Umsätze sind allgemein aufgrund des niedrigeren H₂/CO-Verhältnisses zu geringeren Werten verschoben, die Selektivität bleibt jedoch konstant hoch. Auffällig ist, dass der Deaktivierungsgrad der beiden Katalysatoren, die mit H₂S und HCl vergiftet wurden, im Vergleich zur vorherigen Versuchseinstellung abweicht. Während 146 ppm H₂S einen Abfall des CO-Umsatzes von 9% zur Folge haben, bewirkt HCl bei gleicher Konzentration einen Abfall von 14%.

Anhand dieses Ergebnisses kann vermutet werden, dass die Reaktion des Schwefelwasserstoffes mit der Katalysatoroberfläche in CO-reicherer Atmosphäre gehemmt wird. Um dieser These nachzugehen, sollen die jeweiligen Schwefel- und Chlorgehalte auf den

Katalysatorproben für die Interpretation hinzugezogen werden. Die Ermittlung der Katalysatorgiftgehalte wurde mittels RFA- und EDX-Analyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 40 dargestellt.

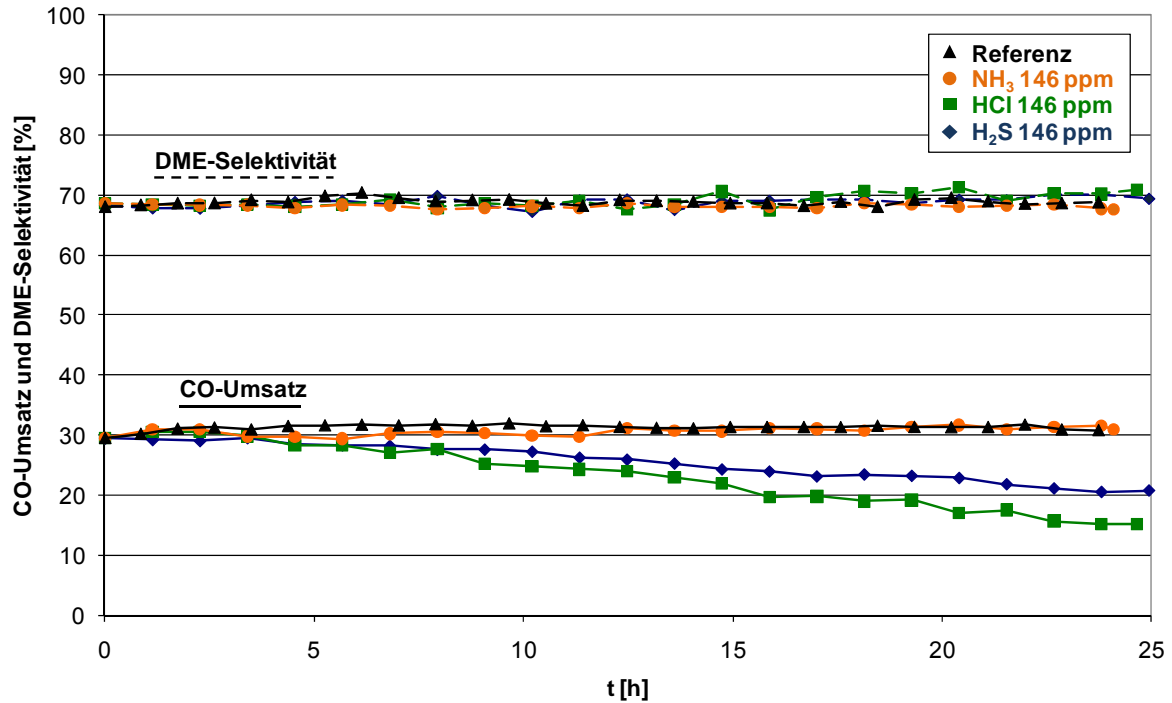


Abbildung 36: Einfluss von verschiedenen, gasförmigen Katalysatorgiften (Referenz, NH₃, H₂S, HCl) auf das Standardkatalysatorsystem (T-4611 + γ -Al₂O₃, m_{ges} = 1 g, w:w = 1:1). Reaktionsbedingungen: 250 °C, 51 bar, 167 ml_N/min, 76% Inertgasverdünnung (Ar+N₂), H₂/CO = 1.6, Konzentration der Störkomponenten je ca. 146 ppm.

Tabelle 40: Ergebnisse der EDX- und RFA-Analysen hinsichtlich des Schwefel- bzw. Chlorgehaltes auf dem Katalysator nach der Reaktion

| Komp. | Konz. [ppm] | H ₂ /CO [-] | S [Gew.%] | | Cl [Gew.%] | |
|------------------|-------------|------------------------|-----------|-----|------------|-----|
| | | | RFA | EDX | RFA | EDX |
| H ₂ S | 146 | 2.8 | 0.5 | 0.4 | --- | -- |
| HCl | 146 | 2.8 | --- | --- | 2.1 | 2.0 |
| H ₂ S | 146 | 1.6 | 0.9 | 1.2 | --- | --- |
| HCl | 146 | 1.6 | --- | --- | 1.9 | 1.4 |

Die Ergebnisse der RFA- und EDX-Analyse zeigen, dass sich prinzipiell mehr Chlor als Schwefel auf dem Katalysator befindet, was die hohe Reaktivität von Chloridverbindungen gegenüber Cu/ZnO-Katalysatoren unterstreicht und die durchgehend starke Deaktivierung des Katalysators durch HCl erklärt. Während im CO-reicheren Synthesegas ($H_2/CO = 1.6$) die Chlorkonzentration im Vergleich zum H_2 -reicherem auf einem ähnlichem Niveau bleibt, steigt die Schwefelkonzentration auf dem Katalysator an. Dies ist umso erstaunlicher, als dass die Deaktivierung durch H_2S bei $H_2/CO = 1.6$ gegenüber HCl abgeschwächt ist. Demnach wäre die Reaktion von H_2S mit Zinkoxid bei diesen Reaktionsbedingungen nicht nur thermodynamisch begünstigt. Als mögliche Erklärung käme die Fähigkeit des Kupfers zur Chemisorption in Frage. Hagen führt eine Klassifizierung der Metalle hinsichtlich ihrer Chemisorptionseigenschaften gegenüber ausgewählten Gasen auf [134]. Aus dieser Einordnung geht eindeutig hervor, dass Kohlenmonoxid eine höhere Affinität gegenüber Kupfer zeigt als Wasserstoff. In CO-reichem Synthesegas könnte diese höhere Affinität zu einer stärkeren Blockierung oder Auslastung des zugänglichen Kupfers führen, was einer Reaktion des H_2S mit Zinkoxid zusätzlich entgegenkommen würde.

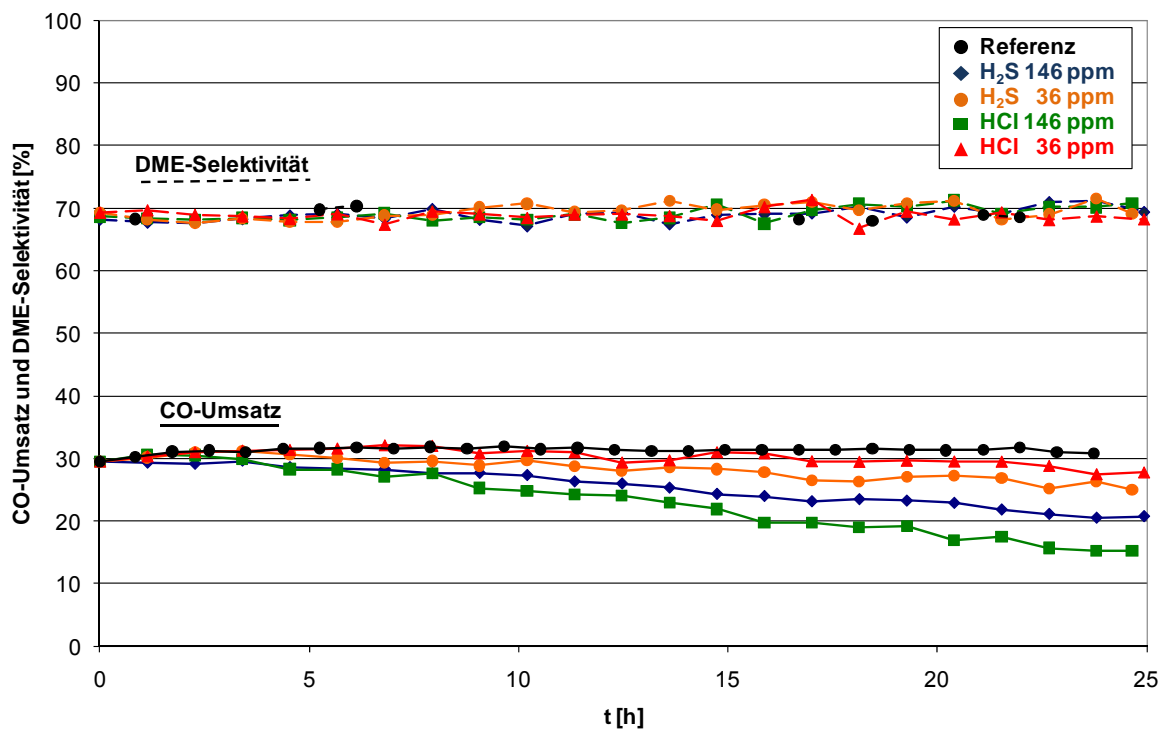


Abbildung 37: Abhängigkeit der Deaktivierung des Standardkatalysatorsystems ($T-4611 + \gamma-Al_2O_3$, $m_{ges} = 1$ g, w:w = 1:1) bedingt durch H_2S und HCl bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen (Referenz ohne Gift, H_2S 146 ppm, H_2S 36 ppm, HCl 146 ppm, HCl 36 ppm). Reaktionsbedingungen: 250 °C, 51 bar, 167 ml_N/min, $H_2/CO = 1.6$, 76% Inertgasverdünnung (Ar+N₂).

Für die Versuchsbedingungen in CO-reicherem Synthesegas ($H_2/CO = 1.6$) wurde für die Verbindungen H_2S und HCl ferner getestet, wie stark die Deaktivierung des Katalysatorsystems ist, wenn die Konzentration auf 36 ppm verringert wird. Das Ergebnis ist in Abbildung 37 dargestellt. Durch die Verringerung der Giftkonzentration konnte die Deaktivierung bei beiden Verbindungen gemindert aber nicht verhindert werden. Die bei einer Katalysatorgiftkonzentration von 36 ppm über ca. 24 h aufgenommene Menge an Schwefel beträgt gemäß RFA-Messungen etwa 0.1 Gew.%, jene an Chlor ca. 0.2 Gew.%. Wie Weiyong et al. fanden, führt nicht nur die Konzentrationserhöhung an H_2S zu einer schnelleren Deaktivierung, sondern beispielsweise auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur [148]. Darüber hinaus konnten sie an einem kommerziell verfügbaren Katalysator zeigen, dass die Vergiftung von der Katalysatoroberfläche ins Innere fortschreitet [149], was auch von Chai et al. bestätigt wird [150].

Für H_2S wurde abschließend versucht, eine Grenzkonzentration für das vorliegende Katalysatorsystem in der vorhandenen Apparatur mit den dort möglichen Versuchseinstellungen festzulegen. Hierfür wurden bei leicht modifizierten Reaktionsbedingungen ($T = 250\text{ °C}$, $p = 51\text{ bar}$, $H_2/CO = 1.3$, 64% Inertgasverdünnung ($N_2:Ar$, $v:v = 1.0:0.43$ bzw. $1.0:0.25$)) Konzentrationen von 18 und 27 ppm eingestellt. Bei diesen Konzentrationen konnte innerhalb von 24 h kein Abfall des CO -Umsatzes beobachtet werden. Trotz dieses Ergebnisses wäre die Festlegung einer allgemein gültigen Grenzkonzentration für H_2S zwischen 18 und 27 ppm für die DME-Direktsynthese mit dem vorliegenden Katalysatorsystem eher als unrealistisch einzustufen, da zum einen das betrachtete Zeitintervall von 24 h für eine solche Festlegung nicht umfangreich genug ist und zum anderen in der Literatur deaktivierende Wirkungen bereits weit unterhalb dieses Bereiches beschrieben werden. Twigg und Spencer geben beispielsweise an, dass die Konzentration von Schwefelverbindungen in der Gasphase möglichst unter 1 ppm bzw. wünschenswerterweise unter 0.1 ppm gehalten werden sollte, um eine langlebige Aktivität des Kupferkatalysators zu gewährleisten [6]. Von Kung werden Grenzkonzentrationen von 0.1 bis 0.5 ppm genannt [138]. Berube et al. beschreiben H_2S als effektives Katalysatorgift, das mit Konzentrationen zwischen 0.1 und 10 ppm eine starke Reduktion der Katalysatoraktivität verursacht, die in erster Linie auf eine Blockierung der aktiven Zentren durch Schwefelverbindungen zurückzuführen ist [151].

Um die Widerstandsfähigkeit der hergestellten Methanolkatalysatoren einordnen zu können, wird im Folgenden die Wirkungsweise von HCl auf die beiden aktivsten Katalysatoren aus Kap. 5.11 – M6 und M9 – getestet. Die Reaktionsdurchführung erfolgte unter den oben beschriebenen Bedingungen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 38 graphisch dargestellt. Über einen Zeitraum von 25 h ist bei beiden Katalysatoren kaum Aktivitätsverlust bedingt durch den Zusatz von HCl zu identifizieren. Der relative Umsatzrückgang liegt für beide Katalysatoren bei 1.27%, während er sich beim Katalysator T-4611 auf 5.91% beläuft (vgl. Abbildung 37).

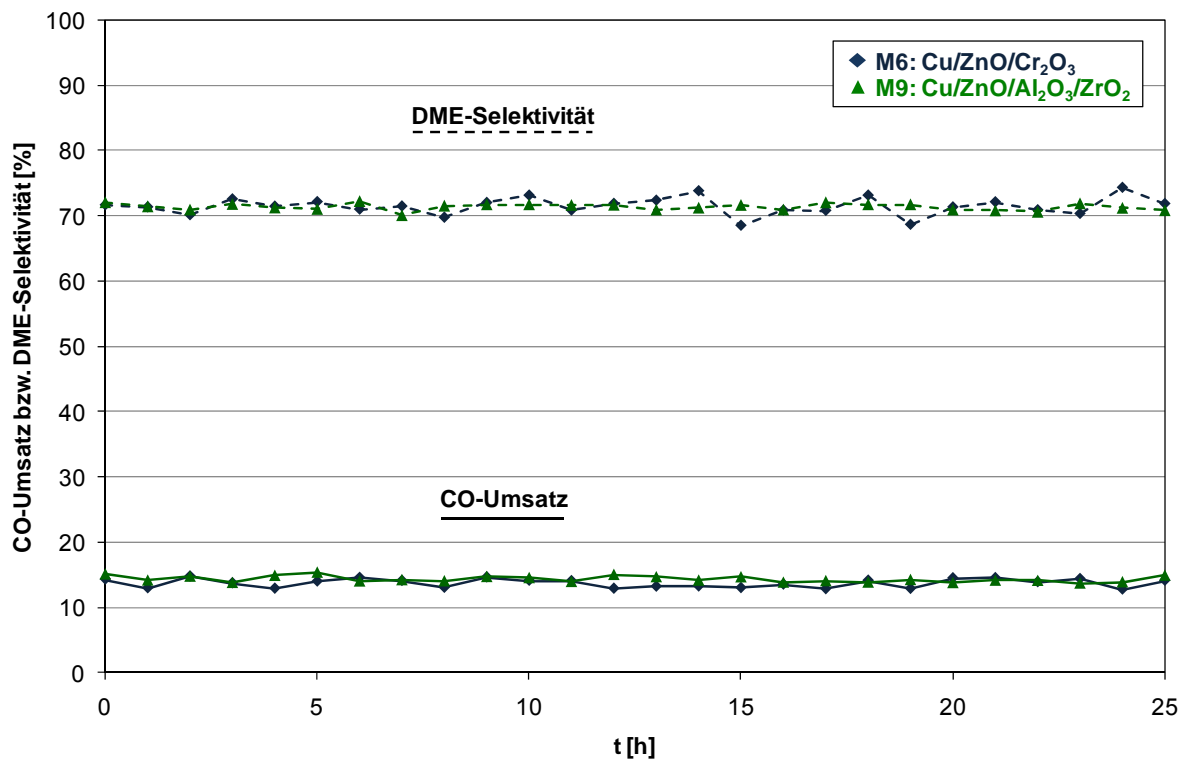


Abbildung 38: Wirkungsweise von 36 ppm HCl auf die Aktivität der Katalysatoren M6 und M9 im Gemisch mit γ - Al_2O_3 (jeweils: $m_{\text{ges}} = 1 \text{ g}$, w:w = 1:1). Reaktionsbedingungen: 250 °C, 51 bar, 167 $\text{ml}_\text{N}/\text{min}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 1.6$, 76% Inertgasverdünnung (Ar+N₂).

5.12.2. Einfluss von Feststoff-Katalysatorgiften

Neben den gasförmigen Komponenten wurde die Wirkung von Salzen wie NaCl, NaOH und KOH getestet. Da die apparativen Voraussetzungen eine Dosierung der Salze über den Gasstrom nicht zuließen, wurde der Methanolkatalysator zuvor mit den entsprechenden Salzlösungen imprägniert. Ein kontrolliertes Aufbringen der Salze im niedrigen Konzentrationsbereich (< 2%) konnte nicht gewährleistet werden. Aus diesem Grund lagen die auf den Katalysator aufgetragenen Salzkonzentrationen im Bereich von 0.1 bis 2.1% (vgl. Tabelle 41). Unter der Voraussetzung, dass der Synthesestufe ein gereinigtes Gas zugeführt wird, überschreiten diese Konzentrationen die zu erwartenden Mengen an Salz bei weitem. Trotzdem wurden die Katalysatoren mit den hohen Salzkonzentrationen für die Untersuchungen herangezogen, um eine generelle Aussage über die Wirkungsweise der Salze treffen zu können.

Tabelle 41: Art und Konzentration der salzartigen Störkomponenten

| Bezeichnung | Komponente | Konz. [Gew.%] | Komponente | Konz. [Gew.%] |
|-------------------|------------|----------------|------------|---------------|
| NaCl + KOH | Na, Cl | 2.1 Na, 0.3 Cl | K | 0.2 |
| KOH | K | 0.1 | --- | --- |
| NaOH + KOH | Na | 1.8 | K | 0.1 |

Für die Untersuchungen wurde 1 g des jeweilig dotierten Methanolkatalysators T-4611 mit 1 g γ -Al₂O₃ mechanisch gemischt (Korngröße: 355 – 500 μ m), in die Laboranlage I eingesetzt und aktiviert (vgl. Kap. 4.5). Im Anschluss daran wurden folgende Reaktionsbedingungen eingestellt: T = 250 °C, p = 51 bar, \dot{V}_{ges} = 167 ml_N/min, H₂/CO = 1.3 mit 76% Inertgasverdünnung (N₂:Ar, v:v = 1:11.7). Mit den verschiedenen dotierten Katalysatorsystemen wurde die DME-Synthese über einen Zeitraum von 25 h untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 39 dargestellt.

Die Untersuchungen zeigen, dass KOH in dieser geringen Konzentration keine Auswirkungen auf das Katalysatorsystem hatte, da sowohl der Umsatz als auch die DME-Selektivität konstant bleiben. Von Kung wird jedoch beschrieben, dass wenige Gewichtsprozent an z.B. Kalium- oder Caesium-Verbindungen bei Cu/ZnO-Katalysatoren zu einer verstärkten Produktion von höheren Alkoholen führen kann [138]. Deshalb sollte

eine Beeinflussung der Katalysatoraktivität und -selektivität nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Natriumhydroxid schwächt den CO-Umsatz ab, scheint aber keinen Einfluss auf die Selektivität zu haben (vgl. Messreihe „NaOH + KOH“). Natriumchlorid vermindert die Aktivität des Katalysators deutlich (Messreihe „NaCl + KOH“). Chloridverbindungen sollten daher sowohl in gasförmiger als auch in fester Form vermieden werden.

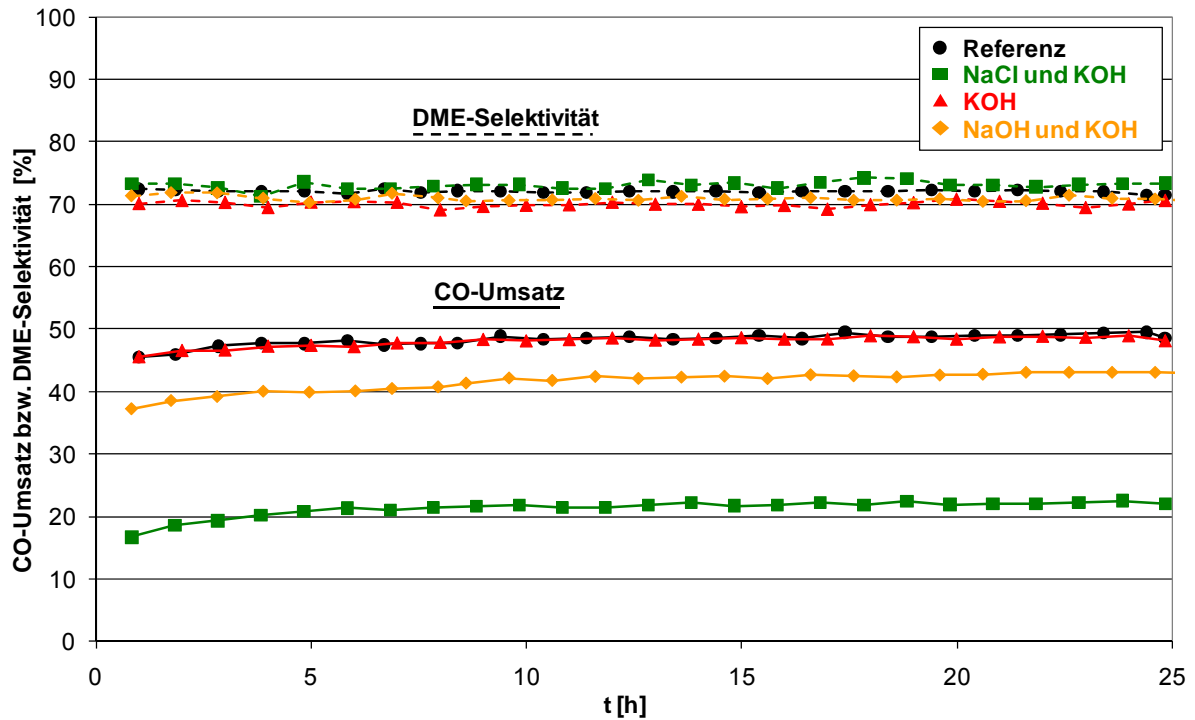


Abbildung 39: Einfluss von verschiedenen, salzartigen Katalysatorgiften (Referenz, NaCl + KOH, KOH, NaOH + KOH) auf das Standardkatalysatorsystem (T-4611 + γ -Al₂O₃, m_{ges} = 2 g, w:w = 1:1). Reaktionsbedingungen: 250 °C, 51 bar, 167 ml_N/min, 76% Inertgasverdünnung (Ar+N₂), H₂/CO = 1.3.

5.13. Langzeitmessungen

Im Folgenden wurde die Stabilität verschiedener Katalysatoren im Rahmen von Langzeituntersuchungen geprüft. Hierzu wurde zuerst das Standardkatalysatorsystem, eine mechanische Mischung aus dem Katalysator T-4611 und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (w:w = 1:1, $m_{\text{ges}} = 2$ g, Korngröße: 355 – 500 μm) verwendet. Das Katalysatorsystem wurde in die Laboranlage II eingebracht und aktiviert (vgl. Kap. 4.5). Im Anschluss daran wurde die DME-Direktsynthese unter folgenden Reaktionsbedingungen vorgenommen: $T = 250$ °C, $p = 51$ bar, $\dot{V}_{\text{ges}} = 117$ ml_N/min mit $\text{H}_2:\text{CO}:\text{N}_2:\text{Ar} = 1.0:1.0:0.57:0.77$. Eine zweite Messreihe wurde unter Zusatz von Kohlendioxid durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen waren wie folgt: $T = 250$ °C, $p = 51$ bar, $\dot{V}_{\text{ges}} = 117$ ml_N/min mit $\text{H}_2:\text{CO}:\text{N}_2:\text{Ar}:\text{CO}_2 = 1.0:1.0:0.29:0.79:0.27$. Die Messpunktaufnahme erfolgte jeweils stündlich. Die Ergebnisse sind in Abbildung 40 dargestellt.

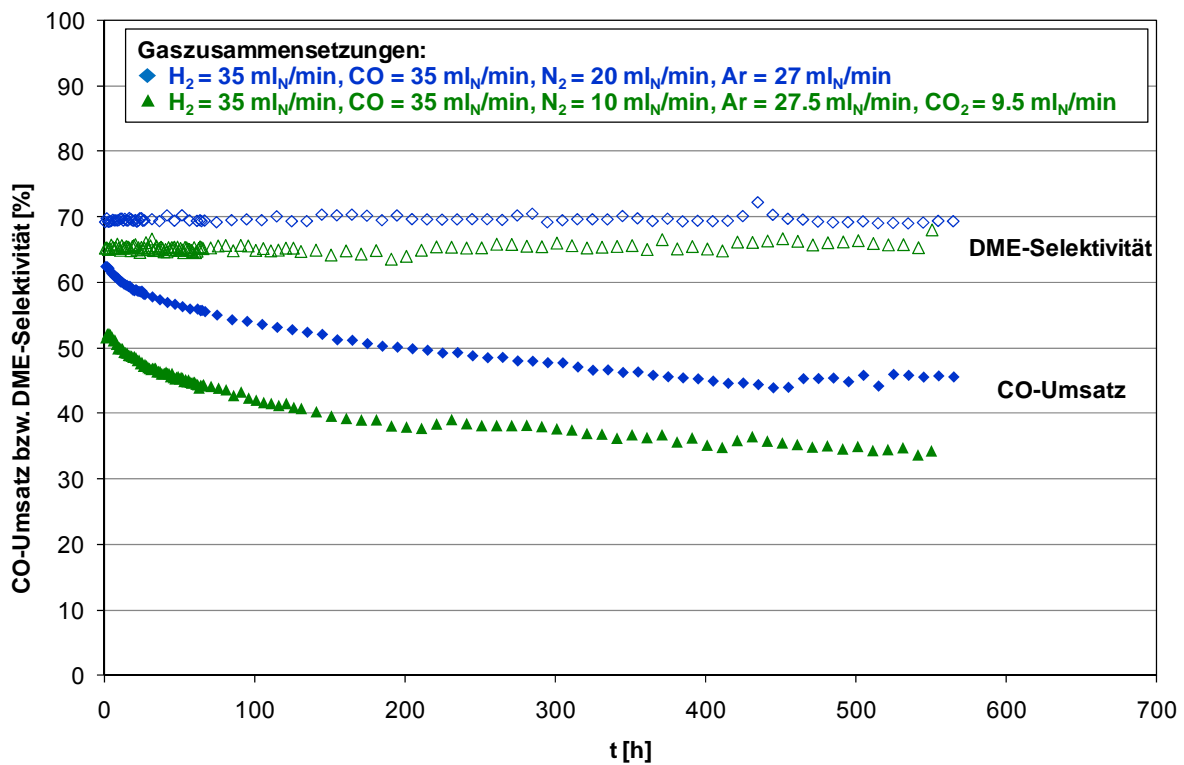


Abbildung 40: Untersuchungen zur Langzeitstabilität beim Standardkatalysatorsystem (w:w = 1:1, $m_{\text{ges}} = 2$ g). Reaktionsbedingungen: 250 °C, 51 bar, 117 ml_N/min. Gaszusammensetzung: $\text{H}_2:\text{CO}:\text{N}_2:\text{Ar} = 1.0:1.0:0.57:0.77$ bzw.: $\text{H}_2:\text{CO}:\text{N}_2:\text{Ar}:\text{CO}_2 = 1.0:1.0:0.29:0.79:0.27$.

Für beide Synthesegaszusammensetzungen zeigen sich ähnliche Kurvenverläufe. Während die DME-Selektivitäten über den betrachteten Zeitraum konstant hoch bleiben, weisen die Umsatzkurven innerhalb der ersten Stunden einen schwach ausgeprägt, exponentiellen Abfall in der Aktivität auf, wie es im Rahmen von Untersuchungen zur Methanolsynthese auch von anderen Forschergruppen gefunden wurde [152,153]. Kung beschreibt beispielsweise, dass, abhängig von der Katalysatormenge und den Reaktionsbedingungen, der von ihm im Mikroreaktor verwendete Katalysator 1 bis 20 h benötigte, um Stationarität zu erreichen. Den zu Beginn der Reaktion auftretenden Aktivitätsverlust von bis zu 40% erklärte er durch einen Oberflächenverlust, der durch die Agglomeration von fein verteilten Kupferkristalliten hervorgerufen wurde [138]. Dass eine strukturelle Modifikation des Cu/ZnO-Katalysators stattfindet, wenn der Katalysator einem Synthesegas ausgesetzt wird, konnten Topsøe und Helveg et al. durch hochauflösende in situ TEM-Untersuchungen beobachten [154,155]. Im Wesentlichen wird der Aktivitätsverlust des Methanolkatalysators auf zwei Ursachen zurückgeführt: Rekristallisation des katalytisch aktiven metallischen Kupfers und Vergiftung [4].

Nach etwa 400 h zeigt der Katalysator unter den verwendeten Reaktionsbedingungen quasi-stationäre Aktivität. Die Anwesenheit von Kohlendioxid führt über den gesamten Messverlauf hinweg zu einer Umsatzminderung um ca. 10%. Über den Einfluss eines bezüglich der Methanolsynthese überstöchiometrischen Kohlenmonoxidanteils im Synthesegas, wie er hier vorlag, werden kontroverse Ergebnisse gefunden. Zum einen wird in der Literatur eine beschleunigte Deaktivierung des Katalysators in CO-reichem Synthesegas beschrieben, wobei der Aktivitätsverlust auf eine „Über-Reduktion“ des Kupfers und damit verbundene Sinterungserscheinungen zurückgeführt wurde [152,153]. Dagegen konnten Roberts et al. in ihren Untersuchungen zur Methanolsynthese im Slurry-Reaktor keine ausgeprägte Deaktivierung mit CO-reichem Synthesegas feststellen [136,156,157].

Ausgewählte Katalysatoren aus Kap. 5.11 wurden ebenfalls auf ihre Stabilität in CO-reichem Synthesegas mit Kohlendioxidzusatz hin getestet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 41 dargestellt. Der exponentielle Abfall des CO-Umsatzes war bei den Katalysatoren unterschiedlich stark ausgeprägt. Während die Katalysatoren M2 und M9 innerhalb der ersten 25 h knapp 47 bzw. 37% ihrer Ausgangsaktivität einbüßten, zeigte der chromhaltige Katalysator M6 über 190 h eine nahezu gleichbleibende Aktivität. Nach dem anfänglichen Aktivitätsverlust behielt der Katalysator M2 über weitere 145 h einen konstanten CO-Umsatz bei. Demgegenüber fiel der CO-Umsatz mit dem Katalysator M9 über 195 h weiter um

insgesamt 56% ab. Der Katalysator T-4611 verlor über einen Zeitraum von 200 h etwa 26% seiner Ausgangsaktivität.

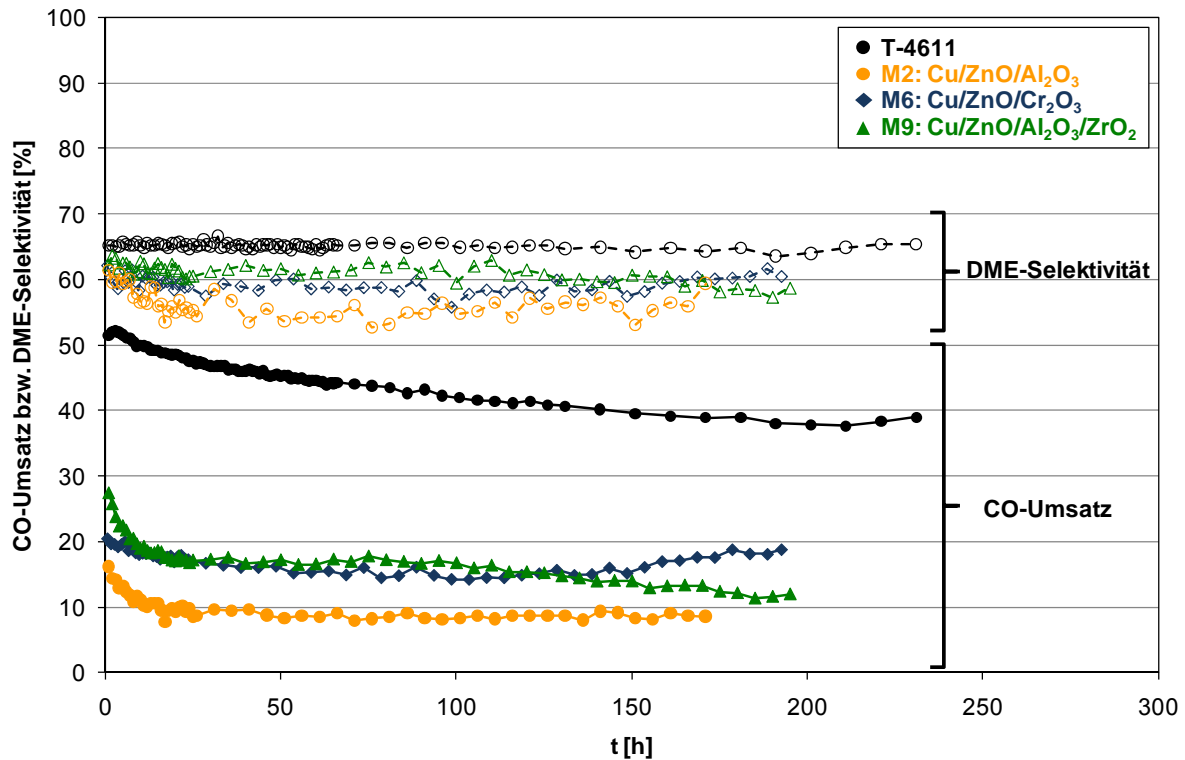


Abbildung 41: Untersuchungen zur Langzeitstabilität an ausgewählten Methanolkatalysatoren (T-4611, M2, M6, M9) in Verbindung mit γ -Al₂O₃ (w:w = 1:1). Reaktionsbedingungen: 250 °C, 51 bar, 117 ml_N/min mit H₂:CO:N₂:Ar:CO₂ = 1.0:1.0:0.29:0.79:0.27.

Für den Katalysator M6 wurde exemplarisch getestet, wie sich dessen Aktivität und Stabilität in CO₂-freiem Synthesegas verhält. Die Ergebnisse der beiden Messungen mit Kohlendioxidzusatz und CO₂-freiem Synthesegas sind in Abbildung 42 gezeigt. Wie bereits mit dem Standardkatalysatorsystem beobachtet wurde, stieg der Ausgangs-CO-Umsatz in CO₂-freiem Synthesegas um ca. 10% an. Allerdings fiel die Aktivität über ein Zeitintervall von 220 h langsam aber kontinuierlich auf etwa 23% ab. Im Unterschied zum Standardkatalysatorsystem zeigen die Umsatzkurven beim Katalysator M6 in Verbindung mit γ -Al₂O₃ keine identischen Verläufe. Die Anwesenheit von Kohlendioxid führt zu geringeren CO-Umsätzen, wie es auch von Hansen und Nielsen [5] für die Methanolsynthese prognostiziert wurde, allerdings scheint das Kohlendioxid für das Katalysatorsystem M6 mit γ -Al₂O₃ hinsichtlich des Langzeitverhaltens stabilisierende Wirkung zu haben, was auch Sofianos und Scurrall für ihr Katalysatorsystem gefunden haben [92]. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Anwesenheit von Kohlendioxid unabhängig vom Katalysator zu

einer Minderung des CO-Umsatzes führt, ein geringer Zusatz an Kohlendioxid kann sich jedoch abhängig vom Katalysator förderlich auf die Stabilität auswirken.

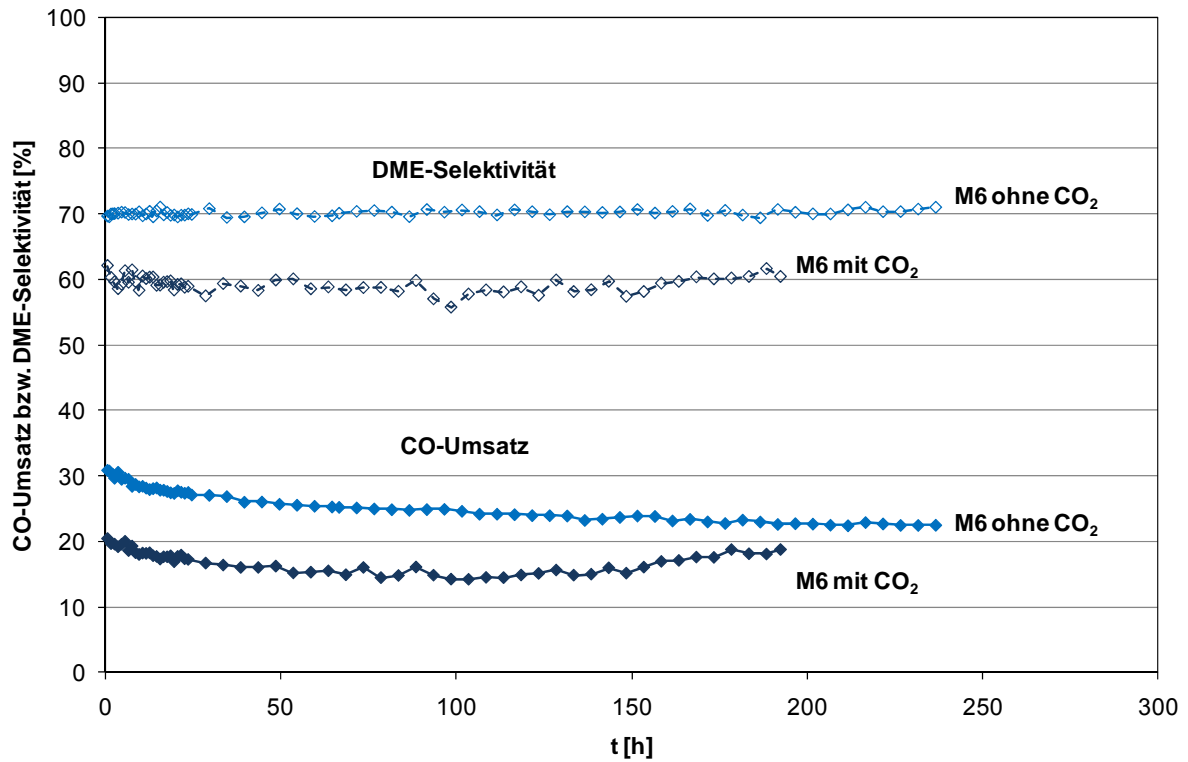


Abbildung 42: Untersuchungen zur Langzeitstabilität am Katalysator M6 mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (w:w = 1:1). Reaktionsbedingungen: 250 °C, 51 bar, 117 ml_N/min mit $\text{H}_2:\text{CO}:\text{N}_2:\text{Ar} = 1.0:1.0:0.57:0.77$ bzw. $\text{H}_2:\text{CO}:\text{N}_2:\text{Ar}:\text{CO}_2 = 1.0:1.0:0.29:0.79:0.27$.

6. Modellierung zur Kinetik der DME-Direktsynthese

In diesem Kapitel wird ein Modell für die Beschreibung der Reaktionskinetik der einstufigen DME-Synthese auf der Grundlage von Elementarreaktionen aufgestellt, mit den experimentellen Ergebnissen des Standardkatalysatorsystems im Festbettreaktor verglichen und auf seine physikalisch-chemische Richtigkeit geprüft.

Das hier verwendete Modell basiert auf einem von Zeigarnik et al. beschriebenen Reaktionsmodell bestehend aus 168 Elementarreaktionen [158], welches mit dem Ziel entwickelt wurde, allgemeine Zusammenhänge der Wirkungsweise unterschiedlicher Metallverbindungen auf verschiedene, katalytische Reaktionen darzustellen. Das Modell berücksichtigt sowohl die CO₂-Reaktionen, WGSR, Methanolsynthese als auch andere Reaktionen der C₁/C₂-Chemie. Für die Übertragung auf die DME-Direktsynthese wurde es um weitere 68 Reaktionen ergänzt. Diese umfassen zum einen die in Kap. 3.1.2 (siehe Tabelle 2) aufgeführten Reaktionen zur Beschreibung der Methanoldehydratisierung, weitere Adsorptions-Desorptions-Prozesse und die Reaktionen zur Bildung sowie zum Zerfall von DME und höheren Kohlenwasserstoffe. Höhere Kohlenwasserstoffe (C₂ – C₄) wurden bei der Direktsynthese in geringer Konzentration sowohl in Alkan- als auch Alkenform detektiert, weshalb sie in die Modellrechnung mit einfließen. Nach der Erweiterung umfasst das hier verwendete Modell insgesamt 236 Reaktionen (vgl. Anhang A5, Tabelle 49), in denen 56 verschiedene Spezies vertreten sind. Dadurch ergibt sich ein mathematisches System, welches aus 56 gekoppelten Differentialgleichungen besteht.

Die für die Modellierung verwendeten experimentellen Daten sind im Anhang A5 Tabelle 48 aufgeführt. Es wurden insgesamt 22 Experimente herangezogen, in denen die Variation der Temperatur, des Druckes, des Flusses und des H₂/CO-Verhältnisses berücksichtigt werden. Die Experimente wurden mit den kommerziell verfügbaren Katalysatoren T-4611 und γ -Al₂O₃ (w:w = 1:1, m_{ges} = 2 g) in der Laboranlage II durchgeführt. Als Reaktormodell wurde ein ideales Strömungsrohr unter isothermen Betriebsbedingungen angenommen.

Der in Kap. 5 durchgeführte Vergleich mit den theoretischen Überlegungen anhand der Korrekturfaktoren bestätigt die Konsistenz der experimentellen Daten (vgl. Tabelle 25 oder Anhang A4 Tabelle 47). Für die Modellierung wurden die so modifizierten Messwerte herangezogen. Die Ergebnisse der berechneten Aktivierungsenergien sowie der prä-exponentiellen Faktoren sind in Tabelle 49 aufgelistet (Anhang A5). Die Abbildungen 43 bis 46 zeigen die Korrelationen der berechneten und der experimentellen Konzentrationen für

die Komponenten Kohlenmonoxid, Wasserstoff, DME und Kohlendioxid. Aus ihnen wird ersichtlich, dass das gewählte Modell die experimentellen Ergebnisse gut wiedergibt.

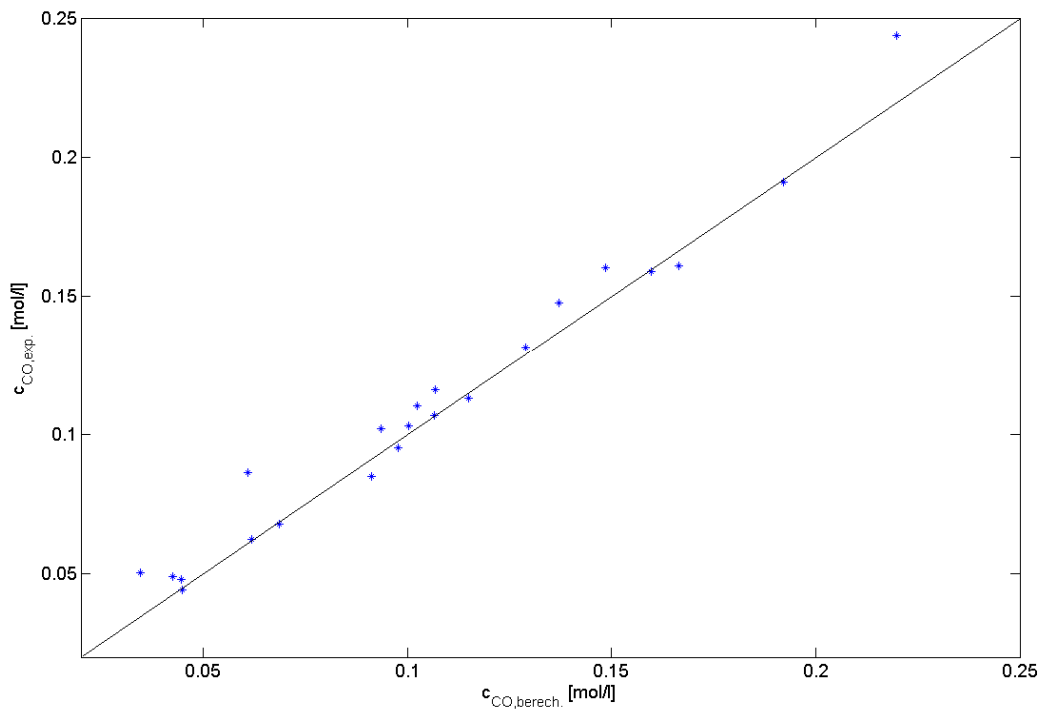


Abbildung 43: Korrelation der experimentellen und der berechneten Kohlenmonoxidkonzentrationen.

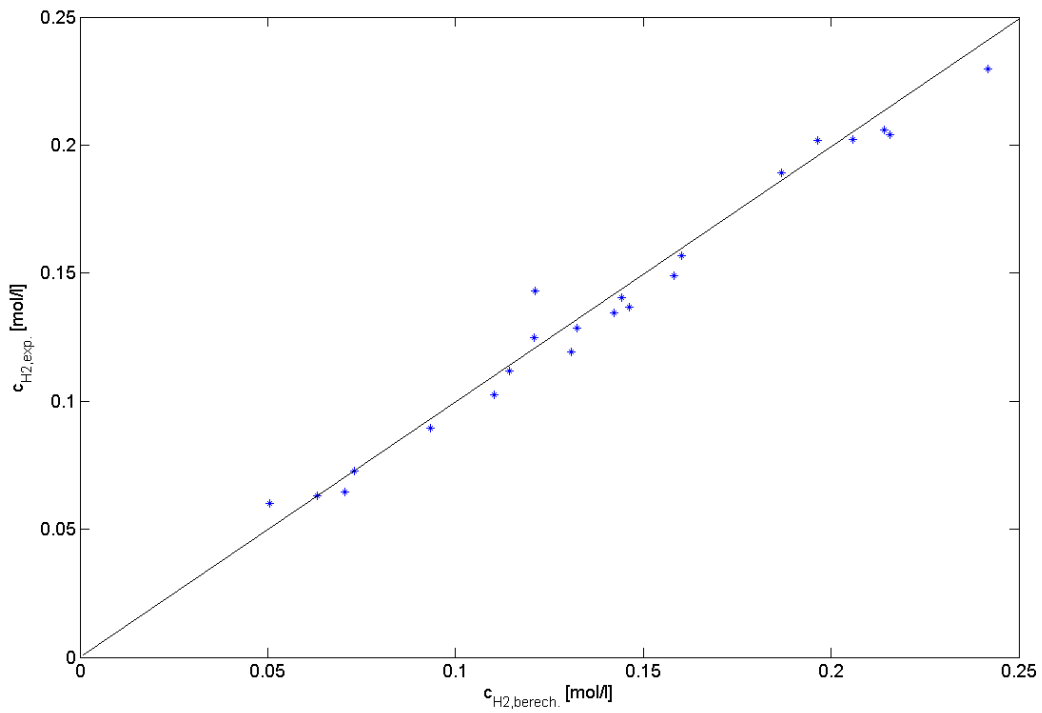


Abbildung 44: Korrelation der experimentellen und der berechneten Wasserstoffkonzentrationen.

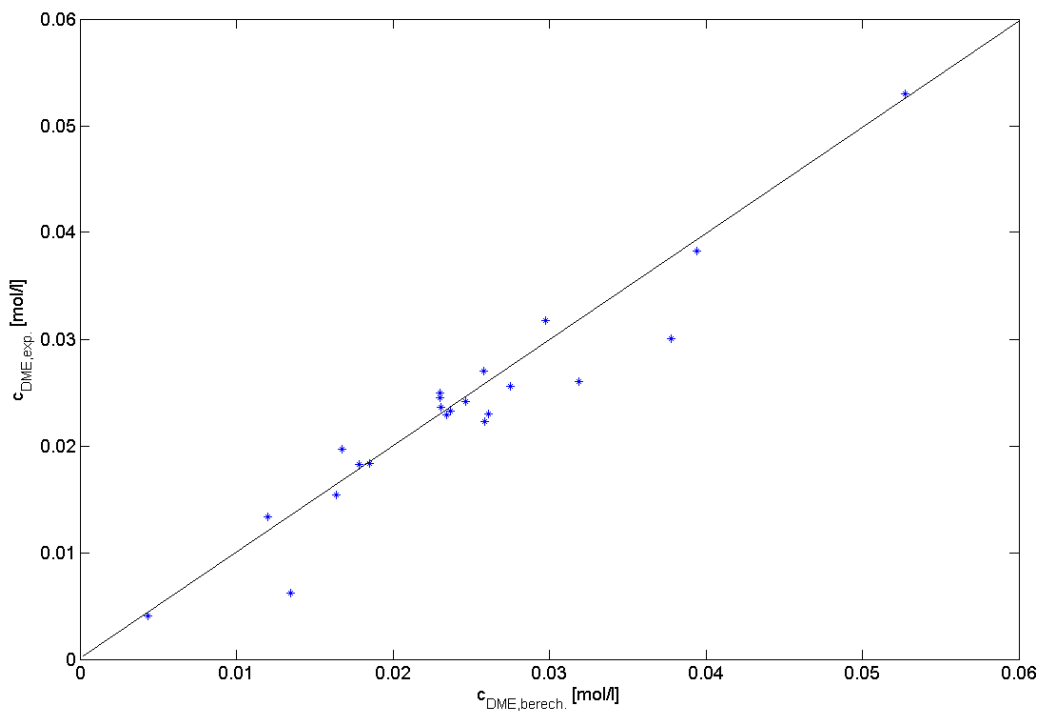


Abbildung 45: Korrelation der experimentellen und der berechneten DME-Konzentrationen.

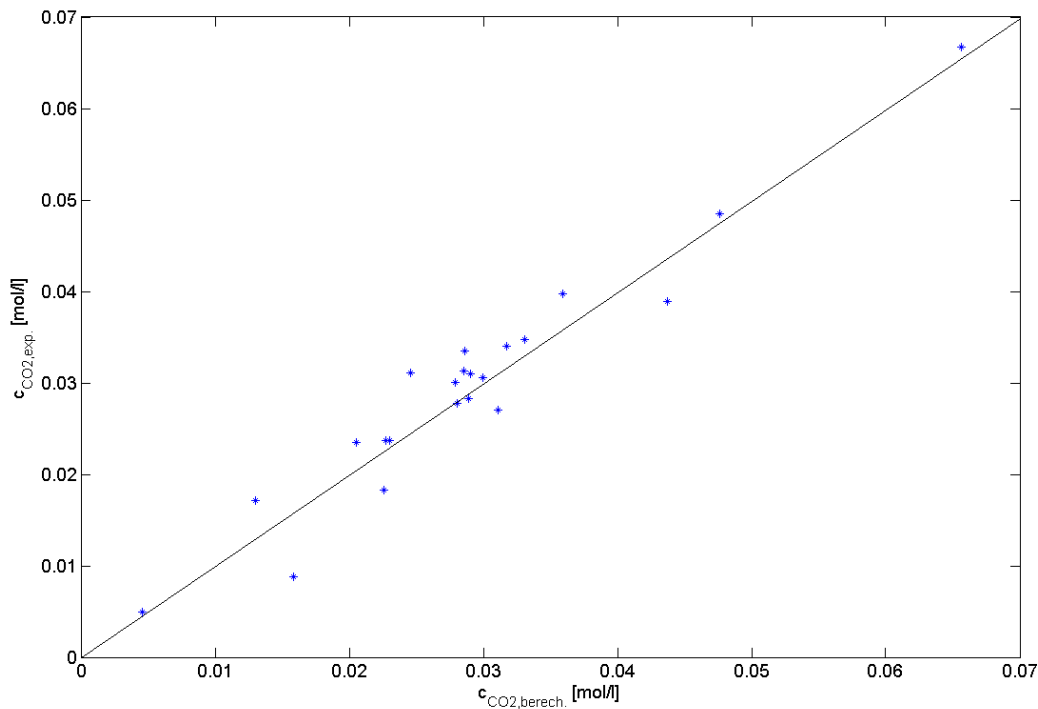


Abbildung 46: Korrelation der experimentellen und der berechneten Kohlendioxidkonzentrationen.

Die Konsistenz und gute Korrelation der experimentellen Ergebnisse ist eine notwendige Bedingung für die weitere Verwendung in einem mathematischen Modell. Ob das gewählte Modell jedoch auch die hinreichende Bedingung zur Beschreibung von experimentellen Daten erfüllt, indem es ebenfalls die physikalisch-chemischen Vorgänge sinnvoll beschreibt, bleibt zu prüfen. Zu diesem Zweck wurde aus dem umfangreichen Datensatz zunächst der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ermittelt. Die Bestimmung erfolgte über die integrierten Massenflüsse der jeweiligen Reaktionen, die an der Bildung der Formaldehyd-, Formyl-, Methoxy- und Methanol-Spezies beteiligt sind. Für die Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes wird für jede dieser Spezies die Bildungsreaktion berücksichtigt, deren Netto-Massenfluss am größten ist. Als geschwindigkeitsbestimmend wird von den verbleibenden vier Reaktionen dann jene definiert, deren Aktivierungsenergie am höchsten ist. Nach diesen Kriterien identifizierte das verwendete Modell die Bildung der adsorbierten Formyl-Spezies als geschwindigkeitsbestimmend (Reaktion Nr. 208, $Z_{CO} + Z_{OH} \rightarrow Z_{HCO} + Z_{O}$). Dieses Ergebnis korreliert generell mit der verbreiteten Meinung, dass die Hydrierung des häufig auf Katalysatoroberflächen gefundenen Formiat-Adsorbats zur Methoxy-Spezies als geschwindigkeitsbestimmender Schritt beschrieben wird [5, 35 – 38]. Diese Hydrierung erfolgt hier nicht direkt, sondern über die Zwischenstufe Formyl, wie es in dem vereinfachten

Reaktionsschema von Skrzypek et al. [34] als ebenfalls möglicher Reaktionspfad beschrieben wurde (vgl. Abbildung 2, Kap. 3.1.1).

Des Weiteren wurden exemplarisch für ein Experiment (Reaktionsbedingungen: $H_2/CO = 2.0$; $p = 51$ bar; $T = 250$ °C) die zu den 236 Reaktionen gehörenden Konzentration-Zeit-Verläufe für jede der 56 Substanzen betrachtet. Hiermit wurden zum Zeitpunkt der maximalen Bedeckung des Methanolkatalysators die verschiedenen Spezies am Methanol- (aktive Zentren: Z) und Dehydratisierungskatalysator (aktive Zentren: A) ermittelt. Um einen überschaubaren und zugleich repräsentativen Überblick der Oberflächenbelegung geben zu können, wurden nur solche Spezies in die graphische Darstellung aufgenommen, die eine integrierte Oberflächenkonzentration von mindesten 1% ausmachten. Alle weiteren Komponenten wurden unter Z_Rest bzw. A_Rest zusammengefasst. Für das ausgewählte Experiment ergab sich die maximale Bedeckung der Z-Zentren für eine Zeit von 46.42 s. In Abbildung 47 und Abbildung 48 sind die Verteilungen der einzelnen Spezies auf den beiden Katalysatoren dargestellt. Die Oberfläche des Methanolkatalysators weist die typischerweise an der Methanolsynthese sowie der WGSR teilnehmenden Spezies (H_2 , CO , CO_2 , H_2O) auf. Demgegenüber sind am Dehydratisierungskatalysator gerade gut die Hälfte der aktiven Zentren A belegt, was die Meinung, die Methanolsynthese würde den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in diesem Reaktionssystem darstellen, bestätigt [107,108]. Des Weiteren korreliert diese Beobachtung mit dem in Kap. 5.4 beschriebenen Ergebnis, dass eine nahezu vollständige und schnelle Dehydratisierung auch bei verringertem Dehydratisierungskatalysatoranteil stattfindet. Den größten Anteil der Oberflächenbedeckung auf dem Dehydratisierungskatalysator machen die adsorbierten Komponenten H und OH aus. Das könnte ein Indiz dafür sein, dass die Dehydratisierung von Methanol zu DME an $\gamma-Al_2O_3$ tendenziell eher nach dem von Lowenthal et al. favorisierten Mechanismus über eine Dissoziation von adsorbierten Methanolmolekülen in eine Hydroxyl- und eine Methoxygruppe stattfindet [52]. Diese Beobachtung wurde teilweise von Schiffino und Merrill [159] bestätigt. Sie fanden in ihren Untersuchungen zur Methanoldehydratisierung an $\gamma-Al_2O_3$, dass die DME-Bildung über zwei parallel ablaufende Reaktionspfade erfolgt. Zum einen reagiert molekular adsorbiertes Methanol mit einer Methoxy-Spezies zu DME. Zum anderen reagieren zwei Methoxy-Spezies untereinander und bilden DME. Wasser entsteht derweilen durch eine Rekombinierung von auf der Oberfläche befindlichen Hydroxylgruppen. Diese Reaktion verläuft langsamer als die DME-Bildung. Ihre Untersuchungen ergaben ferner, dass der Katalysator Wasser stärker adsorbiert als DME.

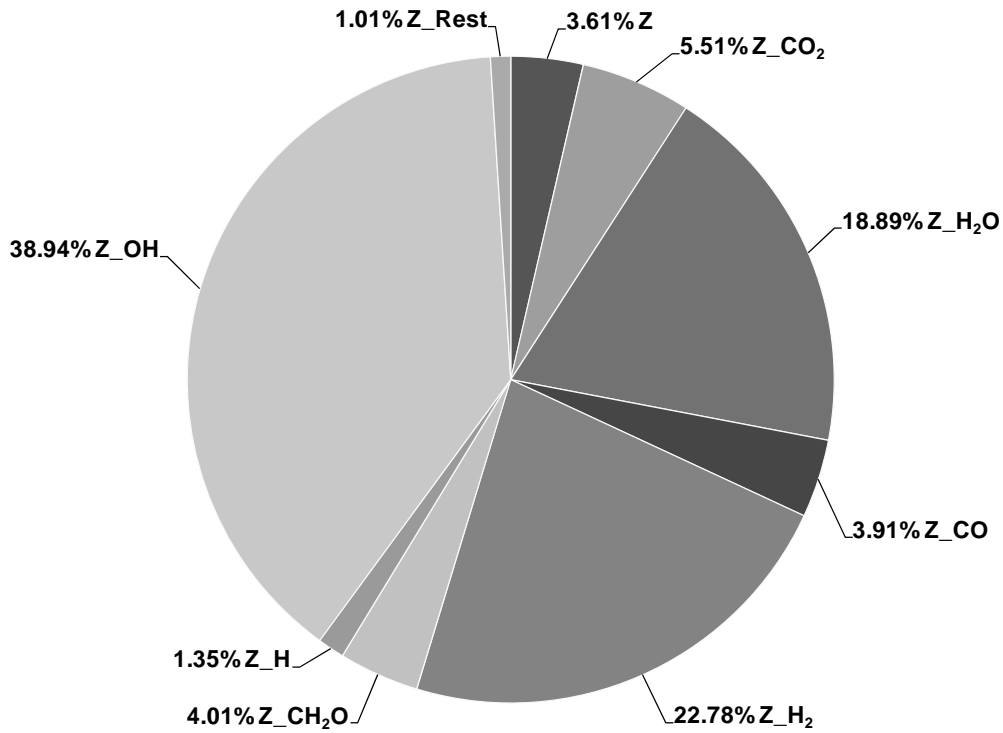


Abbildung 47: Graphische Darstellung der Oberflächenbedeckung am Methanolkatalysator bei maximaler Z-Zentrenbelegung für $t = 46.42$ s.

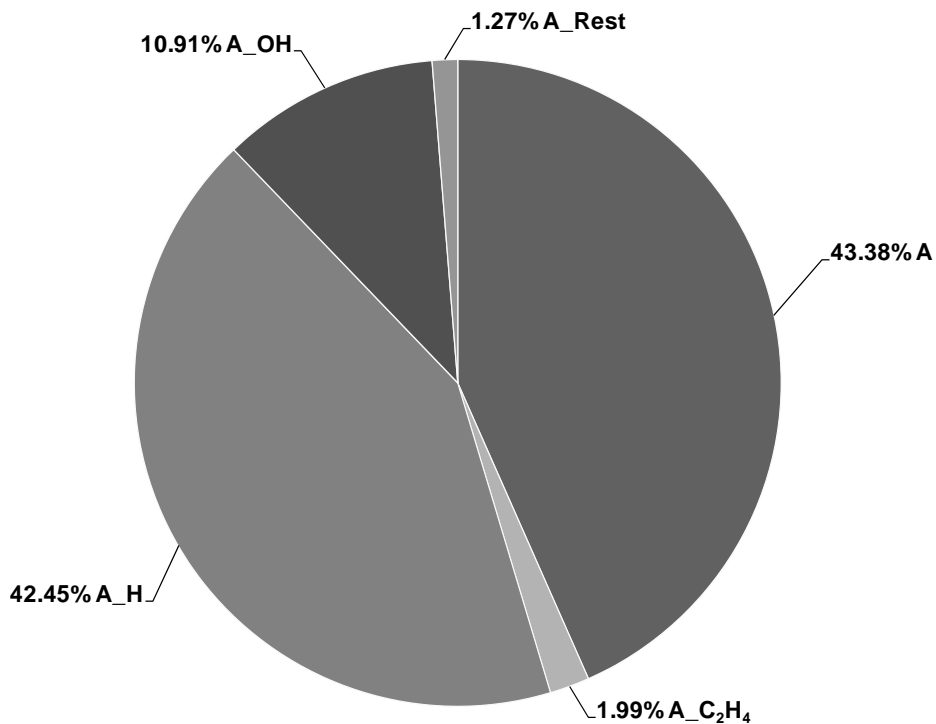


Abbildung 48: Graphische Darstellung der Oberflächenbedeckung am Dehydratisierungskatalysator bei maximaler Z-Zentrenbelegung für $t = 46.42$ s.

Im Folgenden sollen für das oben ausgewählte Experiment anhand der berechneten Werte die dynamischen Verläufe der Methanol- und DME-Konzentrationen näher betrachtet werden. Hierzu wurden die jeweiligen Konzentrationsverläufe der Komponenten in der Gasphase und auf der Katalysatoroberfläche, an der die Spezies vorzugsweise gebildet wird, berechnet.

In Abbildung 49 und Abbildung 50 sind die Konzentrationsverläufe des Methanols dargestellt, in Abbildung 52 und Abbildung 53 jene des DME. Die angegebene Zeitachse beschreibt die Verweilzeit in der Katalysatorschüttung unter Reaktionsbedingungen.

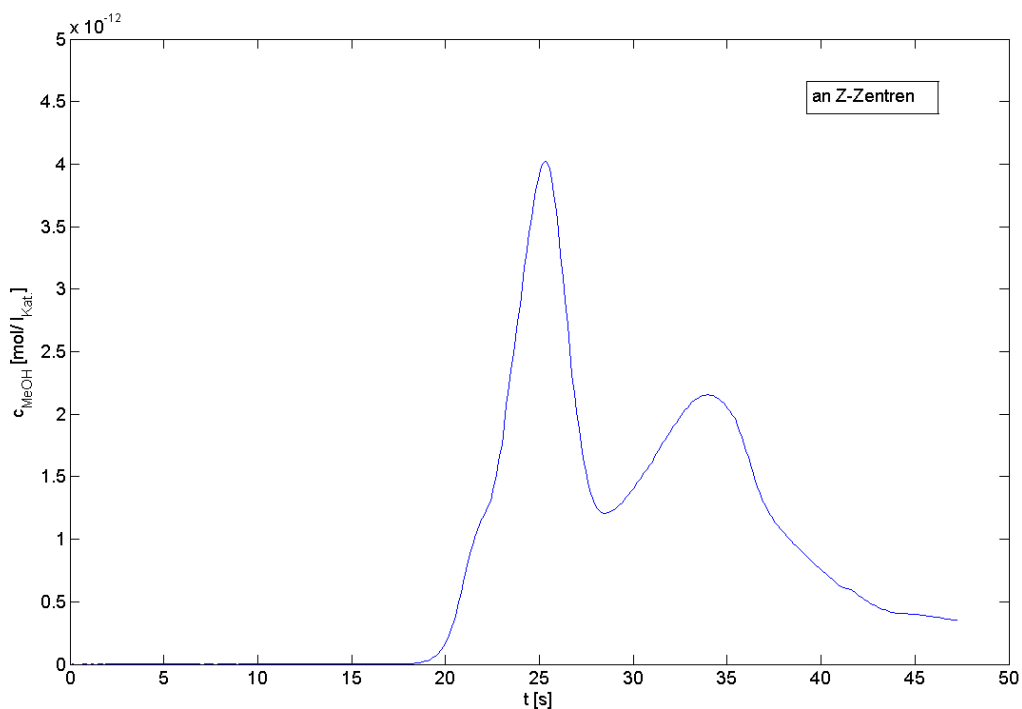


Abbildung 49: Konzentrationsverlauf des Methanols an den Z-Zentren.

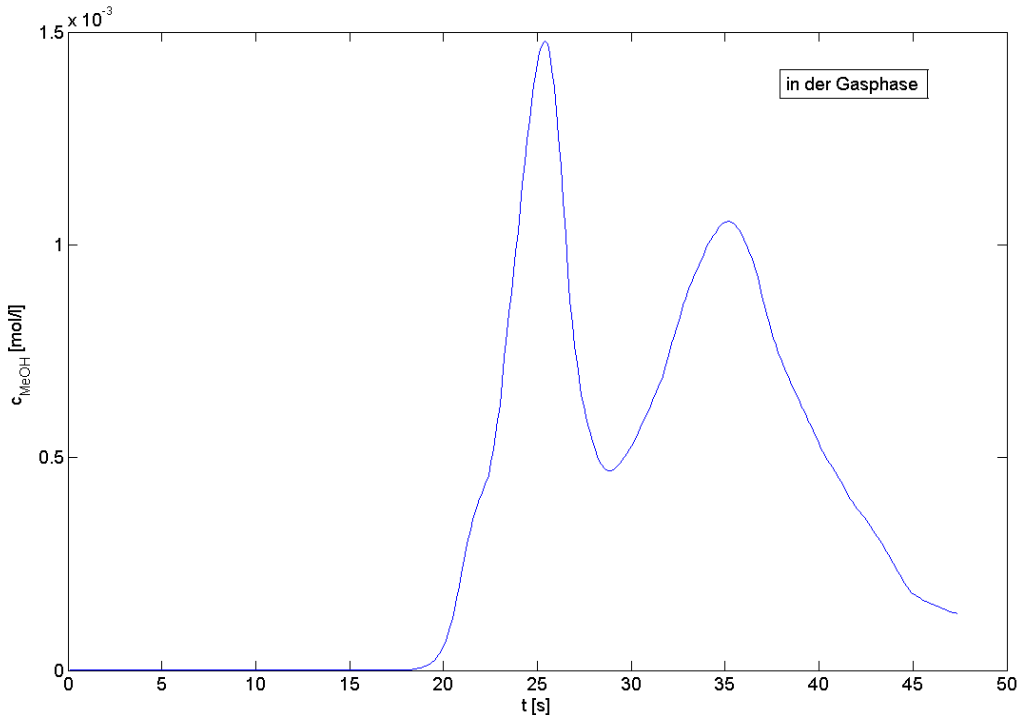


Abbildung 50: Konzentrationsverlauf des Methanols in der Gasphase.

Die berechneten Konzentrationsverläufe für Methanol geben die vermuteten, chemischen Abläufe gut wieder. Ab ca. 18 s beginnt die Methanolbildung an den Z-Zentren. Die Konzentration in der Gasphase weist einen nahezu identischen zeitlichen Verlauf auf, was eine sehr schnelle Desorption des Methanols von den Z-Zentren vermuten lässt. Am Ende der Katalysatorschicht geht die Methanolkonzentration auf sehr geringe Werte zurück, was sich mit den experimentellen Daten sehr gut deckt und die weitgehende Umsetzung von Methanol während der Reaktion bestätigt. Ein Vergleich der beschriebenen Methanolkonzentrationsverläufe mit den Massenflussverläufen der Reaktionen, die an der Bildung bzw. dem Abbau von Methanol beteiligt sind, lieferte folgendes Ergebnis: Bedingt durch die Überlagerung der einzelnen Reaktionen, gibt keine von ihnen den Konzentrationsverlauf des Methanols exakt wieder. Lediglich der Massenfluss der Reaktion Nr. 187 ($Z_CH_2 + Z_CH_3OH \rightarrow Z_CH_3O + Z_CH_3$) kommt den beschriebenen Verläufen am nächsten (vgl. Abbildung 51). Dass es sich bei dieser Reaktion um den Abbau von Methanol zur Methoxy-Spezies handelt, verdeutlicht die intensive Rückkopplung der Reaktionen und lässt für die Methanolsynthese auf autokatalytische Prozesse schließen.

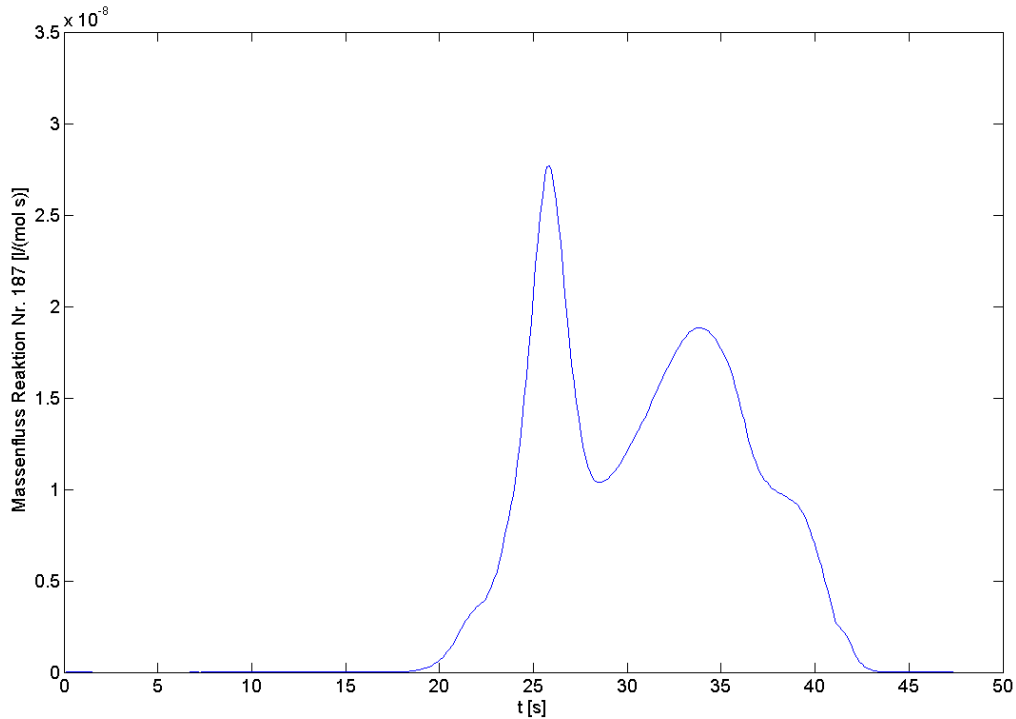


Abbildung 51: Verlauf des Massenflusses für die Reaktion Nr. 187 ($Z_CH_2 + Z_CH_3OH \rightarrow Z_CH_3O + Z_CH_3$).

Abbildung 52 und Abbildung 53 zeigen wie im Fall des Methanols sehr ähnliche Verläufe der DME-Konzentration am Dehydratisierungskatalysator und in der Gasphase. Die DME-Bildung setzt ab ca. 25 s ein und nimmt stetig zu. Das Einsetzen der DME-Bildung geht mit dem ersten Maximum der Methanolkonzentration in der Gasphase einher, wodurch die für die DME-Direktsynthese immer wieder benannte „in situ Dehydratisierung“ des Methanols auch mit dem hier verwendeten Modell gut beschrieben werden kann.

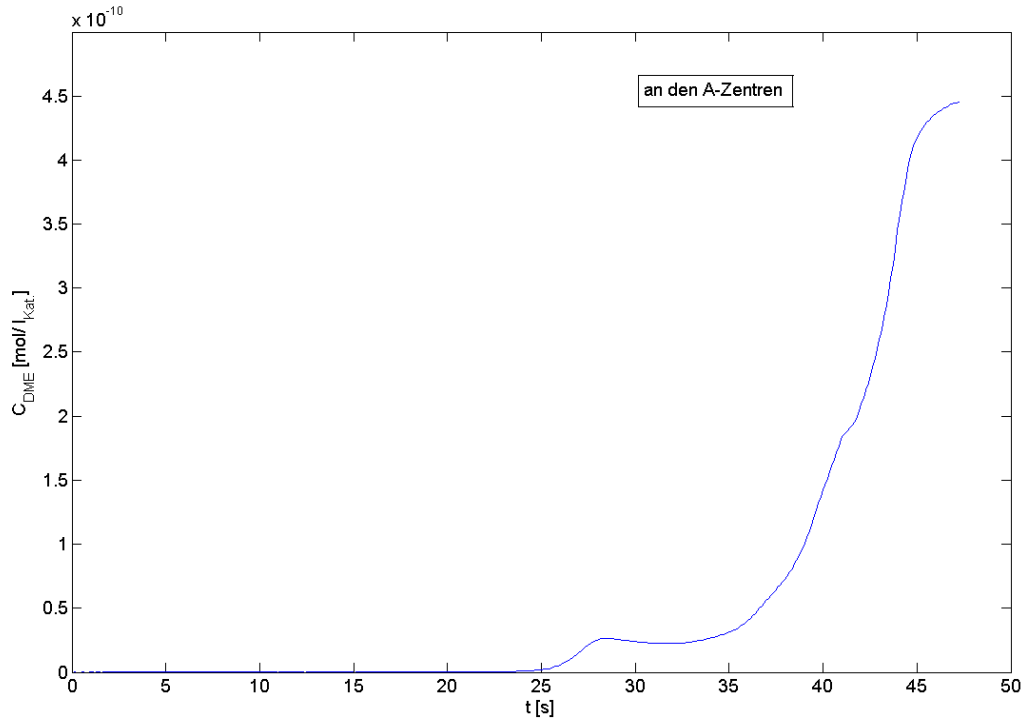


Abbildung 52: Konzentrationsverlauf von DME an den A-Zentren.

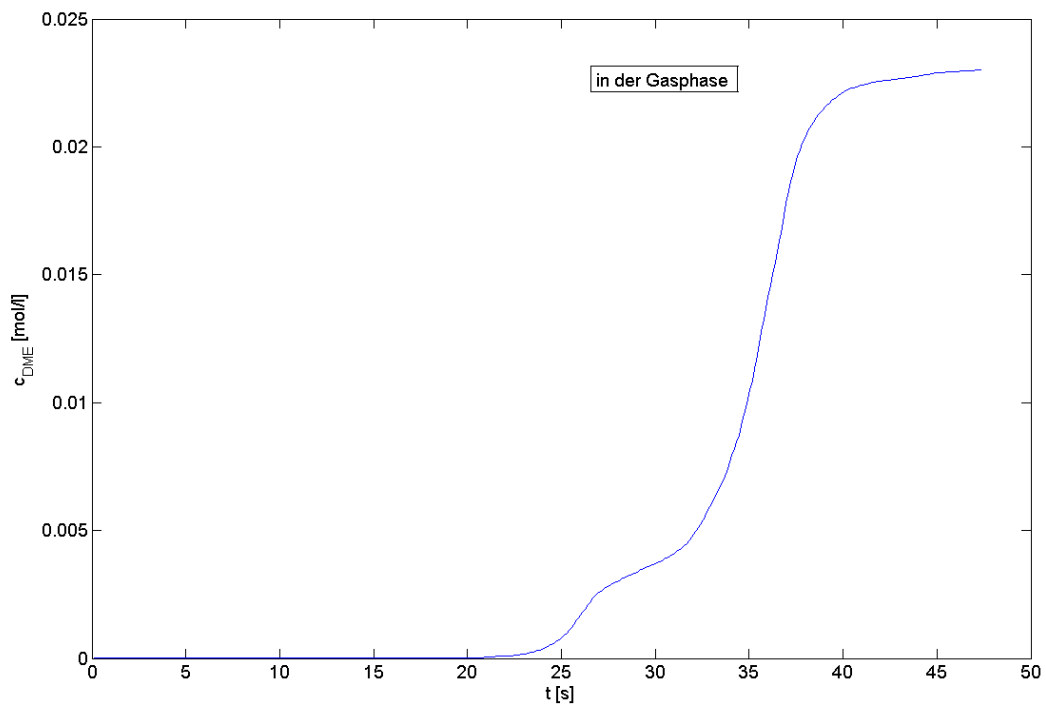


Abbildung 53: Konzentrationsverlauf von DME in der Gasphase.

Beginnend mit dem Auftreten von DME an den A-Zentren nimmt auch die Konzentration von DME in der Gasphase kontinuierlich zu, was auf eine geringe Affinität des DME gegenüber den A-Zentren schließen lässt, wie es auch schon Schiffino und Merrill fanden [159], und läuft am Ende des Katalysatorbettes auf eine quasistationäre Konzentration zu. Der Massenflussverlauf der Reaktion Nr. 223 ($A_{DME} + A \rightarrow A_{OCH_3} + A_{CH_3}$, vgl. Abbildung 54) gibt den Konzentrationsverlauf des DME am ehesten wieder. Dies lässt vermuten, dass die Methanoldehydratisierung über die Reaktion von zwei adsorbierten Methanolmolekülen erfolgt. Die beschriebene Reaktion zwischen Methoxy- und Methylgruppe ließe mechanistisch auf eine Kombination der von Knözinger et al. und Kalló et al. [47,48] sowie von Dabrowski et al. [50] postulierten Dissoziation der Methanolmoleküle schließen. Dem entgegen steht das Ergebnis der Oberflächenbedeckung des Dehydratisierungskatalysators, nach der wegen der adsorbierten OH-Gruppen eher der Mechanismus von Lowenthal et al. [52] – Dissoziation des Methanols in eine Hydroxyl- und eine Methoxygruppe – favorisiert wurde. Die unter A_Rest zusammengefassten Spezies setzen sich im Wesentlichen aus Methyl- (0.52%) und Methoxygruppen (0.61%) zusammen. Dies unterstreicht auf der einen Seite, dass der von Lowenthal et al. beschriebene Reaktionspfad bevorzugt stattzufinden scheint, während auf der anderen Seite parallel auch die anderen Reaktionspfade ablaufen können.

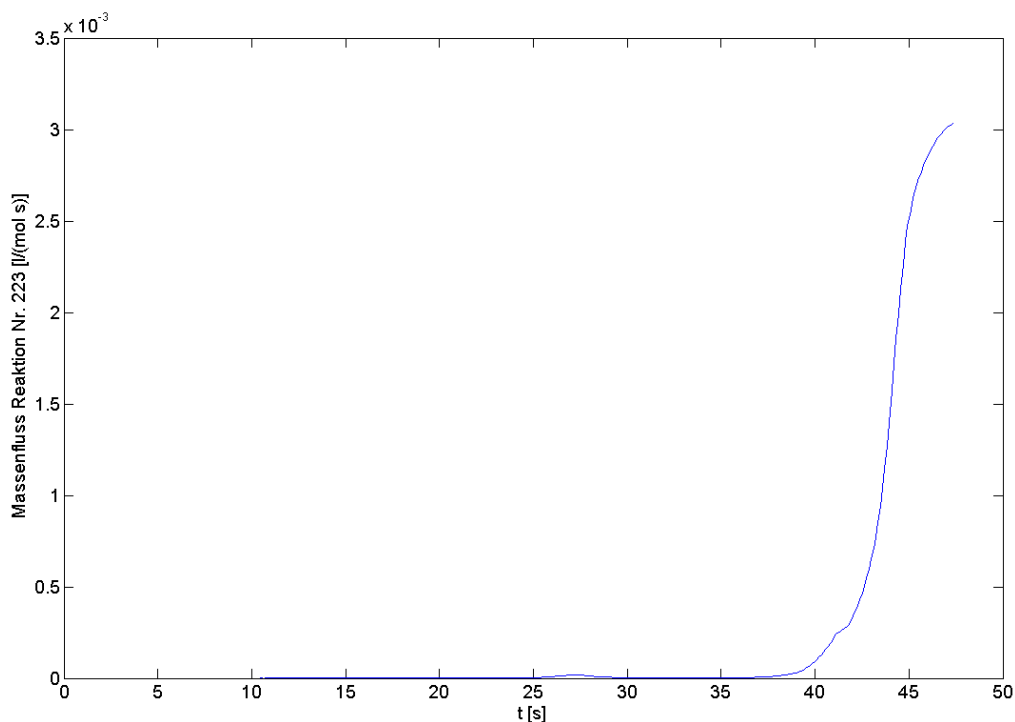


Abbildung 54: Verlauf des Massenflusses für die Reaktion Nr. 223 ($A_{DME} + A \rightarrow A_{OCH_3} + A_{CH_3}$).

7. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die DME-Direktsynthese an einer Kombination aus Kupfer/Zinkoxid- und Dehydratisierungskatalysatoren untersucht. Im Allgemeinen lieferte die mechanische Mischung dieser Katalysatoren auch mit CO-reichem Synthesegas ($H_2/CO \leq 1$) eine Produktverteilung, die im Wesentlichen aus DME und Kohlendioxid bestand. Durch das Auftreten von Kohlendioxid (gemäß Bruttoreaktion Gl. 3.12) mit einer Selektivität zwischen 28 und 33% zeigt sich, dass die WGSR, wie bei der DME-Direktsynthese gewünscht, katalysiert wird. Die im Produkt enthaltene Menge an Methanol liegt in der Regel unter 1%, was verdeutlicht, dass die Methanoldehydratisierung schnell und nahezu vollständig erfolgt. Als weitere Nebenprodukte finden sich Spuren ($< 0.1\%$) von Propan/Propen, Butan und Methan im Produktstrom.

Ein Teil der Arbeit befasste sich mit Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Betriebsparameter und Störkomponenten. Hierbei hat sich gezeigt, dass Temperatur und Verweilzeit einen großen Einfluss auf den CO-Umsatz haben, während die Produktverteilung – beim Einsatz eines geeigneten Dehydratisierungskatalysators – weitgehend unverändert bleibt. Für das Standardkatalysatorsystem bestehend aus einem kommerziell verfügbaren Methanolkatalysator (T-4611) und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Dehydratisierungskomponente ergab sich durch gegenläufige Effekte der Kinetik und der Thermodynamik eine optimale Betriebstemperatur von etwa 250 °C. Eine Verweilzeiterhöhung lieferte durchgängig einen Anstieg des CO-Umsatzes, wobei dessen Steilheit wesentlich durch das H_2/CO -Verhältnis und die Temperatur beeinflusst wurde. Eine Variation des Druckes zu höheren Werten bewirkte ebenfalls eine Umsatzsteigerung. Für ein äquimolares H_2/CO -Verhältnis entsprach die durch Druckerhöhung erzielte Umsatzsteigerung direkt der Aktivitätszunahme bedingt durch eine entsprechende Verweilzeiterhöhung.

Generell erhöhte sich der maximale CO-Umsatz mit zunehmendem H_2/CO -Verhältnis, da die Methanolbildung, die in der DME-Direktsynthese geschwindigkeitsbestimmend ist, durch einen Wasserstoffzuwachs begünstigt wird. Eine Erhöhung der Synthesegaskonzentration bewirkte ebenfalls einen Anstieg des CO-Umsatzes. Neben den Einflüssen von Temperatur, Druck, Verweilzeit, Synthesegaszusammensetzung und -konzentration wurde die Wirkungsweise von Störkomponenten wie beispielsweise Wasser, Kohlendioxid und Katalysatorgiften (z.B. H_2S , HCl , $NaOH$) auf das Katalysatorsystem geprüft. Es zeigte sich, dass der Zusatz von Wasser oder Kohlendioxid vermieden werden sollte, da diese Substanzen zu einer

Deaktivierung des Katalysatorsystems führen. In den Untersuchungen wurden aber nur reversible Aktivitätsverluste beobachtet, jedoch ist bei einem dauerhaften Zusatz von Wasser eine irreversible Deaktivierung der Katalysatoren nicht auszuschließen. Wasser kann neben einer Blockade aktiver Zentren bei Kupfer/Zinkoxid-Katalysatoren zu Sinterungsprozessen der Kupferpartikel und einem damit verbundenen Verlust an aktiver Oberfläche führen. Bei Dehydratisierungskatalysatoren wie Zeolithen ist ein Herauslösen von Aluminium denkbar, was je nach Ausprägtheit die Acidität des Katalysators maßgeblich beeinflussen kann. Katalysatorgifte wie H_2S , HCl , Natrium- und Chlorverbindungen müssen vom Katalysatorsystem ferngehalten werden, da sie bereits in geringer Konzentration über einem Zeitraum von 24 h eine merkliche Deaktivierung hervorrufen. Obwohl die durchgeführten Untersuchungen für KOH und NH_3 keine Beeinflussung der Leistungsfähigkeit des Katalysatorgemisches zeigten, können diese Komponenten bei dauerhafter Belastung als Katalysatorgifte nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Der Einsatz verschiedener Katalysatorkomponenten hat gezeigt, dass die Leistungsfähigkeit eines Systems nicht explizit von einer der Komponenten bestimmt wird. Vielmehr entscheidet die Kombination eines geeigneten Methanolkatalysators mit einem passenden Dehydratisierungskatalysators maßgeblich über einen hohen CO -Umsatz mit entsprechender Produktselektivität. Auch ein optimales Mischungsverhältnis hängt von den jeweiligen Katalysatoren ab. Die Effizienz der ausgewählten Katalysatoren kann durch ein geeignetes Katalysatorbett, die eingesetzte Partikelgröße und einen entsprechenden Aktivierungsprozess positiv unterstützt werden.

Bei der Wahl des Dehydratisierungskatalysators haben Art und Menge der Säurezentren entscheidenden Einfluss auf die Effizienz und den Verlauf der Methanoldehydratisierung. Während für eine nahezu vollständige Methanoldehydratisierung eine gewisse Mindestacidität Voraussetzung ist, führt eine zu hohe Gesamtacidität in Verbindung mit einem ausgeprägten Vorhandensein stark saurer Zentren zu vermehrter Kohlenwasserstoffbildung. Die Untersuchungen dieser Arbeit haben ergeben, dass $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bzw. ein schwach saurer H-ZSM 5 Zeolith (hier: H-MFI 400) eine hocheffiziente und selektive Methanoldehydratisierung zu DME gewährleisten. Diese beiden Katalysatoren eigneten sich aufgrund ihrer tendenziell geringen Gesamtacidität und den vorwiegend schwachen Säurezentren an der Oberfläche besonders gut als Dehydratisierungskomponente für die DME-Direktsynthese.

Mit dem Ziel, die Effizienz des Prozesses zu erhöhen und das Katalysatorsystem auf ein kohlenmonoxidreiches Reaktionsmedium anzupassen, wurden in Anlehnung an klassische Cu/ZnO -Systeme verschiedene Methanolkatalysatoren hergestellt. Die Aktivität der hergestellten Systeme lag unterhalb der des kommerziell verfügbaren Katalysators. Dagegen

stand die Stabilität ausgewählter Katalysatoren dem Referenzsystem über einen Zeitraum von 200 h nicht nach. Die Temperaturbeständigkeit der hergestellten Katalysatoren lag teilweise sogar höher als bei der kommerziell verfügbaren Vergleichsprobe. Während für den Cu/ZnO/MnO₂-Katalysator (M5) bis 260 °C eine Umsatzsteigerung mit zunehmender Temperatur zu beobachten war, erstreckte sich diese für die übrigen Katalysatoren (M2 (Cu/ZnO/Al₂O₃), M6 (Cu/ZnO/Cr₂O₃) und M9 (Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂)) über den gesamten betrachteten Temperaturbereich bis 280 °C. Die Katalysatoren M6 und M9 zeigten ferner gegenüber dem Katalysatorgift HCl im Vergleich zum Katalysator T-4611 eine höhere Widerstandsfähigkeit.

Die Ergebnisse zeigen, dass CO-reiches Synthesegas, wie es typischerweise aus Biomasse entsteht, direkt für die einstufige DME-Synthese einsetzbar ist, sofern Störkomponenten (Wasser, Kohlendioxid, Katalysatorgifte) bestmöglich entfernt werden. Mit einem für diese Reaktion unter CO-reicher Atmosphäre bisher noch nicht optimierten Katalysatorsystem (T-4611 + γ -Al₂O₃) konnten im Festbettreaktor gute Ergebnisse erzielt werden (U_{CO} : ca. 50%, S_{DME} = 67 – 70%). Eine Effizienzsteigerung des Prozesses durch den Einsatz eigens hergestellter Methanolkatalysatoren konnte nicht erzielt werden. Die ausgewählten Katalysatorzusammensetzungen zeigten jedoch gute Ansatzpunkte. Eine Erhöhung der katalytischen Aktivität durch optimierte Herstellungsmethoden, um beispielsweise die aktive Kupferoberfläche zu vergrößern, sollte möglich sein.

Für eine abschließende Prüfung, ob biomassestämmiges Synthesegas ohne zusätzliche Konditionierung wirtschaftlich mit Hilfe der DME-Direktsynthese umgesetzt werden kann, sollten noch weitere Untersuchungen folgen, die sich im Rahmen eines Scale-up auf das Wärmemanagement und die technisch optimalen Betriebsparameter konzentrieren. Eine Weiterentwicklung des bisherigen Katalysators ist notwendig, damit der Prozess entweder ohne Stoffstromrückführung bei niederen Temperaturen ausreichend hohe Umsätze liefert oder bei höheren Temperaturen und Gasrückführung unter dem Einfluss von Kohlendioxid effizient langzeitbeständig arbeitet.

Die ergänzend durchgeführte Modellierung der Reaktionskinetik, basierend auf einem umfangreichen Reaktionssystem, konnte die experimentellen Ergebnisse gut wiedergeben. Das mathematische Modell ergab neben guten Konzentrationskorrelationen, dass die Bildung der adsorbierten Formyl-Spezies den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Dieses Ergebnis deckt sich mit der Literaturmeinung, dass die Hydrierung des sich im Rahmen der Methanolsynthese bildenden Formiat-Adsorbats zur Methoxy-Spezies

geschwindigkeitsbestimmend wäre [5, 35 – 38], wobei nach den Ergebnissen dieser Arbeit die Hydrierung über die Zwischenstufe Formyl erfolgen sollte.

Die Betrachtungen der Oberflächenbelegung auf den Katalysatoren unter stationären Bedingungen und der im Gleichgewicht berechneten dynamischen Konzentrationsverläufe von Methanol und DME auf den jeweiligen Katalysatoren und in der Gasphase konnten einen Einblick in die chemischen Abläufe geben. Während für den Methanolkatalysator zum Zeitpunkt der maximalen Bedeckung seiner aktiven Zentren laut den Berechnungen vorzugsweise die Spezies H_2 , CO , CO_2 und H_2O angenommen werden, ergab sich zum gleichen Zeitpunkt, dass der größte Anteil der Oberflächenbedeckung auf dem Dehydratisierungskatalysator aus adsorbiertem H und OH bestünde.

Die berechneten Konzentrationsverläufe des Methanols geben die vermuteten, chemischen Abläufe gut wieder. Die Bildung des Methanols findet an den aktiven Zentren des Methanolkatalysators statt. Es folgt die schnelle Desorption des Methanols in die Gasphase und die nahezu vollständige Umsetzung zu DME am Dehydratisierungskatalysator.

Die Konzentrationsverläufe des DME konnte durch den Massenstrom der Reaktion Nr. 223 ($A_{DME} + A \rightarrow A_{OCH_3} + A_{CH_3}$) am ehesten wiedergegeben werden, was die Vermutung nahe legt, dass die Methanoldehydratisierung über die Dissoziation von adsorbierten Methanolkolekülen erfolgt, was für eine Kombination der mechanistischen Postulate von Knözinger et al. und Kalló et al. [47,48] sowie von Dabrowski et al. [50] spricht. Aufgrund der Oberflächenbedeckung des Dehydratisierungskatalysators ließe sich demgegenüber der von Lowenthal et al. [52] beschriebene Mechanismus – Dissoziation des Methanols in eine Hydroxyl- und eine Methoxygruppe – erwarten. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Methanoldehydratisierung nach den Ergebnissen des Modells über mehrere Reaktionspfade stattzufinden scheint, während der von Lowenthal et al. [52] beschriebene Pfad als bevorzugt anzusehen ist.

Abschließend lässt sich festhalten, dass das verwendete Modell sowohl aus mathematischer Sicht als auch hinsichtlich der chemischen Vorgänge bereits plausible Ergebnisse liefert. Nachfolgend wäre eine experimentelle Verifizierung erforderlich. Hierzu bedarf es weitere grundsätzliche Untersuchungen zu den Adsorptions-Desorptions-Reaktionen und im Rahmen der Möglichkeiten die Ermittlung der auf den Katalysator befindlichen Spezies. Des Weiteren sollte eine Sensitivitätsanalyse erfolgen, um die Auswirkungen von weiteren Parametervariationen beurteilen zu können.

8. Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

| | |
|--------------------|---|
| A | Aktives Zentrum am Dehydratisierungskatalysator |
| A_{Cu} | Spezifische Kupferoberfläche |
| A_{mikro} | Oberfläche der Mikroporen |
| ads | adsorbiert |
| At. | Atom- |
| berech. | berechnet |
| BET | Spezifische Oberfläche nach der BET-Methode |
| Bz. | Bezeichnung |
| bzw. | beziehungsweise |
| c | Konzentration |
| ca. | circa |
| chem. | chemisch(e) |
| d | Durchmesser |
| d.h. | Das heißt |
| d_{in} | Innendurchmesser |
| DME | Dimethylether |
| DTG | DME-to-Gasoline |
| et al. | et alii |
| etc. | et cetera |
| EDX | Energiedispersive Röntgenspektroskopie |
| Exp. | Experiment, experimentell |
| f | Fugazität |
| F_{K} | Korrekturfaktor |
| Fa. | Firma |
| FCKW | Fluorchlorkohlenwasserstoffe |
| FID | Flammenionisationsdetektor |
| GC | Gaschromatograph(ie) |
| ges | gesamt |
| Gew. | Gewichts- |
| ggf. | gegebenenfalls |
| GGW | Gleichgewichts- |

| | |
|----------|--------------------------------|
| GHSV | Gas Hourly Space Velocity |
| Gl. | Gleichung |
| Grav. | Gravimetrisch |
| Inert | Inertgas |
| k | Geschwindigkeitskonstante |
| k.A. | Keine Angabe |
| K_{eq} | Gleichgewichtskonstante |
| k_G | Gewichtungsfaktor |
| K_i | Sorptionskonstante |
| Kap. | Kapitel |
| Kat. | Katalysator |
| kin. | Kinematisch |
| Komp. | Komponente |
| Konz. | Konzentration |
| KW | Kohlenwasserstoffe |
| l | Länge |
| LFC | Liquid flow controller |
| LTS | Low temperature shift |
| M | Molmasse |
| max | maximal |
| MeOH | Methanol |
| MFC | Mass flow controller |
| Mio | Millionen |
| mod | modifiziert |
| MTG | Methanol to gasoline |
| MTO | Methanol to olefins |
| MV | Massenverhältnis |
| N | Norm- |
| n.g. | Nicht gefunden, nicht gemessen |
| Nr. | Nummer |
| p | Druck |
| p_0 | Atmosphärendruck |
| p_i | Partialdruck |
| PRV | Porenradienverteilung |
| Prod | Produkt(e) |

| | |
|--------------------|---|
| r | Reaktionsgeschwindigkeit |
| Ref.code | Referenzcode |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| RFA | Röntgenfluoreszenzanalyse |
| RWGSR | Reverse water gas shift reaction |
| S | Selektivität |
| s. | siehe |
| Schütt. | Schüttung |
| T | Temperatur |
| theo. | theoretisch |
| TPD | Temperaturprogrammierte Desorption |
| U | Umsatz |
| V oder v | Volumen/-anteil, volumetrisch |
| \dot{V} | Volumenstrom |
| V_{mikro} | Mikroporenvolumen |
| V_{VD} | Volumenanteil der Verdünnung nach dem Reaktor |
| VE | vollentsalzt |
| VD | Verdünnung |
| vgl. | vergleiche |
| Vol. | Volumen, volumetrisch |
| w | Gravimetrisch, Massenanteil |
| WGS | Wasser-Gas-Shift |
| WGSR | Wasser-Gas-Shift-Reaktion |
| WLD | Wärmeleitfähigkeitsdetektor |
| XRD | X-Ray Diffraction |
| Y | Ausbeute |
| Z | Aktives Zentrum |
| z.B. | Zum Beispiel |
| 0 | Am Reaktoreintritt |
| Δ | Differenz |
| ν | Stöchiometrischer Koeffizient |
| ξ | Anzahl der Kohlenstoffatome |
| τ | Verweilzeit |
| \emptyset | Durchschnitt |

9. Literaturverzeichnis

- 1 <http://www.biolig.de/>; Stand: **20.06.2010**.
- 2 G.A. Olah, A. Goeppert, G.K. Surya Prakash, "Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy", 1. Auflage, **2006**, Wiley-VCH.
- 3 P.L. Spath, D.C. Dayton, "Preliminary Screening – Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas", *Technical Report* of the National Renewable Energy Laboratory (NREL/TP-510-34929), Colorado, **2003**.
- 4 W. Boll, "Verfahren auf Basis von Synthesegas – Methanolsynthese", in *Winnacker K uchler: Chemische Technik*, Band 4, 5. Auflage, **2005**, Wiley-VCH.
- 5 J.B. Hansen, P.E.H. Nielsen, "Methanol Synthesis", in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Band 6, 2. Auflage, **2008**. Wiley-VCH.
- 6 M.V. Twigg, M.S. Spencer, *Appl. Catal. A* **2001**, 212, 161 – 174.
- 7 G.C. Chinchin, P.J. Denny, J.R. Jennings, M.S. Spencer, K.C. Waugh, *Appl. Catal.* **1988**, 36, 1 – 65.
- 8 J. Fei, Z. Hou, B. Zhu, H. Lou, X. Zheng, *Appl. Catal., A* **2006**, 304, 49 – 54.
- 9 D. Jin, B. Zhu, Z. Hou, J. Fei, H. Lou, X. Zheng, *Fuel* **2007**, 86, 2707 – 2713.
- 10 X.-J. Tang, J.-H. Fei, Z.-Y. Hou, X.-M. Zheng, H. Lou, *Energy Fuels* **2008**, 22, 2877 – 2884.
- 11 J.-H. Fei, M.-X. Yang, Z.-Y. Hou, X.-M. Zheng, *Energy Fuels* **2004**, 18, 1584 – 1587.
- 12 J.-H. Fei, X.-J. Tang, Z.-Y. Huo, H. Lou, X.-M. Zheng, *Catal. Commun.* **2006**, 7, 827 – 831.
- 13 M.C.J. Bradford, M.V. Konduru, D.X. Fuentes, *Fuel Process. Technol.* **2003**, 83, 11 – 25.
- 14 K.-D. Jung, O.-S. Joo, *Catal. Lett.* **2002**, 84, 21 – 25.
- 15 A. Venugopal, J. Palgunadi, J.-K. Deog, O.-S. Joo, C.-H. Shin, *Catal. Today* **2009**, 147, 94 – 99.
- 16 M. Fujiwara, R. Kieffer, H. Ando, Y. Souma, *Appl. Catal., A* **1995**, 121, 113 – 124.
- 17 Y. Ogino, M. Oba, H. Uchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, 33, 358 – 363.
- 18 M. Fujiwara, H. Ando, M. Tanaka, Y. Souma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, 67, 546 – 550.
- 19 J. Sloczynski, R. Grabowski, A. Kozłowska, P. Olszewski, M. Lachowska, J. Skrzypek, J. Stoch, *Appl. Catal., A* **2003**, 249, 129 – 138.

- 20 J. Sloczynski, R. Grabowski, A. Kozłowska, P. Olszewski, A. Kozłowska, J. Stoch, M. Lachowska, J. Skrzypek, *Appl. Catal., A* **2006**, 310, 127 – 137.
- 21 Y. Nitta, O. Suwata, Y. Ikeda, Y. Okamoto, T. Imanaka, *Catal. Lett.* **1994**, 26, 345 – 354.
- 22 F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro, F. Frusteri, *J. Catal.* **2007**, 249, 185 – 194.
- 23 C. Yang, Z. Ma, N. Zhao, W. Wei, T. Hu, Y. Sun, *Catal. Today* **2006**, 115, 222 – 227.
- 24 Y.-W. Suh, S.-H. Moon, H.-K. Rhee, *Catal. Today* **2000**, 63, 447 – 452.
- 25 S.-H. Kang, J.W. Bae, H.-S. Kim, G.M. Dhar, K.-W. Jun, *Energy Fuels* **2010**, 24, 804 – 810.
- 26 A. Venugopal, J. Palgunadi, J.K. Deog, O.-S. Joo, C.-H. Shin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 302, 20 – 27.
- 27 X. An, Y.-Z. Zuo, Q. Zhang, D.-Z. Wang, J.-F. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 6547 – 6554.
- 28 A.Y. Rozovskii, Y. Kagan, G.I. Lin, E.V. Slivinskii, S.M. Loktev, L.G. Liberov, A.N. Bashkurov, *Kinet. Katal.* **1976**, 17, 1314 – 1320.
- 29 A.Y. Rozovskii, G.I. Lin, L.G. Liberov, E.V. Slivinskii, S.M. Loktev, Y. Kagan, A.N. Bashkurov, *Kinet. Katal.* **1977**, 18, 691 – 699.
- 30 G.H. Graaf, E.J. Stamhuis, A.A.C.M. Beenackers, *Chem. Eng. Sci.* **1988**, 43, 3185 – 3195.
- 31 G.C. Chinchin, K.C. Waugh, D.A. Whan, *Appl. Catal.* **1986**, 25, 101 – 107.
- 32 G.C. Chinchin, P.J. Denny, D.G. Parker, M.S. Spencer, D.A. Whan, *Appl. Catal.* **1987**, 30, 333 – 338.
- 33 P.J. Denny, in: *Proceedings of the 8th International Congress on Catalysis* **1984**, 6, 19.
- 34 J. Skrzypek, J. Sloczynski, S. Ledakowicz, in *Methanol Synthesis, Science and Engineering*, PWN Polish Acad. Of Science, Gliwice, **1994**.
- 35 T. Genger, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2000**.
- 36 C. Baltes, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, **2007**.
- 37 Q. Sun, C.-W. Liu, W. Pan, Q.-M. Zhu, J.F. Deng, *Appl. Catal. A* **1998**, 171, 301 – 308.
- 38 A. Kiennemann, H. Idriss, J. P. Hindermann, J. C. Lavalley, A. Vallet, *Appl. Catal.* **1990**, 59, 165 – 184.
- 39 D.H. Whan, P.J. Denny, "The heterogeneously catalysed hydrogenation of carbon monoxid", in *Catalysis*, Band 2, **1978**.
- 40 M. Mollavali, F. Yaripour, H. Atashi, S. Sahebdehfar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 3265 – 3273.
- 41 J. Khom-in, P. Prasertthdam, J. Panpranot, O. Mekasuwandumrong, *Catal. Commun.* **2008**, 9, 1955 – 1958.

- 42 Thieme RÖMPP Online, Stand: Dezember **2007**.
- 43 M. Xu, J.H. Lunsford, D.W. Goodman, A. Bhattacharyya, *Appl. Catal., A* **1997**, *149*, 289 – 301.
- 44 Y. Fu, T. Hong, J. Chen, A. Auroux, J. Shen, *Thermochim. Acta* **2005**, *434*, 22 – 26.
- 45 S.D. Kim, S.C. Baek, Y.-J. Lee, K.-W. Jun, M.J. Kim, I. S. Yoo, *Appl. Catal., A* **2006**, *309*, 139 – 143.
- 46 C.P. Renk, Dissertation, Technische Universität, Karlsruhe, **2009**.
- 47 H. Knözinger, E. Ress, *Z. Phys. Chem.* **1967**, *54*, 136 – 149.
- 48 D. Kalló, H. Knözinger, *Chem. Ing. Tech.* **1967**, *39*, 676 – 680.
- 49 B. Shi, B.H. Davis, *J. Catal.* **1995**, *157*, 359 – 367.
- 50 J.E. Dabrowski, J.B. Butt, H. Bliss, *J. Catal.* **1970**, *18*, 297 – 313.
- 51 L. Kubelková, J. Nováková, K. Nedomová, *J. Catal.* **1990**, *124*, 441 – 450.
- 52 E.E. Lowenthal, S. Schwarz, H.C. Foley, *J. Catal.* **1995**, *156*, 96 – 105.
- 53 J. Bandiera, C. Naccache, *Appl. Catal.* **1991**, *69*, 139 – 148.
- 54 S.R. Blaszkowski, R.A. van Santen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5152 – 5153.
- 55 G. Bercic, J. Levec, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 1035 – 1040.
- 56 D.S. Newsome, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1980**, *21*, 275 – 318.
- 57 G. Petrini, F. Monitino, A. Bossi, F. Garbassi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1983**, *16*, 735 – 746.
- 58 K.-O. Hinrichsen, K. Kochloefl, M. Muhler, “Water Gas Shift and COS Removal”, in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Band 6, 2. Auflage, **2008**, Wiley-VCH.
- 59 R.J.B. Smith, M. Loganathan, M.S. Shantha, *Int. J. Chem. Reactor Eng.* **2010**, *8* R4, 1 – 34.
- 60 K.L. Ng, D. Chadwick, B.A. Toseland, *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 3587 – 3592.
- 61 D. Song, W. Cho, G. Lee, D.K. Park, E.S. Yoon, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 4553 – 4559.
- 62 K.M. Vanden Bussche, G.F. Froment, *J. Catal.* **1996**, *161*, 1 - 10.
- 63 G.R. Moradi, J. Ahmadpour, F. Yaripour, *Chem. Eng. J.* **2008**, *144*, 88 – 95.
- 64 G.H. Graaf, E.J. Stamhuis, A.A.C.M. Beenackers, *Chem. Eng. Sci.* **1988**, *43*, 2161 - 2168.
- 65 A. Hadipour, M. Sohrabi, *Chem. Eng. J.* **2008**, *137*, 294 – 301.
- 66 L. Witzke, Diplomarbeit, Technische Universität, Braunschweig, **2009**.
- 67 F. Seyfried, “A tentative fuel specification of engine grade DME”, Report in *Renewable fuels for advanced powertrains*, Wolfsburg, **2008**.
- 68 F. Rößner, “Verfahren auf Basis von Synthesegas – Neuere Verfahrensentwicklung“, in: *Winnacker KÜCHLER: Chemische Technik*, Band 4, 5. Auflage, **2005**, Wiley-VCH.
- 69 <http://www.lurgi.com/website/Methanol.50.0.html?&L=1>, Stand: **26.06.2010**.

- 70 W. Boll, W. Liebner, "Lurgi's outlook on DME technology", in: Proceedings of the 1st International DME Conference, Paris, **2004**.
- 71 Y. Ohno, "DME Production from Coal & Biomass", 2nd International Conference & Exhibition on Gaseous fuels, Panaji, **2009**.
- 72 W. Cho, "Development of KOGAS DME Process", 3rd International DME Conference & 5th Asian DME Conference, Shanghai, **2008**.
- 73 http://www.topsoe.com/research/Researching_business_areas/Gasification_based/DM_E.aspx, Stand: **16.07.2010**.
- 74 J.B. Hansen, B. Voss, F. Joensen, I.D. Sigurðaróttir, "Large Scale Manufacture of Dimethyl Ether – a New Alternative Diesel Fuel from Natural Gas", Technical Paper of the International Congress & Exposition, Detroit, **1995**.
- 75 H. Holm-Larsen, "Synthesis and New Application of DME – a review of alternatives", 8th Natural Gas Conversion Symposium, Natal, **2007**.
- 76 Patent Haldor Topsøe, EP 2028173 A1, **2009**.
- 77 Patent Haldor Topsøe, US 005908963 A, **1999**.
- 78 <http://www.biodme.eu/>, Stand: **07.09.2010**.
- 79 http://www.biofuels-news.com/industry_news.php?item_id=2544, Stand: **07.09.2010**.
- 80 M. Müller, U. Hübsch, "Dimethyl Ether", in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2005**, Wiley-VCH.
- 81 S. Lee, M.R. Gogate, C.J. Kulik, *Chem. Eng. Sci.* **1992**, 47, 3769 – 3776.
- 82 <http://www.aboutdme.org>, Stand: **25.05.2010**.
- 83 A.M. Rouhi, *Chem. Eng. News* **1995**, 37 – 39.
- 84 S.-W. Lee, Y. Satio, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part D J. Automob. Eng.* **2005**, 219, 89 – 96.
- 85 D.A. Good, J.S. Francisco, A.K. Jain, D.J. Wuebbles, *J. Geophys. Res. Atmos.* **1998**, 103, 28181 – 28186.
- 86 http://www.dmeforum.jp/about/efforts_e.html, Stand: **11.06.2010**.
- 87 C.-H. Hwang, C.-E. Lee, K.-M. Lee, *Energy Fuels* **2009**, 23, 754 – 761.
- 88 C. Arcoumanis, C. Bae, R. Crookes, E. Kinoshita, *Fuel* **2008**, 87, 1014 – 1030.
- 89 W. Mair, Dissertation, Johannes Kepler Universität, Linz, **1997**.
- 90 S. Lee, M. Gogate, C.J. Kulik, *Fuel Sci. Technol. Int.* **1995**, 13, 1039 – 1057.
- 91 R.M. Cogate, J.C. Kulik, S. Lee, *Prepr. Pap. - Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* **1993**, 38, 1100 – 1106.
- 92 A.C. Sofianos, M.S. Scurrill, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 2372 – 2378.
- 93 K. Fujimoto, K. Asami, H. Saima, T. Shikada, H. Tominaga, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1986**, 25, 262 – 267.

- 94 M. Marchionna, R. Patrini, D. Sanfilippo, G. Migliavacca, *Fuel Process. Technol.* **2009**, 89, 1255 – 1261.
- 95 T.A. Semelsberger, R.L. Borup, H.L. Greene, *J. Power Sources* **2006**, 156, 497 – 511.
- 96 T.-S. Zhao, T. Takemoto, Y. Yoneyama, N. Tsubaki, *Chem. Lett.* **2005**, 34, 970 – 971.
- 97 F. Duprat, V. Cruz Morales, *Indian J. Chem. Technol.* **2001**, 8, 482 – 486.
- 98 G. Cai, Z. Liu, R. Shi, C. He, L. Yang, C. Sun, Y. Chang, *Appl. Catal. A* **1995**, 125, 29 – 38.
- 99 S. Kvisle, T. Fuglerud, A. Grønvold, H. Reier Nilsen, B.V. Vora, P.R. Pujadó, P.T. Barger, J. M. Andersen, *Erdoel, Erdgas, Kohle* **2002**, 7, 361 – 365.
- 100 http://www2.dupont.com/Dymel_Propellants/en_US/, Stand: **20.06.2010**.
- 101 A.M. Arkharov, S.D. Glukhov, L.V. Grekhov, A.A. Zherdev, N.A. Ivashchenko, D.N. Kalinin, A.V. Sharaburin, A.A. Aleksandrov, *Chem. Pet. Eng.* **2003**, 39, 330 – 336.
- 102 H. Zhong, *J. Chongqing Jianzhu Univ.* **1996**, 21, 50 – 55.
- 103 http://www.sud-chemie.com/scmcms/web/page_en_6618.htm, Stand: **05.07.2010**.
- 104 W.M. Shaheen, M.M. Selim, *J. Therm. Anal. Cal.* **2000**, 59, 961 – 970.
- 105 A. Venugopal, J. Palgunadi, K.D. Jung, O.-S. Joo, C.-H. Shin, *Catal. Lett.* **2008**, 123, 142 – 149.
- 106 K. Sun, W. Lu, F. Qiu, S. Liu, X. Xu, *Appl. Catal. A* **2003**, 252, 243 – 249.
- 107 A.T. Aguayo, J. Ereña, D. Mier, J.M. Arandes, M. Olazar, J. Bilbao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 5522 – 5530
- 108 J. Erena, I. Sierra, M. Olazar, A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 2238 – 2247.
- 109 A. Kohl, R. Nielsen, *Gas Purification*, 5. Auflage, **1997**, Gulf Pub Co.
- 110 J. Korell, H.R. Paur, H. Seifert, „Synthesegasreinigung bei hohen Temperaturen“, *ProcessNet Jahrestagung*, Mannheim, **2009**.
- 111 L. Wang, Y. Qia, Y. Wei, D. Fang, S. Meng, Z. Liu, *Catal. Lett.* **2006**, 106, 61 – 66.
- 112 R. Naumann d'Alnoncourt, X. Xia, J. Strunk, E. Löffler, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1525 – 1538.
- 113 D. Mao, J. Xia, Q. Chen, G. Lu, *Catal. Commun.* **2009**, 10, 620 – 624.
- 114 F. Yaripour, F. Baghaei, I. Schmidt, J. Perregaard, *Catal. Commun.* **2005**, 6, 147 – 152.
- 115 J. Erena, R. Garona, J. M. Arandes, A. T. Aguayo, J. Bilbao, *Catal. Today* **2005**, 107 - 108, 467 – 473.
- 116 F. Yaripour, M. Mollavali, Sh. Mohammadi Jam, H. Atashi, *Energy Fuels* **2009**, 23, 1896 – 1900.
- 117 J.-H. Kim, M. J. Park, S. J. Kim, O.-S. Joo, K.-D. Jung, *Appl. Catal. A* **2004**, 264, 37 – 41.
- 118 J. J. Spivey, *Chem. Eng. Comm.* **1991**, 110, 123 – 142.

- 119 M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 29, 3 – 48.
- 120 C.D. Chang, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1983**, 25, 1 – 118.
- 121 O.-S. Joo, K.-D. Jung, S.-H. Han, *Bull. Korean. Chem. Soc.* **2002**, 23 (8), 1103 – 1105.
- 122 C.W. Seo, K.D. Jung, K.Y. Lee, K.S. Yoo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 6573 – 6578.
- 123 F. Raouf, M. Taghizadeh, A. Eliassi, F. Yaripour, *Fuel* **2008**, 87, 2967 – 2971.
- 124 Y. Luan, H. Xu, C. Yu, W. Li, S. Hou, *Catal. Lett.* **2008**, 125, 271 – 276.
- 125 T. Aguayo, J. Erena, I. Sierra, M. Olazar, J. Bilbao, *Catal. Today* **2005**, 106, 265 – 270.
- 126 H.-J. Kim, H. Jung, K.-Y. Lee, *Korean. J. Chem. Eng.* **2001**, 18, 838 – 841.
- 127 D. Wang, Y. Han, Y. Tan N. Tsubaki, *Fuel Process. Technol.* **2009**, 90, 446 – 451.
- 128 D.-S. Wang, Y.-S. Tan, Y.-Z. Han, N. Tsubaki, *J. Fuel Chem. Technol.* **2008**, 36, 171 – 175.
- 129 V.R. Parameswaran, S. Lee, I. Wender, *Fuel Sci. Technol. Int.* **1989**, 7, 899 – 918.
- 130 J. Wu, M. Saito, M. Takeuchi, T. Watanabe, *Appl. Catal., A* 2001, 218, 235 – 240.
- 131 C. Aichernig, „Energiezentrale Güssing“ Projektbericht im Rahmen der Programmlinie *Energiesysteme der Zukunft*, Wien, **2005**.
- 132 R. Stahl, E. Henrich, A. Kögel, K. Raffelt, J. Steinhardt, F. Weichrich, E. Dinjus, in *Proceedings of 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, Rom, **2004**.
- 133 W.R.A.M. Robinson, J.C. Mol, *Appl. Catal.* 1991, 76, 117 – 129.
- 134 J. Hagen, *Technische Katalyse – Eine Einführung*, 1. Auflage, **1996**, Wiley-VCH.
- 135 R.-x. Zhou, T.-m. Yu, X.-y. Jiang, F. Chen, X.-m. Zheng, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, 148, 263 – 270.
- 136 G.W. Roberts, D.M. Brown, T.H. Hsiung, J.J. Lewnard, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 1610 – 1621.
- 137 A.T. Aguayo, A.G. Gayubo, J.M. Ortega, M. Olazar, J. Bilbao, *Catal. Today* **1997**, 37, 239 – 248.
- 138 H.H. Kung, *Catal. Today* **1992**, 11, 443 – 453.
- 139 T.-C. Xiao, H.-T. Wang, J.-X. Su, Y.-L. Lu, S.-W. Gu, in *Proceedings of 12th International Symposium on Alcohol Fuels*, Beijing, **1998**, 8 – 13.
- 140 C.T. Campbell, *Proceedings of 10th North American Meeting of the Catalysis Society in Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, 38, 783 – 790.
- 141 L.R. Radovic, M.A. Vannice, *Appl. Catal.* **1987**, 29, 1 – 20.
- 142 B.J. Wood, W.E. Isakson, H. Wise, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1980**, 19, 197 – 204.
- 143 M. Kurtz, H. Wilmer, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Catal. Lett.* **2003**, 86, 77 – 80.

-
- 144 X. Zhai, J. Shamoto, H. Xie, Y. Tan, Y. Han, *Fuel* **2008**, *87*, 430 – 434.
- 145 A. Nemiche, J.C. Goudeau, L. Julien, A. Magaud, *Entropie* **1986**, *22*, 65 – 71.
- 146 A. Bandi, im Tagungsband der Fachtagung *Regenerative Kraftstoffe – Entwicklungstrends, Forschungs- und Entwicklungsansätze, Perspektiven* **2003**, 124 – 131.
- 147 J.S. Campbell, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* **1970**, *9*, 588 – 595.
- 148 Y. Weiyong, F. Dingye, Z. Bingchen, *Fuel Sci. Technol. Int.* **1995**, *13*, 273 – 287.
- 149 Y. Weiyong, F. Dingye, Z. Bingchen, *Fuel Sci. Technol. Int.* **1995**, *13*, 289 – 302.
- 150 G. Chai, D. Ai, C. Li, in Proceedings of 5th International Symposium in *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *68*, 539 – 547.
- 151 M.N. Berube, B. Sung, M.A. Vannice, *Appl. Catal.* **1987**, *31*, 122 – 157.
- 152 K. Klier, *Adv. Catal.* **1982**, *31*, 243 – 313.
- 153 J.T. Sun, I.S. Metcalfe, M. Sahibzada, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 3868 – 3872.
- 154 H. Topsøe, *J. Catal.* **2003**, *216*, 155 – 164.
- 155 S. Helveg, P.L. Hansen, *Catal. Today* **2006**, *111*, 68 – 73.
- 156 G.W. Roberts, D.M. Brown, T.H. Hsiung, J.J. Lewnard, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *68*, 351 – 358.
- 157 G.W. Roberts, D.M. Brown, T.H. Hsiung, J.J. Lewnard, *Chem. Eng. Sci.* **1990**, *45*, 2713 – 2720.
- 158 A.V. Zeigarnik, R.E. Valdés-Pérez, J. Pesenti, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 997 – 1008
- 159 R.S. Schiffino, R.P. Merrill, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6425 – 6435.

10. Anhang

A.1 Gasanalytik

Die Gasanalytik erfolgte mit einem GC 6890. Zum Auftrennen der Komponenten wurden zwei Säulen verwendet. Während alle Komponenten zu Beginn über Säule 1 (RT[®]-U-Bond) geleitet wurden, konnte Säule 2 (RT-MSieve 5A) optional hinzu geschaltet werden. Nachfolgend sind alle wesentlichen Einstellungen, die Messmethode (Temperaturprogramm (vgl. Tabelle 42) und Ventilschaltung (siehe Tabelle 43)) sowie ein exemplarisches Gaschromatogramm (vgl. Abbildung 55) aufgeführt.

Einstellungen am GC:

| | |
|------------------|---|
| Trägergas: | Ar |
| Splitverhältnis: | 20:1 |
| Injektor: | Temperatur 200 °C, Druck 347.5 kPa, Gesamtfluss 43.3 ml/min |
| Säulen: | Gesamtfluss 2 ml/min, Methode: konstanter Fluss |

Tabelle 42: Temperaturprogramm am GC

| T_{Anfang} [°C] | T_{Ende} [°C] | Rampe [°C/min] | Haltezeit [min] |
|--------------------------|------------------------|----------------|-----------------|
| 70 | 70 | 0 | 0 |
| 70 | 150 | 10 | 0 |

Tabelle 43: Ventilschaltung am GC

| t [min] | Ventil | Position | Bedeutung |
|---------|--------|----------|---|
| 0.00 | 1 | On | Spülen der Probenschleife, Säule 1 isoliert |
| 0.50 | 2 | Off | Säule 2 in Reihe |
| 0.50 | 1 | Off | Injektion der Probe, Säule 1 integriert |
| 1.35 | 2 | On | Säule 2 isoliert |
| 1.74 | 2 | Off | Säule 2 in Reihe |
| 6.95 | 2 | On | Säule 2 isoliert |

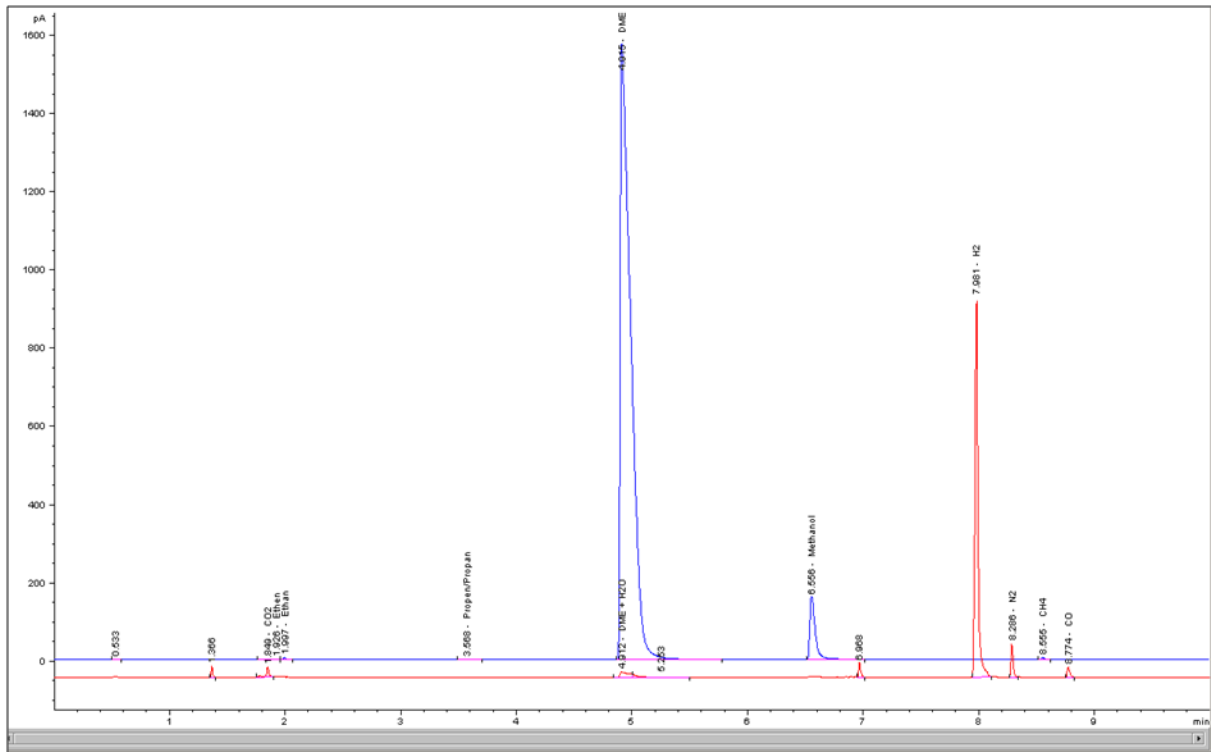


Abbildung 55: Exemplarisches Gaschromatogramm zur Bestimmung der Produktzusammensetzung.

A. 2 Röntgendiffraktogramme der Katalysatoren in Oxidform

Anbei sind die Röntgendiffraktogramme der Katalysatoren aus Kap. 4.2 dargestellt. Die Messungen wurden an den kalzinierten Katalysatoren vorgenommen, so dass diese in Oxidform vorlagen.

Tabelle 44: In den Röntgendiffraktogrammen der kommerziell verfügbaren Methanol- und Shift-Katalysatoren auftretende Phasen (siehe Kap. 4.2.1)

| Symbol | Phase | Chem. Formel | Ref.code |
|--------|---------------|--|-------------|
| ▲ | Aurichalcit | $(\text{Zn,Cu})_5[(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2]$ | 01-082-1253 |
| ■ | Kohlenstoff | C | 01-075-0444 |
| ★ | Malachit | $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ | 00-001-0959 |
| ✦ | Natriumnitrat | NaNO_3 | 00-036-1474 |
| ◆ | Tenorit | CuO | 01-080-0076 |
| ● | Zinkoxid | ZnO | 00-003-0888 |

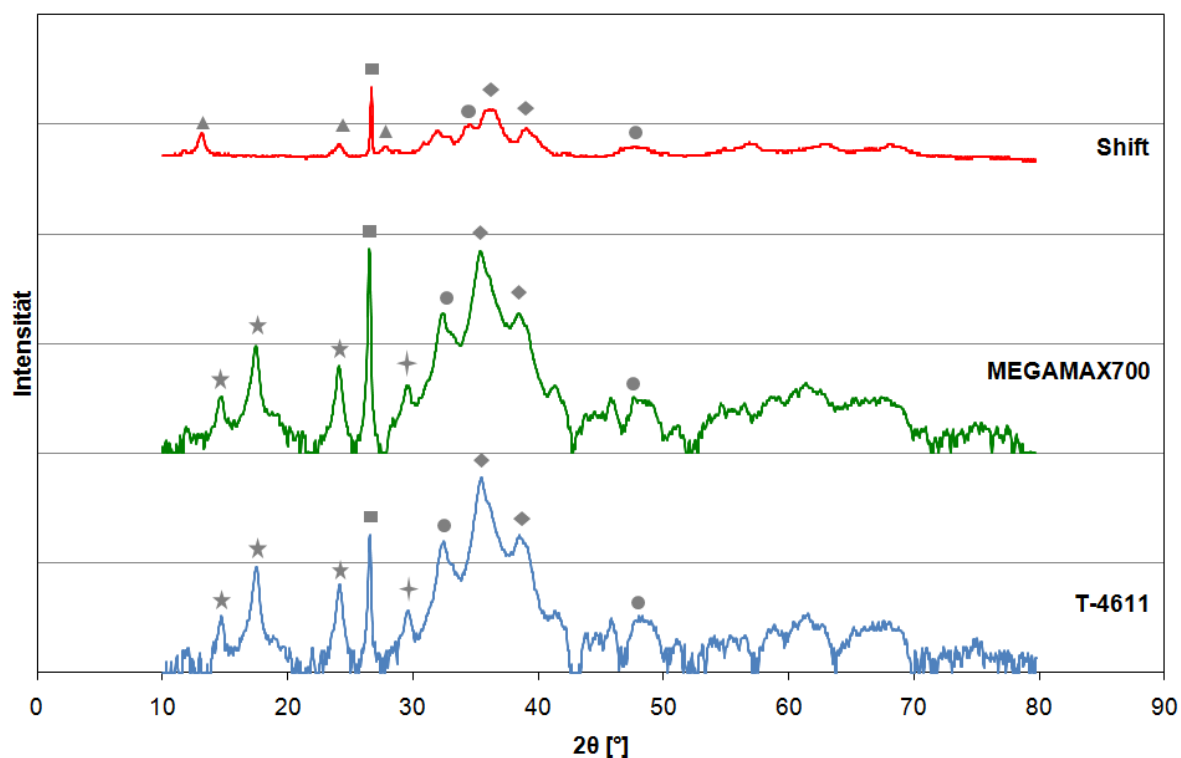


Abbildung 56: Röntgendiffraktogramme der kommerziell verfügbaren Methanol- und Shift-Katalysatoren (siehe Kap. 4.2.1).

Tabelle 45: In den Röntgendiffraktogrammen der kommerziell verfügbaren Dehydratisierungskatalysatoren auftretende Phasen (siehe Kap. 4.2.2)

| Symbol | Phase | Chem. Formel | Ref.code |
|--------|------------------|-------------------------|-------------|
| ⬤ | Aluminiumoxid | Al_2O_3 | 01-077-0396 |
| x | Zeolith Mordenit | | 01-078-1766 |
| ☾ | Zeolith ZSM 5 | | 01-089-1421 |

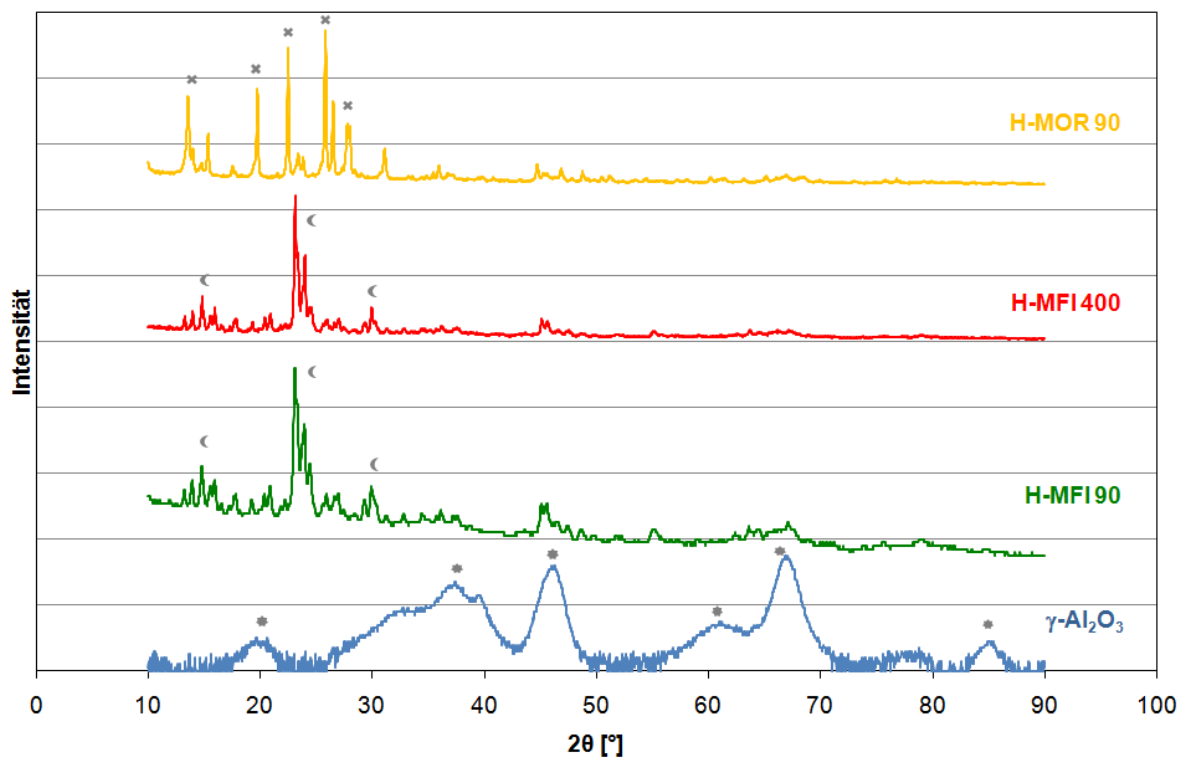


Abbildung 57: : Röntgendiffraktogramme der kommerziell verfügbaren Dehydratisierungskatalysatoren (siehe Kap. 4.2.2).

Tabelle 46: In den Röntgendiffraktogrammen der synthetisierten Methanolkatalysatoren M1 bis M9 auftretende Phasen (siehe Kap. 4.2.3 bis 4.2.7)

| Symbol | Phase | Chem. Formel | Ref.code |
|--------|-----------------|---|-------------|
| ◆ | Korund | Al_2O_3 | 01-071-1123 |
| ★ | Malachit | $\text{Cu}_2[(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ | 00-001-0959 |
| ✦ | Natriumnitrat | NaNO_3 | 00-036-1474 |
| ◆ | Tenorit | CuO | 01-080-0076 |
| ☾ | Zeolithen ZSM 5 | | 01-089-1421 |
| ● | Zinkoxid | ZnO | 00-003-0888 |

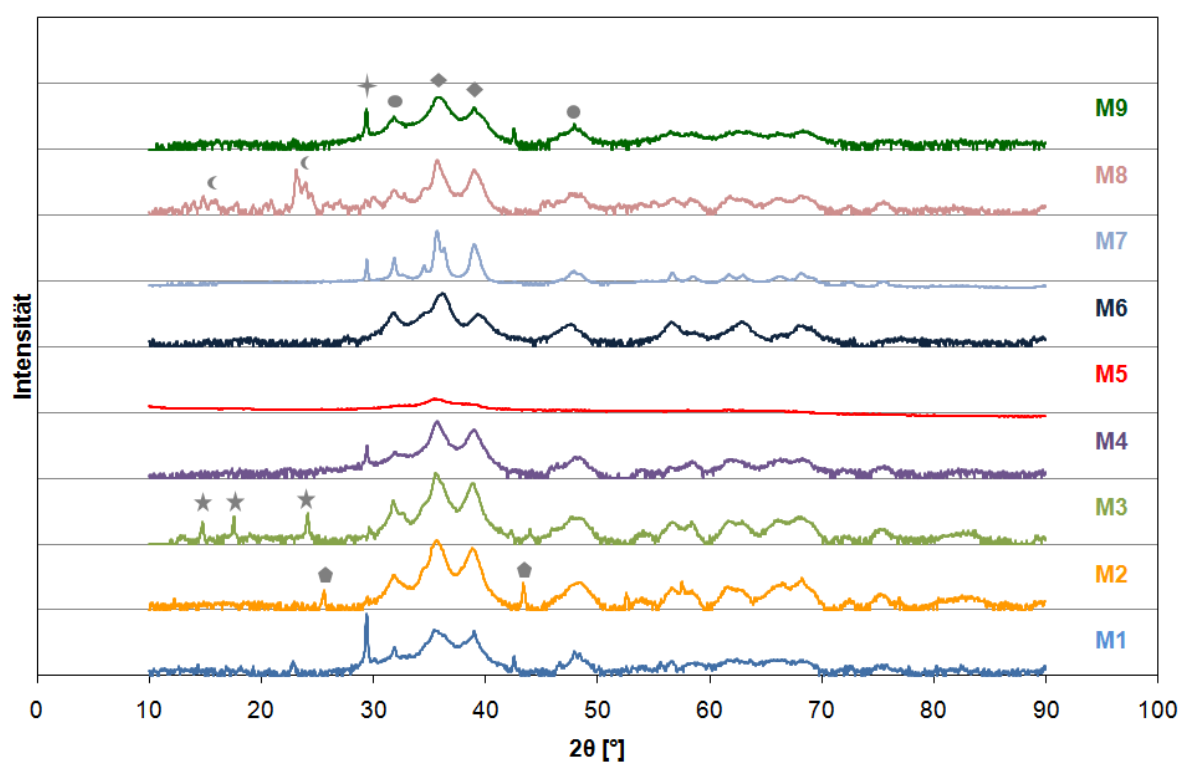


Abbildung 58: Röntgendiffraktogramme der synthetisierten Methanolkatalysatoren M1 bis M9 (siehe Kap. 4.2.3 bis 4.2.7).

A. 3 Adsorptions-Desorptions-Isothermen und Porenradienverteilungen

Nachfolgend sind die Adsorptions-Desorptions-Isothermen und die sich daraus ergebenden Porenradienverteilungen für die Dehydratisierungskatalysatoren aus Kap. 4.2.2 angegeben.

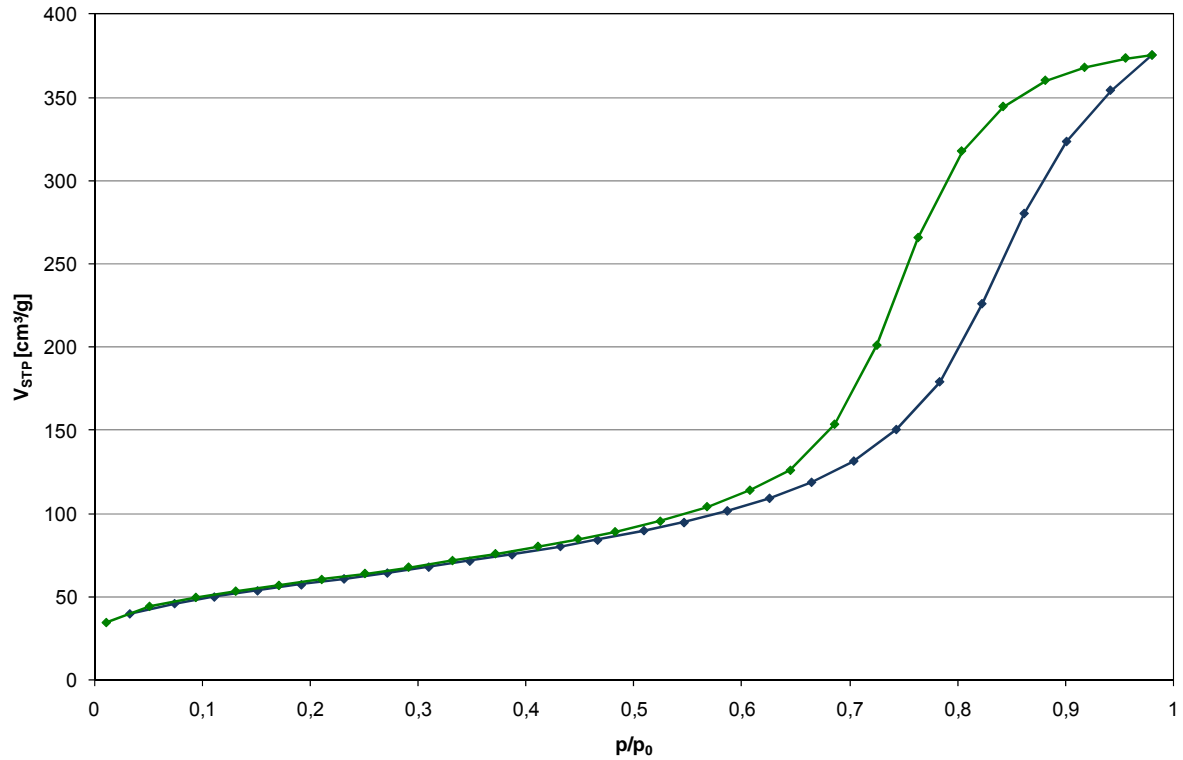


Abbildung 59: Adsorptions-Desorptions-Isothermen für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

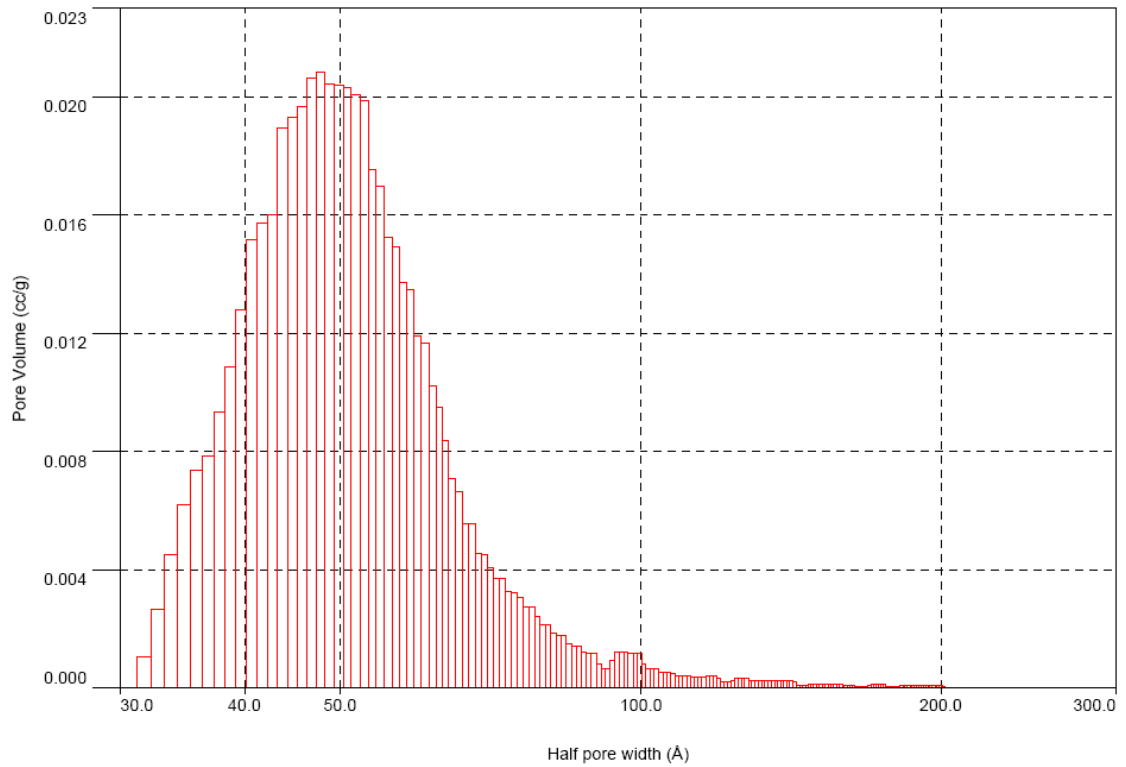


Abbildung 60: Histogramm des spezifischen Porenvolumens über den Porenradius für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

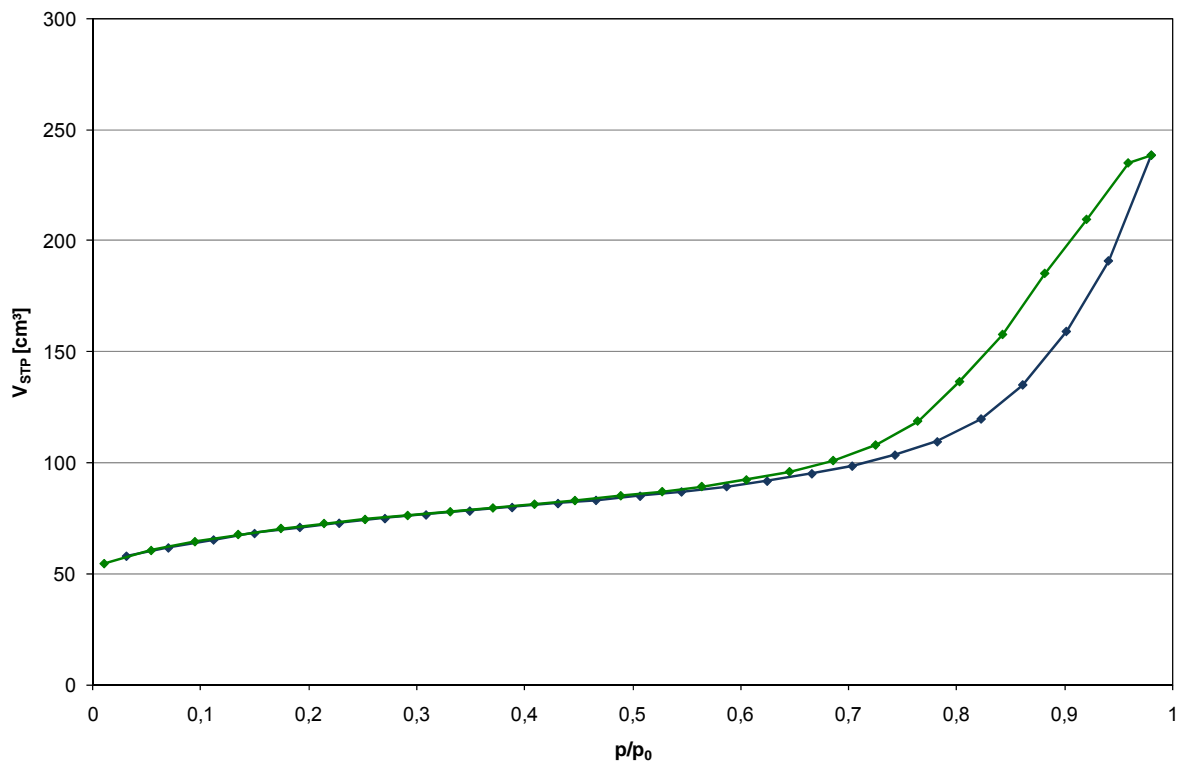


Abbildung 61: Adsorptions-Desorptions-Isothermen für H-MFI 90.

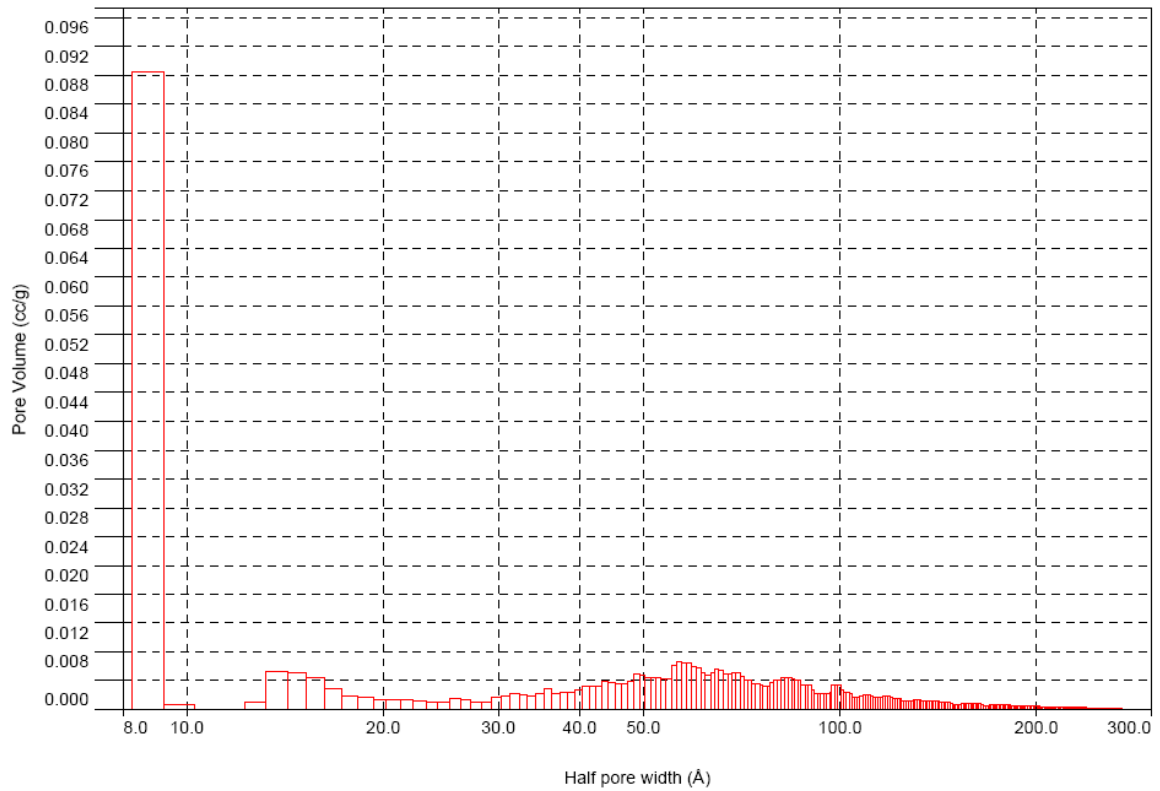


Abbildung 62: Histogramm des spezifischen Porenvolumens über den Porenradius für H-MFI 90.

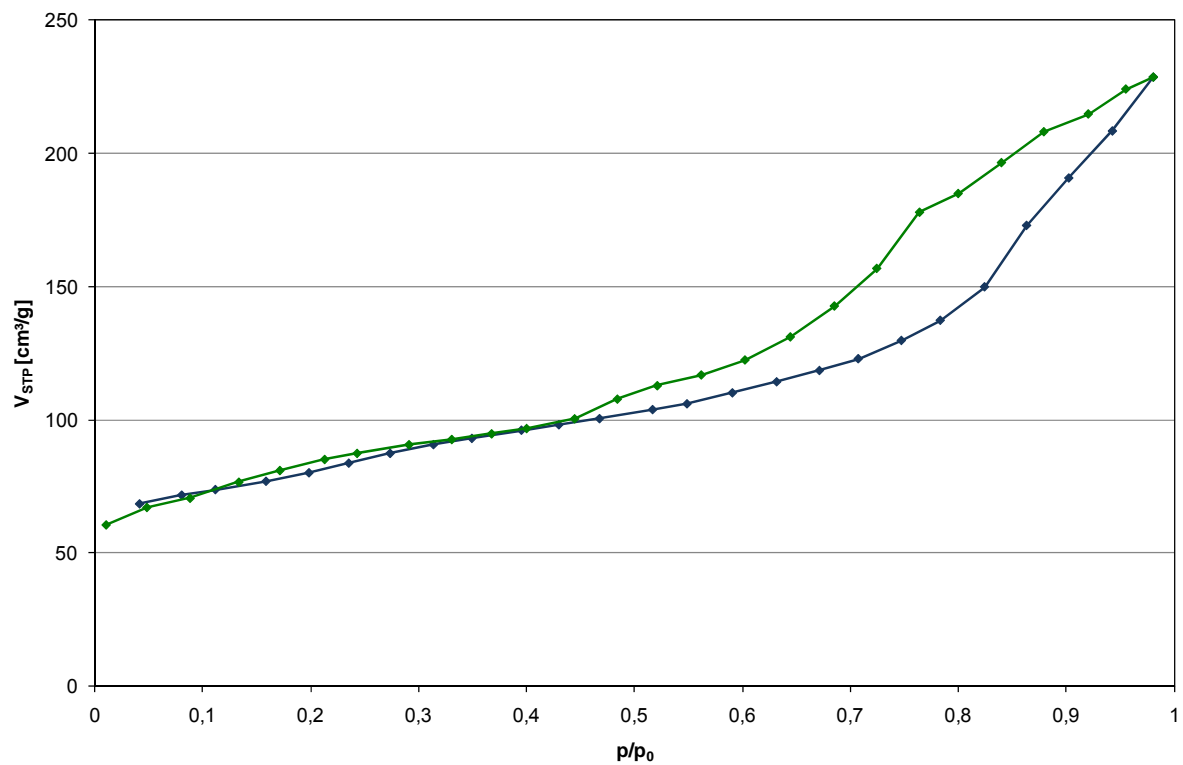


Abbildung 63: Adsorptions-Desorptions-Isothermen für H-MFI 400.

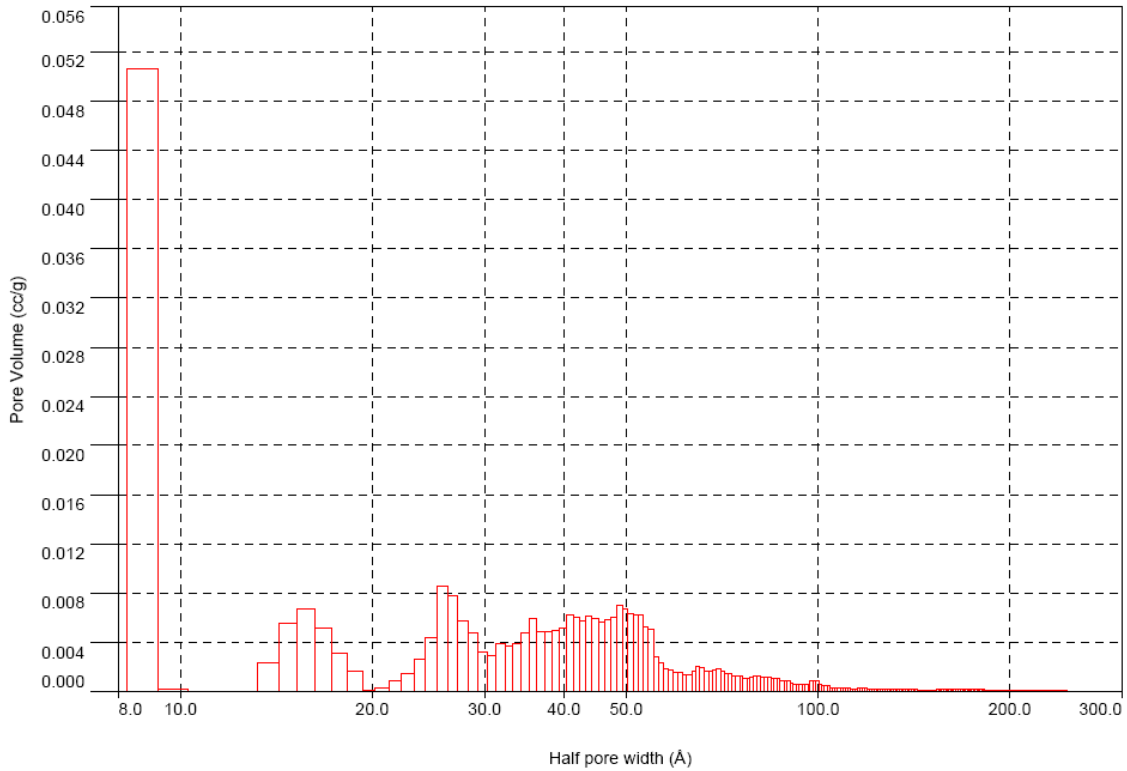


Abbildung 64: Histogramm des spezifischen Porenvolumens über den Porenradius für H-MFI 400.

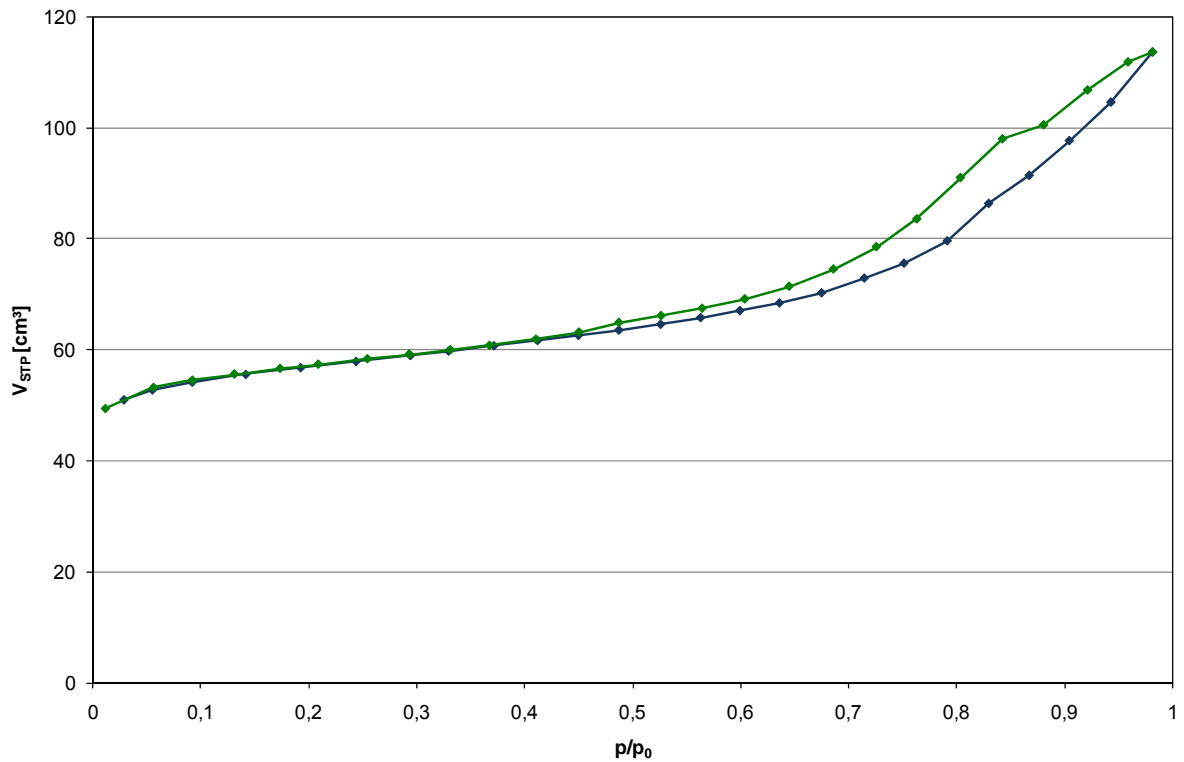


Abbildung 65: Adsorptions-Desorptions-Isothermen für H-MOR 90.

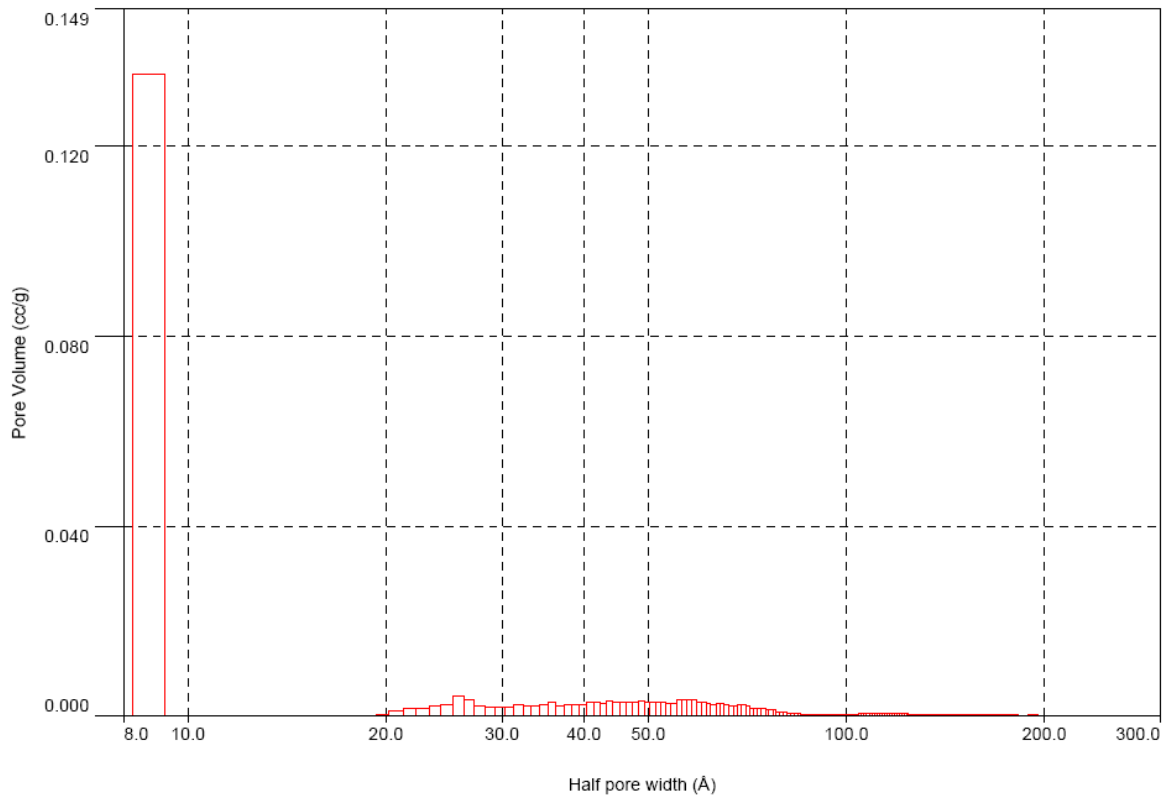


Abbildung 66: Histogramm des spezifischen Porenvolumens über den Porenradius für H-MOR 90.

A. 4 Kurzübersicht der ermittelten Korrekturfaktoren für einige Experimente

In Tabelle 47 ist eine Übersicht der ermittelten Korrekturfaktoren für einen Querschnitt aller relevanten Parametervariationen für das Standardsystem (T-4611 + γ -Al₂O₃, $m_{\text{ges}} = 2 \text{ g}$, w:w = 1:1) aufgelistet. Die vorliegenden Abweichungen dürften auf die Messgenauigkeit der mittels GC bestimmten Konzentrationen zurückzuführen sein. Das Maß der beobachteten Kontraktion liegt bei nahezu allen Versuchseinstellungen, die mit einer Inertgasverdünnung von 65 bis 70% im Reaktor durchgeführt wurden, im Bereich zwischen 0 und 14%. Mit einer Konzentrationserhöhung des Synthesegases im Reaktor erhöhen sich die Kontraktion und somit auch die ermittelten Korrekturfaktoren.

Tabelle 47: Übersicht der berechneten und experimentell ermittelten Korrekturfaktoren bedingt durch eine Volumenkontraktion während der Reaktion

| Exp. | T | p | \dot{V}_{ges} | H ₂ /CO | $V_{\text{H}_2,0}$ | $V_{\text{CO},0}$ | $V_{\text{Inert},0}$ | V_{Prod} | V_{Inert} | U | $F_{\text{k,theo.}}$ | $F_{\text{k,berech.}}$ | $F_{\text{k,exp.}}$ |
|------|------|-------|------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|----------------------|-------------------|--------------------|------|----------------------|------------------------|---------------------|
| [-] | [°C] | [bar] | [ml _N /min] | [-] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [-] | [-] | [-] |
| 1 | 250 | 51 | 100 | 2.2 | 22.9 | 10.6 | 66.5 | 36.3 | 72.0 | 65.8 | 1.15 | 1.08 | 1.12 |
| 2 | 250 | 51 | 100 | 1.1 | 17.8 | 15.6 | 66.6 | 36.3 | 72.2 | 43.0 | 1.10 | 1.08 | 1.11 |
| 3 | 250 | 81 | 100 | 1.1 | 17.8 | 15.6 | 66.6 | 37.3 | 74.3 | 59.0 | 1.13 | 1.12 | 1.14 |
| 4 | 250 | 66 | 100 | 1.1 | 17.8 | 15.6 | 66.6 | 37.0 | 73.6 | 52.4 | 1.12 | 1.11 | 1.10 |
| 5 | 250 | 21 | 100 | 1.1 | 17.8 | 15.6 | 66.6 | 34.7 | 69.1 | 16.9 | 1.04 | 1.04 | 1.08 |
| 6 | 250 | 36 | 100 | 1.1 | 17.8 | 15.6 | 66.6 | 35.9 | 71.6 | 32.9 | 1.07 | 1.08 | 1.10 |
| 7 | 200 | 51 | 494.3 | 1.1 | 16.9 | 15.2 | 67.9 | 31.8 | 67.2 | 2.2 | 1.00 | 0.99 | 0.97 |
| 8 | 200 | 51 | 50 | 1.2 | 18.4 | 15.9 | 65.6 | 35.9 | 68.5 | 18.7 | 1.04 | 1.04 | 1.04 |
| 9 | 200 | 51 | 300 | 1.1 | 16.7 | 14.8 | 68.4 | 31.5 | 68.4 | 2.3 | 1.00 | 1.00 | 0.98 |
| 10 | 200 | 51 | 100 | 1.1 | 17.8 | 15.6 | 66.6 | 34.0 | 67.6 | 8.5 | 1.02 | 1.02 | 1.00 |
| 11 | 225 | 51 | 100 | 1.1 | 17.8 | 15.6 | 66.6 | 35.6 | 70.8 | 30.4 | 1.07 | 1.06 | 1.07 |
| 12 | 250 | 51 | 100 | 1.1 | 17.8 | 15.6 | 66.6 | 36.5 | 72.8 | 44.7 | 1.10 | 1.09 | 1.12 |
| 13 | 250 | 51 | 60 | 1.1 | 18.1 | 15.9 | 66.0 | 37.8 | 73.3 | 52.9 | 1.12 | 1.11 | 1.16 |
| 14 | 250 | 51 | 300 | 1.1 | 16.7 | 14.8 | 68.4 | 32.6 | 70.7 | 18.4 | 1.04 | 1.03 | 1.03 |
| 15 | 250 | 51 | 40 | 1.2 | 18.7 | 16.2 | 65.1 | 38.7 | 72.3 | 57.6 | 1.13 | 1.11 | 1.17 |
| 16 | 250 | 51 | 494.3 | 1.1 | 16.9 | 15.2 | 67.9 | 32.3 | 68.2 | 10.8 | 1.02 | 1.00 | 1.00 |
| 17 | 200 | 51 | 40 | 1.2 | 18.7 | 16.2 | 65.1 | 36.2 | 67.5 | 23.6 | 1.06 | 1.04 | 1.07 |
| 18 | 200 | 51 | 60 | 1.1 | 18.1 | 15.9 | 66.0 | 35.1 | 68.1 | 13.8 | 1.03 | 1.03 | 1.05 |
| 19 | 200 | 51 | 100 | 2.1 | 22.9 | 10.7 | 66.4 | 34.4 | 67.9 | 15.4 | 1.03 | 1.02 | 1.03 |
| 20 | 225 | 51 | 100 | 2.1 | 22.9 | 10.7 | 66.4 | 36.1 | 71.3 | 49.6 | 1.11 | 1.07 | 1.09 |

| | | | | | | | | | | | | | |
|----|-----|----|-------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 21 | 250 | 51 | 100 | 2.1 | 22.9 | 10.7 | 66.4 | 36.7 | 72.5 | 63.8 | 1.14 | 1.09 | 1.12 |
| 22 | 250 | 51 | 40 | 0.7 | 13.4 | 20.1 | 66.5 | 38.3 | 76.1 | 31.6 | 1.07 | 1.14 | 1.16 |
| 23 | 250 | 51 | 300 | 0.6 | 11.3 | 19.6 | 69.1 | 32.0 | 71.6 | 5.8 | 1.01 | 1.04 | 1.02 |
| 24 | 250 | 51 | 60 | 0.6 | 12.9 | 20.5 | 66.6 | 36.9 | 73.8 | 28.7 | 1.06 | 1.11 | 1.13 |
| 25 | 250 | 51 | 494.3 | 0.6 | 11.3 | 19.6 | 69.1 | 31.7 | 71.0 | 2.3 | 1.00 | 1.03 | 0.99 |
| 26 | 200 | 51 | 40 | 0.7 | 13.4 | 20.1 | 66.5 | 35.6 | 70.8 | 9.5 | 1.02 | 1.06 | 1.07 |
| 27 | 200 | 51 | 60 | 0.6 | 12.9 | 20.5 | 66.6 | 34.6 | 69.0 | 5.5 | 1.01 | 1.04 | 1.04 |
| 28 | 200 | 51 | 300 | 0.6 | 11.3 | 19.6 | 69.1 | 31.0 | 69.3 | 0.5 | 1.00 | 1.00 | 0.99 |
| 29 | 200 | 51 | 100 | 0.6 | 12.2 | 20.4 | 67.5 | 33.1 | 68.7 | 3.0 | 1.01 | 1.02 | 1.02 |
| 30 | 250 | 51 | 100 | 0.6 | 12.2 | 20.4 | 67.5 | 35.0 | 72.7 | 22.7 | 1.05 | 1.08 | 1.11 |
| 31 | 225 | 51 | 100 | 0.6 | 12.2 | 20.4 | 67.5 | 34.1 | 70.8 | 11.6 | 1.03 | 1.05 | 1.07 |
| 32 | 225 | 51 | 40 | 0.7 | 13.4 | 20.1 | 66.5 | 37.5 | 74.5 | 26.8 | 1.06 | 1.12 | 1.15 |
| 33 | 225 | 51 | 300 | 0.6 | 11.3 | 19.6 | 69.1 | 31.0 | 69.3 | 2.8 | 1.01 | 1.00 | 0.99 |
| 34 | 225 | 51 | 60 | 0.6 | 12.9 | 20.5 | 66.6 | 35.8 | 71.5 | 20.7 | 1.05 | 1.07 | 1.10 |
| 35 | 225 | 51 | 494.3 | 0.6 | 11.3 | 19.6 | 69.1 | 31.4 | 70.2 | 0.3 | 1.00 | 1.02 | 0.99 |
| 36 | 225 | 51 | 40 | 1.2 | 18.7 | 16.2 | 65.1 | 38.3 | 71.4 | 51.0 | 1.12 | 1.10 | 1.13 |
| 37 | 225 | 51 | 300 | 1.1 | 16.7 | 14.8 | 68.4 | 31.9 | 69.1 | 5.5 | 1.01 | 1.01 | 0.98 |
| 38 | 225 | 51 | 60 | 1.1 | 18.1 | 15.9 | 66.0 | 37.0 | 71.8 | 40.3 | 1.09 | 1.09 | 1.13 |
| 39 | 225 | 51 | 494.3 | 1.1 | 16.9 | 15.2 | 67.9 | 31.7 | 66.9 | 4.5 | 1.01 | 0.99 | 0.98 |
| 40 | 225 | 51 | 50 | 0.6 | 13.3 | 20.9 | 65.8 | 36.3 | 70.0 | 25.6 | 1.06 | 1.06 | 1.10 |
| 41 | 250 | 51 | 50 | 0.6 | 13.3 | 20.9 | 65.8 | 36.7 | 70.7 | 33.3 | 1.08 | 1.07 | 1.13 |
| 42 | 225 | 51 | 100 | 1.1 | 19.3 | 16.9 | 63.8 | 39.9 | 70.2 | 34.2 | 1.08 | 1.18 | 1.12 |
| 43 | 225 | 51 | 100 | 1.1 | 21.7 | 19.2 | 59.0 | 45.6 | 65.8 | 45.8 | 1.13 | 1.39 | 1.26 |
| 44 | 225 | 51 | 100 | 1.1 | 48.1 | 42.8 | 9.1 | 90.0 | 9.0 | 64.6 | 1.39 | 1.45 | 1.44 |
| 45 | 225 | 51 | 100 | 1.1 | 17.8 | 15.6 | 66.6 | 35.0 | 69.8 | 24.7 | 1.06 | 1.05 | 1.06 |
| 46 | 225 | 51 | 50 | 1.2 | 18.4 | 15.9 | 65.6 | 37.5 | 71.6 | 44.0 | 1.10 | 1.09 | 1.12 |
| 47 | 250 | 51 | 100 | 2.2 | 22.9 | 10.6 | 66.5 | 36.0 | 71.4 | 62.9 | 1.14 | 1.07 | 1.11 |
| 48 | 250 | 51 | 100 | 1.1 | 28.9 | 25.4 | 45.7 | 58.7 | 49.5 | 59.3 | 1.22 | 1.20 | 1.24 |
| 49 | 250 | 51 | 100 | 1.1 | 43.4 | 38.4 | 18.2 | 81.6 | 18.2 | 71.1 | 1.39 | 1.36 | 1.42 |
| 50 | 250 | 51 | 100 | 1.1 | 48.1 | 42.8 | 9.1 | 92.2 | 9.2 | 77.4 | 1.47 | 1.48 | 1.57 |
| 51 | 250 | 51 | 50 | 1.2 | 18.4 | 15.9 | 65.6 | 39.4 | 75.3 | 52.6 | 1.12 | 1.15 | 1.15 |
| 52 | 260 | 51 | 100 | 1.1 | 17.8 | 15.6 | 66.6 | 36.2 | 72.1 | 41.9 | 1.09 | 1.08 | 1.10 |
| 53 | 260 | 51 | 100 | 0.6 | 12.2 | 20.4 | 67.5 | 34.9 | 72.4 | 22.7 | 1.05 | 1.07 | 1.10 |
| 54 | 260 | 51 | 100 | 2.1 | 22.9 | 10.7 | 66.4 | 36.4 | 72.0 | 60.0 | 1.14 | 1.08 | 1.11 |
| 55 | 200 | 51 | 50 | 0.6 | 13.3 | 20.9 | 65.8 | 34.6 | 66.7 | 8.2 | 1.02 | 1.01 | 1.02 |
| 56 | 250 | 51 | 100 | 2.2 | 22.9 | 10.6 | 66.5 | 36.7 | 72.2 | 60.7 | 1.14 | 1.09 | 1.13 |

A. 5 Zusatz für die Modellierung (vgl. Kap. 6)

In Tabelle 48 sind die für die Modellierung verwendeten Experimente mit den Versuchsbedingungen und den Gaszusammensetzungen aufgelistet.

Tabelle 48: Für die Modellierung verwendetet Experimente

| Exp. | T | p | \dot{V}_{ges} | H ₂ /CO | V _{H₂,0} | V _{CO,0} | V _{CO} | V _{CO₂} | V _{MeOH} | V _{DME} | V _{CH₄} | V _{C₂} | V _{C₃} | V _{C₄} |
|------|------|-------|------------------------|--------------------|------------------------------|-------------------|-----------------|-----------------------------|-------------------|------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| [-] | [°C] | [bar] | [ml _v /min] | [-] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] | [%] |
| 1 | 250 | 51 | 100 | 2.2 | 22.9 | 10.6 | 3.6295 | 2.4751 | 0.1097 | 2.0177 | 0.0025 | 0.0022 | 0.0010 | 0.0013 |
| 2 | 250 | 51 | 100 | 1.1 | 17.8 | 15.6 | 8.9125 | 2.6780 | 0.0724 | 2.0881 | 0.0052 | 0.0047 | 0.0019 | 0.0028 |
| 3 | 250 | 81 | 100 | 1.1 | 17.8 | 15.6 | 6.4177 | 3.6873 | 0.0990 | 2.9277 | 0.0067 | 0.0067 | 0.0029 | 0.0039 |
| 4 | 250 | 66 | 100 | 1.1 | 17.8 | 15.6 | 7.4507 | 3.2721 | 0.0882 | 2.5854 | 0.0068 | 0.0071 | 0.0025 | 0.0039 |
| 5 | 250 | 21 | 100 | 1.1 | 17.8 | 15.6 | 12.9916 | 1.0373 | 0.0315 | 0.8384 | 0.0041 | 0.0024 | 0.0009 | 0.0015 |
| 6 | 250 | 36 | 100 | 1.1 | 17.8 | 15.6 | 10.5016 | 2.1146 | 0.0569 | 1.6443 | 0.0048 | 0.0045 | 0.0017 | 0.0022 |
| 11 | 225 | 51 | 100 | 1.1 | 17.8 | 15.6 | 10.8884 | 1.9645 | 0.0680 | 1.5086 | 0.0008 | 0.0005 | 0.0004 | 0.0000 |
| 17 | 200 | 51 | 40 | 1.2 | 18.7 | 16.2 | 12.3873 | 1.4138 | 0.0606 | 1.1933 | 0.0004 | 0.0003 | 0.0002 | 0.0000 |
| 20 | 225 | 51 | 100 | 2.1 | 22.9 | 10.7 | 5.4079 | 1.8944 | 0.1085 | 1.5733 | 0.0007 | 0.0004 | 0.0003 | 0.0000 |
| 22 | 250 | 51 | 40 | 0.7 | 13.4 | 20.1 | 13.7411 | 3.2360 | 0.0444 | 2.4301 | 0.0118 | 0.0155 | 0.0053 | 0.0077 |
| 24 | 250 | 51 | 60 | 0.6 | 12.9 | 20.5 | 14.5920 | 2.8235 | 0.0434 | 2.1082 | 0.0086 | 0.0142 | 0.0049 | 0.0059 |
| 27 | 200 | 51 | 60 | 0.6 | 12.9 | 20.5 | 19.3352 | 0.7009 | 0.0227 | 0.4892 | 0.0002 | 0.0000 | 0.0001 | 0.0000 |
| 34 | 225 | 51 | 60 | 0.6 | 12.9 | 20.5 | 16.2118 | 1.9985 | 0.0401 | 1.5600 | 0.0011 | 0.0016 | 0.0010 | 0.0014 |
| 36 | 225 | 51 | 40 | 1.2 | 18.7 | 16.2 | 7.9487 | 3.3161 | 0.0813 | 2.6528 | 0.0016 | 0.0024 | 0.0017 | 0.0026 |
| 38 | 225 | 51 | 60 | 1.1 | 18.1 | 15.9 | 9.4669 | 2.6273 | 0.0754 | 2.0944 | 0.0011 | 0.0011 | 0.0008 | 0.0015 |
| 41 | 250 | 51 | 50 | 0.6 | 13.3 | 20.9 | 13.9200 | 2.9337 | 0.0421 | 2.2418 | 0.0082 | 0.0163 | 0.0054 | 0.0066 |
| 46 | 225 | 51 | 50 | 1.2 | 18.4 | 15.9 | 8.9157 | 2.8355 | 0.0795 | 2.2501 | 0.0011 | 0.0011 | 0.0008 | 0.0015 |
| 47 | 250 | 51 | 100 | 2.2 | 22.9 | 10.6 | 3.9405 | 2.2829 | 0.1060 | 1.9455 | 0.0043 | 0.0020 | 0.0010 | 0.0020 |
| 51 | 250 | 51 | 50 | 1.2 | 18.4 | 15.9 | 7.5426 | 3.3962 | 0.0774 | 2.6233 | 0.0087 | 0.0066 | 0.0026 | 0.0029 |
| 52 | 260 | 51 | 100 | 1.1 | 17.8 | 15.6 | 9.0801 | 2.7154 | 0.0706 | 2.0443 | 0.0101 | 0.0078 | 0.0029 | 0.0030 |
| 54 | 260 | 51 | 100 | 2.1 | 22.9 | 10.7 | 4.2886 | 2.3069 | 0.1018 | 1.9034 | 0.0080 | 0.0038 | 0.0016 | 0.0023 |
| 56 | 250 | 51 | 100 | 2.2 | 22.9 | 10.6 | 4.1726 | 2.4070 | 0.1068 | 1.9470 | 0.0053 | 0.0026 | 0.0013 | 0.0021 |

In Tabelle 49 sind alle 236 Reaktionen mit den berechneten E_a- und k₀-Werten für die Modellierung der Kinetik zusammengestellt.

Tabelle 49: Für die Modellierung verwendetes Reaktionssystem mit den berechneten E_a- und k₀-Werten für die Hin- und Rückreaktionen

| Nr. | Reaktion | k _{0,hin} | E _{a,hin} | k _{0,rück} | E _{a,rück} |
|--------|--|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| 1 ⇌ 19 | <i>DME + Z ⇌ Z_DME</i> | 10 ^{8.0} | 1.00e+00 | 10 ^{9.33} | 4.45e+03 |
| 2 ⇌ 20 | <i>CO + Z ⇌ Z_CO</i> | 10 ^{8.0} | 1.00e+00 | 10 ^{7.05} | 3.51e+03 |
| 3 ⇌ 21 | <i>CH₃OH + Z ⇌ Z_CH₃OH</i> | 10 ^{8.0} | 1.00e+00 | 10 ^{10.96} | 5.22e+03 |
| 4 ⇌ 22 | <i>H₂ + Z ⇌ Z_H₂</i> | 10 ^{8.0} | 1.00e+00 | 10 ^{6.79} | 2.75e+03 |

| | | | | | | | |
|----|---|-----|--|--------------|----------|--------------|----------|
| 5 | ⇌ | 23 | $H_2O + Z \rightleftharpoons Z_{H_2O}$ | $10^{8.0}$ | 1.00e+00 | $10^{5.70}$ | 5.37e+03 |
| 6 | ⇌ | 24 | $CO_2 + Z \rightleftharpoons Z_{CO_2}$ | $10^{8.0}$ | 1.00e+00 | $10^{6.59}$ | 4.84e+03 |
| 7 | ⇌ | 25 | $CH_4 + Z \rightleftharpoons Z_{CH_4}$ | $10^{8.0}$ | 1.00e+00 | $10^{5.53}$ | 5.52e+03 |
| 8 | ⇌ | 26 | $C_2H_4 + Z \rightleftharpoons Z_{C_2H_4}$ | $10^{8.0}$ | 1.00e+00 | $10^{10.62}$ | 4.72e+03 |
| 9 | ⇌ | 27 | $C_2H_6 + Z \rightleftharpoons Z_{C_2H_6}$ | $10^{8.0}$ | 1.00e+00 | $10^{9.21}$ | 5.02e+03 |
| 10 | ⇌ | 28 | $C_2H_4 + A \rightleftharpoons A_{C_2H_4}$ | $10^{8.0}$ | 1.00e+00 | $10^{7.29}$ | 5.73e+03 |
| 11 | ⇌ | 29 | $C_2H_6 + A \rightleftharpoons A_{C_2H_6}$ | $10^{8.0}$ | 1.00e+00 | $10^{7.52}$ | 5.44e+03 |
| 12 | ⇌ | 30 | $C_3H_6 + A \rightleftharpoons A_{C_3H_6}$ | $10^{8.0}$ | 1.00e+00 | $10^{9.48}$ | 3.42e+03 |
| 13 | ⇌ | 31 | $C_3H_8 + A \rightleftharpoons A_{C_3H_8}$ | $10^{8.0}$ | 1.00e+00 | $10^{8.81}$ | 2.96e+03 |
| 14 | ⇌ | 32 | $C_4H_8 + A \rightleftharpoons A_{C_4H_8}$ | $10^{8.0}$ | 1.00e+00 | $10^{8.66}$ | 5.21e+03 |
| 15 | ⇌ | 33 | $C_4H_{10} + A \rightleftharpoons A_{C_4H_{10}}$ | $10^{8.0}$ | 1.00e+00 | $10^{8.80}$ | 5.50e+03 |
| 16 | ⇌ | 34 | $H_2O + A \rightleftharpoons A_{H_2O}$ | $10^{8.0}$ | 1.00e+00 | $10^{10.24}$ | 5.48e+03 |
| 17 | ⇌ | 35 | $CH_3OH + A \rightleftharpoons A_{CH_3OH}$ | $10^{8.0}$ | 1.00e+00 | $10^{7.60}$ | 5.40e+03 |
| 18 | ⇌ | 36 | $DME + A \rightleftharpoons A_{DME}$ | $10^{8.0}$ | 1.00e+00 | $10^{11.14}$ | 5.05e+03 |
| 37 | ⇌ | 137 | $Z_{CH_4} + Z \rightleftharpoons Z_{CH_3} + Z_H$ | $10^{8.49}$ | 2.15e+04 | $10^{5.22}$ | 1.01e+00 |
| 38 | ⇌ | 138 | $Z_{CH_3} + Z \rightleftharpoons Z_{CH_2} + Z_H$ | $10^{13.59}$ | 1.08e+04 | $10^{10.65}$ | 8.90e-01 |
| 39 | ⇌ | 139 | $Z_{CH_2} + Z \rightleftharpoons Z_{CH} + Z_H$ | $10^{9.83}$ | 2.17e+04 | $10^{11.08}$ | 5.99e+03 |
| 40 | ⇌ | 140 | $Z_{CH} + Z \rightleftharpoons Z_C + Z_H$ | $10^{9.32}$ | 6.54e+03 | $10^{7.20}$ | 4.70e+04 |
| 41 | ⇌ | 141 | $Z_{CH_3} + Z_{CH_2} \rightleftharpoons Z_{CH_4} + Z_{CH}$ | $10^{11.02}$ | 7.15e+03 | $10^{8.80}$ | 1.28e-04 |
| 42 | ⇌ | 142 | $Z_{CH_3} + Z_{CH} \rightleftharpoons Z_{CH_4} + Z_C$ | $10^{7.74}$ | 1.08e+00 | $10^{12.91}$ | 8.60e+04 |
| 43 | ⇌ | 143 | $Z_{CH} + Z_{CH} \rightleftharpoons Z_{CH_2} + Z_C$ | $10^{11.40}$ | 8.92e-01 | $10^{11.43}$ | 4.12e+04 |
| 44 | ⇌ | 144 | $Z_{CH_4} + Z_{CH_2} \rightleftharpoons Z_{CH_3} + Z_{CH_3}$ | $10^{12.02}$ | 9.44e+02 | $10^{11.16}$ | 5.21e+03 |
| 45 | ⇌ | 145 | $Z_{CH_2} + Z_{CH_2} \rightleftharpoons Z_{CH_3} + Z_{CH}$ | $10^{10.81}$ | 6.10e+03 | $10^{9.98}$ | 1.87e+04 |
| 46 | ⇌ | 146 | $Z_{CH_2} + Z_{CH} \rightleftharpoons Z_C + Z_{CH_3}$ | $10^{8.50}$ | 5.68e-01 | $10^{15.56}$ | 7.35e+04 |
| 47 | ⇌ | 147 | $Z_{CH_2} + Z_{CH_2} \rightleftharpoons Z_{C_2H_4} + Z$ | $10^{10.69}$ | 1.06e+00 | $10^{13.60}$ | 1.31e+05 |
| 48 | ⇌ | 148 | $Z_{CH_3} + Z_{CH_3} \rightleftharpoons Z_{C_2H_6} + Z$ | $10^{7.46}$ | 1.08e+00 | $10^{10.41}$ | 6.50e+04 |
| 49 | ⇌ | 149 | $Z_{C_2H_6} + Z_{CH_3} \rightleftharpoons Z_{C_2H_5} + Z_{CH_4}$ | $10^{12.04}$ | 1.04e+00 | $10^{9.21}$ | 1.00e+04 |
| 50 | ⇌ | 150 | $Z_{C_2H_5} + Z_{CH_3} \rightleftharpoons Z_{C_2H_4} + Z_{CH_4}$ | $10^{9.17}$ | 9.25e-01 | $10^{14.98}$ | 3.25e-04 |
| 51 | ⇌ | 151 | $Z_{CO_2} + Z_{CH_3} \rightleftharpoons Z_{CH_3O} + Z_{CO}$ | $10^{8.96}$ | 3.46e+03 | $10^{7.91}$ | 3.22e+03 |
| 52 | ⇌ | 152 | $Z_{CO_2} + Z_{CH_2} \rightleftharpoons Z_{CH_2O} + Z_{CO}$ | $10^{6.07}$ | 9.92e-01 | $10^{9.64}$ | 3.49e+04 |
| 53 | ⇌ | 153 | $Z_{CO_2} + Z_{CH} \rightleftharpoons Z_{CO} + Z_{HCO}$ | $10^{14.87}$ | 7.43e-01 | $10^{11.72}$ | 5.01e+04 |
| 54 | ⇌ | 154 | $Z_{CO_2} + Z_C \rightleftharpoons Z_{CO} + Z_{CO}$ | $10^{9.61}$ | 1.26e+00 | $10^{8.05}$ | 4.65e+04 |
| 55 | ⇌ | 155 | $Z_{CO_2} + Z_O \rightleftharpoons Z_{CO} + Z_{O_2}$ | $10^{9.93}$ | 9.15e+04 | $10^{13.43}$ | 9.81e-01 |
| 56 | ⇌ | 156 | $Z_{CO_2} + Z_H \rightleftharpoons Z_{HCOO} + Z$ | $10^{6.49}$ | 2.57e+03 | $10^{15.07}$ | 1.32e+03 |
| 57 | ⇌ | 157 | $Z_{CO_2} + Z_H \rightleftharpoons Z_{CO} + Z_{OH}$ | $10^{8.95}$ | 7.16e+03 | $10^{7.15}$ | 3.26e+03 |

| | | | | | | | |
|----|---|-----|---|--------------|----------|--------------|----------|
| 58 | ⇌ | 158 | $Z_CO_2 + Z_H \rightleftharpoons Z_HCO + Z_O$ | $10^{7.69}$ | 1.85e+04 | $10^{9.69}$ | 8.13e-01 |
| 59 | ⇌ | 159 | $Z_CO_2 + Z_OH \rightleftharpoons Z_HOO + Z_CO$ | $10^{12.26}$ | 9.47e+04 | $10^{15.81}$ | 1.08e+00 |
| 60 | ⇌ | 160 | $Z_CO + Z_H \rightleftharpoons Z_C + Z_OH$ | $10^{13.89}$ | 5.43e+04 | $10^{14.06}$ | 4.43e+03 |
| 61 | ⇌ | 161 | $Z_CO_2 + Z \rightleftharpoons Z_CO + Z_O$ | $10^{11.82}$ | 8.64e+03 | $10^{11.36}$ | 1.72e+00 |
| 62 | ⇌ | 162 | $Z_CO + Z \rightleftharpoons Z_C + Z_O$ | $10^{9.41}$ | 5.04e+04 | $10^{10.51}$ | 4.54e+03 |
| 63 | ⇌ | 163 | $Z_CH_4 + Z_O \rightleftharpoons Z_CH_3 + Z_OH$ | $10^{10.91}$ | 1.94e+04 | $10^{10.30}$ | 1.78e+03 |
| 64 | ⇌ | 164 | $Z_CH_4 + Z_O \rightleftharpoons Z_CH_3O + Z_H$ | $10^{11.14}$ | 2.35e+04 | $10^{7.77}$ | 6.61e+03 |
| 65 | ⇌ | 165 | $Z_CH_3 + Z_O \rightleftharpoons Z_CH_2 + Z_OH$ | $10^{13.36}$ | 3.26e+04 | $10^{8.99}$ | 3.56e+03 |
| 66 | ⇌ | 166 | $Z_CH_3 + Z_O \rightleftharpoons Z_CH_3O + Z$ | $10^{5.55}$ | 3.28e+03 | $10^{9.46}$ | 2.37e+04 |
| 67 | ⇌ | 167 | $Z_CH_2 + Z_O \rightleftharpoons Z_CH_2O + Z$ | $10^{12.55}$ | 1.10e+00 | $10^{10.87}$ | 4.50e+04 |
| 68 | ⇌ | 168 | $Z_CH_2 + Z_O \rightleftharpoons Z_CH + Z_OH$ | $10^{12.05}$ | 2.43e+04 | $10^{11.12}$ | 1.74e+04 |
| 69 | ⇌ | 169 | $Z_CH_2 + Z_O \rightleftharpoons Z_HCO + Z_H$ | $10^{10.65}$ | 5.55e+03 | $10^{12.40}$ | 5.47e+04 |
| 70 | ⇌ | 170 | $Z_CH + Z_O \rightleftharpoons Z_C + Z_OH$ | $10^{11.91}$ | 4.20e+03 | $10^{11.00}$ | 4.81e+04 |
| 71 | ⇌ | 171 | $Z_CH + Z_O \rightleftharpoons Z_CO + Z_H$ | $10^{12.41}$ | 9.83e-01 | $10^{14.52}$ | 6.03e+04 |
| 72 | ⇌ | 172 | $Z_CH_4 + Z_H \rightleftharpoons Z_CH_3 + Z_H_2$ | $10^{12.42}$ | 2.21e+04 | $10^{12.38}$ | 9.54e-01 |
| 73 | ⇌ | 173 | $Z_CH_3 + Z_H \rightleftharpoons Z_CH_2 + Z_H_2$ | $10^{10.70}$ | 2.99e+04 | $10^{9.38}$ | 9.78e-01 |
| 74 | ⇌ | 174 | $Z_CH_2 + Z_H \rightleftharpoons Z_CH + Z_H_2$ | $10^{11.60}$ | 2.63e+04 | $10^{11.80}$ | 1.11e+00 |
| 75 | ⇌ | 175 | $Z_CH + Z_H \rightleftharpoons Z_C + Z_H_2$ | $10^{5.48}$ | 4.80e+03 | $10^{14.57}$ | 3.13e+04 |
| 76 | ⇌ | 176 | $Z_CH_4 + Z_OH \rightleftharpoons Z_CH_3 + Z_H_2O$ | $10^{12.26}$ | 1.60e+04 | $10^{10.12}$ | 8.50e-01 |
| 77 | ⇌ | 177 | $Z_CH_3 + Z_OH \rightleftharpoons Z_CH_3O + Z_H$ | $10^{8.04}$ | 1.26e+04 | $10^{11.07}$ | 1.55e+04 |
| 78 | ⇌ | 178 | $Z_CH_3 + Z_OH \rightleftharpoons Z_CH_2 + Z_H_2O$ | $10^{10.81}$ | 2.37e+04 | $10^{11.23}$ | 1.16e+00 |
| 79 | ⇌ | 179 | $Z_CH_2 + Z_OH \rightleftharpoons Z_CH + Z_H_2O$ | $10^{6.35}$ | 1.12e+04 | $10^{11.80}$ | 9.68e-01 |
| 80 | ⇌ | 180 | $Z_H_2COH + Z \rightleftharpoons Z_CH_2 + Z_OH$ | $10^{15.04}$ | 3.11e+04 | $10^{12.04}$ | 9.86e-01 |
| 81 | ⇌ | 181 | $Z_H_2COH + Z \rightleftharpoons Z_CH + Z_H_2O$ | $10^{11.04}$ | 7.43e+04 | $10^{11.65}$ | 9.14e-01 |
| 82 | ⇌ | 182 | $Z_CH_3O + Z \rightleftharpoons Z_CH_2O + Z_H$ | $10^{10.77}$ | 1.09e+04 | $10^{8.92}$ | 4.69e+03 |
| 83 | ⇌ | 183 | $Z_CH_3O + Z_C \rightleftharpoons Z_CH_3 + Z_CO$ | $10^{7.94}$ | 3.91e+03 | $10^{6.39}$ | 3.51e+04 |
| 84 | ⇌ | 184 | $Z_CH_3O + Z_CH \rightleftharpoons Z_CH_2 + Z_CH_2O$ | $10^{10.69}$ | 1.07e+00 | $10^{11.45}$ | 2.17e+04 |
| 85 | ⇌ | 185 | $Z_CH_3O + Z_CH \rightleftharpoons Z_CH_3 + Z_HCO$ | $10^{9.57}$ | 7.34e+02 | $10^{8.09}$ | 5.48e+04 |
| 86 | ⇌ | 186 | $Z_CH_3O + Z_CH_2 \rightleftharpoons Z_CH_3 + Z_CH_2O$ | $10^{6.49}$ | 9.42e-01 | $10^{6.82}$ | 2.63e+04 |
| 87 | ⇌ | 187 | $Z_CH_3O + Z_CH_3 \rightleftharpoons Z_CH_2 + Z_CH_3OH$ | $10^{5.73}$ | 1.45e+04 | $10^{12.69}$ | 9.59e-01 |
| 88 | ⇌ | 188 | $Z_CH_3O + Z_CH_3 \rightleftharpoons Z_CH_4 + Z_CH_2O$ | $10^{6.73}$ | 9.78e-01 | $10^{13.74}$ | 2.12e+04 |
| 89 | ⇌ | 189 | $Z_CH_3O + Z_O \rightleftharpoons Z_CH_3 + Z_O_2$ | $10^{12.09}$ | 1.08e+05 | $10^{12.16}$ | 1.12e+00 |
| 90 | ⇌ | 190 | $Z_CH_3O + Z_OH \rightleftharpoons Z_CH_3OH + Z_O$ | $10^{4.92}$ | 1.37e+04 | $10^{5.93}$ | 8.71e+02 |
| 91 | ⇌ | 191 | $Z_CH_2O + Z \rightleftharpoons Z_HCO + Z_H$ | $10^{7.80}$ | 2.35e+04 | $10^{7.50}$ | 9.88e-01 |
| 92 | ⇌ | 192 | $Z_CH_2O + Z_CH_3O \rightleftharpoons Z_CH_3OH + Z_HCO$ | $10^{10.21}$ | 1.30e+04 | $10^{6.26}$ | 1.46e+02 |

| | | | | | | | |
|-----|---|-----|---|--------------|----------|--------------|----------|
| 93 | ⇌ | 193 | $Z_{CH_2O} + Z_O \rightleftharpoons Z_{OH} + Z_{HCO}$ | $10^{11.07}$ | 2.26e+04 | $10^{13.56}$ | 1.16e+00 |
| 94 | ⇌ | 194 | $Z_C + Z_{CH_2O} \rightleftharpoons Z_{CH_2} + Z_{CO}$ | $10^{12.08}$ | 7.11e+03 | $10^{7.18}$ | 1.14e+04 |
| 95 | ⇌ | 195 | $Z_{CH_3} + Z_{CH_2O} \rightleftharpoons Z_{CH_4} + Z_{HCO}$ | $10^{11.24}$ | 6.45e+01 | $10^{4.98}$ | 9.78e+03 |
| 96 | ⇌ | 196 | $Z_{CH_3OH} + Z \rightleftharpoons Z_{CH_3O} + Z_H$ | $10^{14.02}$ | 1.21e+04 | $10^{13.75}$ | 1.07e+04 |
| 97 | ⇌ | 197 | $Z_{CH_3OH} + Z_H \rightleftharpoons Z_{CH_3} + Z_{H_2O}$ | $10^{12.10}$ | 1.52e+04 | $10^{4.85}$ | 4.99e+03 |
| 98 | ⇌ | 198 | $Z_{HCOO} + Z \rightleftharpoons Z_{CO} + Z_{OH}$ | $10^{12.55}$ | 6.71e+03 | $10^{10.61}$ | 4.48e+03 |
| 99 | ⇌ | 199 | $Z_{HCOO} + Z \rightleftharpoons Z_{HCO} + Z_O$ | $10^{14.73}$ | 5.17e+04 | $10^{8.89}$ | 1.08e-00 |
| 100 | ⇌ | 200 | $Z_{HCOO} + Z_{CH} \rightleftharpoons Z_{CH_2} + Z_{CO_2}$ | $10^{13.18}$ | 1.78e+03 | $10^{11.75}$ | 3.73e+04 |
| 101 | ⇌ | 201 | $Z_{HCOO} + Z_{CH} \rightleftharpoons Z_{HCO} + Z_{HCO}$ | $10^{13.32}$ | 1.41e+00 | $10^{9.81}$ | 4.80e+02 |
| 102 | ⇌ | 202 | $Z_{HCOO} + Z_{CH_3} \rightleftharpoons Z_{HCO} + Z_{CH_3O}$ | $10^{14.51}$ | 2.77e+04 | $10^{8.93}$ | 9.52e-01 |
| 103 | ⇌ | 203 | $Z_{HCOO} + Z_{CH_3} \rightleftharpoons Z_{CH_4} + Z_{CO_2}$ | $10^{10.31}$ | 1.22e+04 | $10^{5.55}$ | 4.61e+04 |
| 104 | ⇌ | 204 | $Z_{HCOO} + Z_H \rightleftharpoons Z_{H_2} + Z_{CO_2}$ | $10^{12.44}$ | 2.50e+04 | $10^{9.46}$ | 1.03e+04 |
| 105 | ⇌ | 205 | $Z_{HCOO} + Z_O \rightleftharpoons Z_{OH} + Z_{CO_2}$ | $10^{8.31}$ | 1.03e+00 | $10^{13.23}$ | 2.47e+04 |
| 106 | ⇌ | 206 | $Z_{HCO} + Z \rightleftharpoons Z_{CO} + Z_H$ | $10^{10.81}$ | 1.21e+00 | $10^{8.31}$ | 2.37e+04 |
| 107 | ⇌ | 207 | $Z_{HCO} + Z \rightleftharpoons Z_{CH} + Z_O$ | $10^{12.00}$ | 1.25e+00 | $10^{10.09}$ | 3.42e+04 |
| 108 | ⇌ | 208 | $Z_{HCO} + Z_O \rightleftharpoons Z_{CO} + Z_{OH}$ | $10^{9.20}$ | 1.15e+00 | $10^{12.13}$ | 3.19e+04 |
| 109 | ⇌ | 209 | $Z_{HCO} + Z_{CH_3O} \rightleftharpoons Z_{CH_3OH} + Z_{CO}$ | $10^{9.81}$ | 1.13e+00 | $10^{6.02}$ | 2.87e+04 |
| 110 | ⇌ | 210 | $Z_{HCO} + Z_{CH_3} \rightleftharpoons Z_{CH_4} + Z_{CO}$ | $10^{11.38}$ | 8.39e-01 | $10^{13.64}$ | 4.29e+04 |
| 111 | ⇌ | 211 | $Z_{HCO} + Z_{CH} \rightleftharpoons Z_{CH_2} + Z_{CO}$ | $10^{8.40}$ | 1.30e+00 | $10^{11.85}$ | 4.36e+04 |
| 112 | ⇌ | 212 | $Z_{HCO} + Z_H \rightleftharpoons Z_{CO} + Z_{H_2}$ | $10^{9.44}$ | 1.00e+00 | $10^{18.56}$ | 1.63e+05 |
| 113 | ⇌ | 213 | $Z_{HCO} + Z_{CH_2} \rightleftharpoons Z_{CH_3} + Z_{CO}$ | $10^{14.65}$ | 9.83e-01 | $10^{10.33}$ | 5.55e+04 |
| 114 | ⇌ | 214 | $Z_{HCO} + Z_{CH_3O} \rightleftharpoons Z_{CH_2O} + Z_{CH_2O}$ | $10^{11.02}$ | 8.26e+02 | $10^{11.28}$ | 1.45e+04 |
| 115 | ⇌ | 215 | $Z_{OH} + Z_{OH} \rightleftharpoons Z_O + Z_{H_2O}$ | $10^{8.04}$ | 9.29e+03 | $10^{12.03}$ | 5.23e+02 |
| 116 | ⇌ | 216 | $Z_{OH} + Z_H \rightleftharpoons Z_{H_2O} + Z$ | $10^{12.83}$ | 1.43e+03 | $10^{10.68}$ | 2.19e+04 |
| 117 | ⇌ | 217 | $Z_{OH} + Z_{H_2} \rightleftharpoons Z_H + Z_{H_2O}$ | $10^{8.52}$ | 2.37e+03 | $10^{11.35}$ | 1.24e+04 |
| 118 | ⇌ | 218 | $Z_H + Z_O \rightleftharpoons Z_{OH} + Z$ | $10^{9.71}$ | 9.03e+03 | $10^{8.46}$ | 3.39e+04 |
| 119 | ⇌ | 219 | $Z_{OH} + Z_H \rightleftharpoons Z_O + Z_{H_2}$ | $10^{11.15}$ | 1.03e+04 | $10^{9.92}$ | 9.65e-01 |
| 120 | ⇌ | 220 | $Z_H + Z_H \rightleftharpoons Z_{H_2} + Z$ | $10^{12.13}$ | 1.00e+04 | $10^{7.70}$ | 2.14e+04 |
| 121 | ⇌ | 221 | $Z_{CH_3O} + Z_{CH_3OH} \rightleftharpoons Z_{DME} + Z_{OH}$ | $10^{13.37}$ | 9.54e-01 | $10^{4.65}$ | 9.80e+03 |
| 122 | ⇌ | 222 | $A_{CH_3OH} + A_{CH_3OH} \rightleftharpoons A_{DME} + A_{H_2O}$ | $10^{13.79}$ | 1.09e+03 | $10^{10.61}$ | 3.68e+03 |
| 123 | ⇌ | 223 | $A_{DME} \rightleftharpoons A_{OCH_3} + A_{CH_3}$ | $10^{12.20}$ | 2.91e+03 | $10^{11.53}$ | 3.75e+03 |
| 124 | ⇌ | 224 | $A_{CH_3OH} + A_{OCH_3} \rightleftharpoons A_{DME} + A_{OH}$ | $10^{9.33}$ | 4.09e+03 | $10^{11.66}$ | 2.93e+03 |
| 125 | ⇌ | 225 | $A_{CH_3} + A_{OH} \rightleftharpoons A_{CH_3OH} + A$ | $10^{10.25}$ | 2.97e+03 | $10^{9.79}$ | 3.68e+03 |
| 126 | ⇌ | 226 | $A_{OCH_3} + A_{OH} \rightleftharpoons A_{H_2O} + A_{OCH_2}$ | $10^{10.98}$ | 3.42e+03 | $10^{9.70}$ | 3.14e+03 |
| 127 | ⇌ | 227 | $A_{CH_3} + A_{OCH_2} \rightleftharpoons A_{C_2H_4} + A_{OH}$ | $10^{8.53}$ | 3.24e+03 | $10^{9.25}$ | 3.23e+03 |

| | | | | | | | |
|-----|---|-----|--|--------------|----------|--------------|----------|
| 128 | ⇌ | 228 | $A_CH_3OH + AO_CH_2 \rightleftharpoons A_C_2H_4 + AO_H_2O$ | $10^{12.07}$ | 3.48e+03 | $10^{12.67}$ | 2.94e+03 |
| 129 | ⇌ | 229 | $A_CH_3 + A_CH_3 \rightleftharpoons A_C_2H_6 + A$ | $10^{9.76}$ | 3.57e+03 | $10^{10.20}$ | 2.80e+03 |
| 130 | ⇌ | 230 | $A_C_2H_4 + AO_CH_2 \rightleftharpoons A_C_3H_6 + AO$ | $10^{4.68}$ | 3.61e+03 | $10^{9.79}$ | 3.43e+03 |
| 131 | ⇌ | 231 | $A_C_2H_6 + AO_CH_2 \rightleftharpoons A_C_3H_8 + AO$ | $10^{10.82}$ | 2.49e+03 | $10^{7.41}$ | 3.64e+03 |
| 132 | ⇌ | 232 | $A_C_3H_6 + AO_CH_2 \rightleftharpoons A_C_4H_8 + AO$ | $10^{14.48}$ | 3.65e+03 | $10^{10.36}$ | 3.01e+03 |
| 133 | ⇌ | 233 | $A_C_3H_8 + AO_CH_2 \rightleftharpoons A_C_4H_{10} + AO$ | $10^{4.39}$ | 3.26e+03 | $10^{12.03}$ | 2.88e+03 |
| 134 | ⇌ | 234 | $AO_H + A \rightleftharpoons A_H + AO$ | $10^{10.73}$ | 3.35e+03 | $10^{10.34}$ | 3.35e+03 |
| 135 | ⇌ | 235 | $AO_H_2O + A \rightleftharpoons A_H_2O + AO$ | $10^{10.60}$ | 3.56e+03 | $10^{9.21}$ | 2.27e+03 |
| 136 | ⇌ | 236 | $A_H + A_OH \rightleftharpoons A_H_2O + A$ | $10^{5.88}$ | 3.39e+03 | $10^{11.38}$ | 2.45e+03 |

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und mich keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Miriam Stiefel

Eggenstein-Leopoldshafen, den 10. September 2010