



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7501

**Die einstufige
Dimethylether-Synthese
aus Synthesegas
Experimentelle und
theoretische Betrachtungen
zur einstufigen DME-Synthese
mit Synthesegas aus der
Flugstrom-Druckvergasung
von Biomasse**

C. P. Renk
Institut für Technische Chemie

Oktober 2009

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7501

Die einstufige Dimethylether-Synthese aus Synthesegas

**Experimentelle und theoretische
Betrachtungen zur einstufigen DME-Synthese
mit Synthesegas aus der Flugstrom-
Druckvergasung von Biomasse**

Christian Peter Renk

Institut für Technische Chemie

von der Fakultät für Chemieingenieurwesen und
Verfahrenstechnik der Universität Fridericiana Karlsruhe (TH)
genehmigte DISSERTATION

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2009

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-075017

Die einstufige Dimethylether-Synthese aus Synthesegas

Experimentelle und theoretische Betrachtungen zur einstufigen
DME-Synthese mit Synthesegas aus der Flugstrom-
Druckvergasung von Biomasse

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik der
Universität Fridericiana Karlsruhe (TH)

vorgelegte

DISSERTATION

(Prüfungsexemplar)

von

Dipl.-Ing. Christian Peter Renk

aus Baden-Baden

Referent: Prof. Dr. Kraushaar-Czarnetzki

Korreferent: Prof. Dr. Henrich (Forschungszentrum Karlsruhe)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	- 1 -
2	Das Karlsruher Bioliq-Verfahren	- 5 -
2.1	<i>Einführung</i>	- 5 -
2.2	<i>Das Verfahrens-Prinzip</i>	- 6 -
3	Reinigung und Konditionierung des Rohsynthesegases	- 11 -
3.1	<i>Reinigung von Rohsynthesegasen aus Biomasse</i>	- 11 -
3.2	<i>Arten von Verunreinigungen am Beispiel von Weizenstroh</i>	- 13 -
3.3	<i>Der Flugstrom-Druckvergaser</i>	- 14 -
3.4	<i>Konzept einer Gasreinigung mit Konditionierung für die Integration in den Gesamtprozess</i>	- 16 -
3.5	<i>Schlussfolgerung und Ausblick</i>	- 24 -
4	Zum Stand von Wissen und Technik von DME und dessen Synthese	- 27 -
4.1	<i>Allgemeines</i>	- 27 -
4.2	<i>Reaktionsparameter und Katalysatoren</i>	- 29 -
4.3	<i>Industrielle Herstellungsprozesse von DME</i>	- 42 -
4.4	<i>Eigenschaften und Anwendungen von DME</i>	- 45 -
5	Experimentelle Vorgehensweise	- 51 -
5.1	<i>Beschreibung der Versuchsanlage</i>	- 51 -
5.2	<i>Verwendete Katalysatoren</i>	- 56 -
5.3	<i>Versuchsbedingungen und Versuchsdurchführungen</i>	- 56 -
5.4	<i>Auswertung und Modellierung</i>	- 59 -
6	Ergebnisse und Diskussion der kinetischen Messungen und Modellierung	- 65 -
6.1	<i>Dehydratisierung</i>	- 65 -
6.2	<i>Einstufige Synthese</i>	- 74 -
7	Schlussfolgerung zum einstufigen DME-Prozess und Prozessvergleich	- 103 -
7.1	<i>Ergebnisse zur einstufigen DME-Synthese</i>	- 103 -
7.2	<i>Unterschiede der einstufigen und zweistufigen DME-Synthese</i>	- 103 -
7.3	<i>Fazit</i>	- 106 -
8	Zusammenfassung	- 107 -

Literaturverzeichnis.....	- 113 -
Anhang A.	- 122 -
<i>A.1. Prozesssimulation</i>	<i>- 122 -</i>
<i>A.2. Fotografien der Anlage und des Reaktors.....</i>	<i>- 131 -</i>
<i>A.3. Partikelgrößenverteilung des SiC</i>	<i>- 133 -</i>
<i>A.4. Gasanalyse.....</i>	<i>- 133 -</i>
<i>A.5. Reaktormodell.....</i>	<i>- 135 -</i>
<i>A.6. Aktivierung des Methanolkatalysators.....</i>	<i>- 137 -</i>
<i>A.7. Abschätzung der Temperaturerhöhung und der Transporteinflüsse.....</i>	<i>- 138 -</i>
<i>A.8. Volumenänderung</i>	<i>- 146 -</i>
<i>A.9. Weitere untersuchte kinetische Ansätze der Dehydratisierungsreaktion.</i>	<i>- 147 -</i>
<i>A.10. Weitere untersuchte kinetische Ansätze der einstufigen DME-Synthese</i>	<i>- 149 -</i>
<i>A.11. Kinetische Ergebnisse des modifizierten Ansatzes D</i>	<i>- 152 -</i>
<i>A.12. Zusammenstellung der Messdaten</i>	<i>- 153 -</i>
Anhang B. Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen	- 160 -
Lebenslauf.....	- 164 -

1 Einleitung

Der stetig wachsende Bedarf an Energie, Kraftstoffen und chemischen Produkten zieht eine steigende Nachfrage an fossilen Ressourcen mit sich. Zusätzlich verstärken sich weltweit die Bemühungen, die Abhängigkeit von Rohöl und Erdgas zu verringern. Neben nachhaltigem Wirtschaften, d.h. Energie und Rohstoffe so sparsam wie möglich einzusetzen, werden im zunehmenden Maße auch erneuerbare Ressourcen genutzt. Die sinnvolle energetische Nutzung von Biomasse kann hierzu einen wertvollen Beitrag leisten. Betrachtet man das Potential der Biomasse in Deutschland, so ließe sich durch konsequente Nutzung aller biogenen Rest- und Abfallstoffe jährlich ca. 10% der Primärenergie decken [1]. Lignocellulose in Form von Stroh, Heu oder Restholz ist die mit Abstand die billigste und am häufigsten vorkommende Biomasse.

Am Forschungszentrum Karlsruhe wird ein Prozess zur Kraftstoff- und Chemikalienherstellung aus trockener Biomasse entwickelt. Der Prozess, im Folgenden "Karlsruher *Bioliq*-Verfahren" (Biomass-To-Liquids, *BtL*) oder *Bioliq*[®] genannt, läuft in zwei Stufen ab. Die trockene Lignocellulose wird in der ersten Stufe, der Schnellpyrolyse, zu Schwelteeer und Schwelwasser sowie Pyrolysekoks umgesetzt und die Produkte zu einer Suspension mit hohem Feststoffgehalt vermischt. Diese Suspension, Slurry genannt, hat eine rund zehnfach höhere Energiedichte (5-6 GWh/m³) als das Ausgangsprodukt, z.B. Getreidestroh mit 0,6 GWh/m³. Der Slurry kann daher wirtschaftlich zu einer zentralen Großanlage transportiert und in einer zweiten Stufe einem Flugstrom-Druckvergaser zugeführt werden, der ein Rohsynthesegas oberhalb des Synthesedruckes, d.h. bis zu 80 bar, erzeugt.

Vor seiner Verwendung in einer chemischen Synthese muss das Rohsynthesegas den jeweiligen Reinheitsanforderungen entsprechend von Teeren, Partikeln, Alkalisalzen, H₂S, HCl etc. gereinigt werden. Damit verhindert man eine Vergiftung der in der nachfolgenden Synthese eingesetzten Katalysatoren.

Die Gasreinigung selbst beginnt mit der Wahl des Vergasers. Der Flugstrom-Druckvergaser des Karlsruher *Bioliq*-Verfahren liefert auf Grund der hohen Temperaturen ein praktisch teerfreies Gas. Ebenso werden durch einen Kühlschirm, an welchem kondensierte Schlacke abläuft, und einer Quenche im Boden des Reaktors auch anorganische Aschebestandteile effizient entfernt. Im Anschluss reinigen verschiedene verfahrenstechnische Einheiten, wie Filter, Wäscher und Absorber das Rohsynthesegas, bis die spezifizierten Grenzwerte der Verunreinigungen für die folgende katalytische Synthese gewährleistet sind.

Die Umwandlung von Reinsynthesegasen in Kraftstoffe im großen Maßstab mit dem Fischer-Tropsch-Prozess ist Stand der Technik. Auch die Herstellung anderer und wertvollerer organischer Chemikalien aus Biomasse (Biomass-to-Chemicals, *BtC*) wird zukünftig an Bedeutung gewinnen. Ein mögliches und sinnvolles *BtC*-Verfahren ist die Synthese von Methanol oder Dimethylether (DME).

Hochreines DME findet als Basischemikalie breite Anwendung als Kühlmittel, Treibgas oder Flüssiggas mit ausgezeichneten Brenneigenschaften. Auf Grund einer Cetanzahl von 55 bis 60 lässt sich DME auch als umweltfreundlichen Ersatz für Dieselmotortreibstoff verwenden, z.B. verbrennt es sehr sauber ohne Rußbildung.

Aus diesen Gründen gewinnt es weltweit immer mehr an Bedeutung. Im Jahre 2004 lag die Weltjahresproduktion noch bei rund 0,15 Mio. t; bis 2010 sollen die im Bau befindlichen Anlagen ca. 4,5 Mio. t/a produzieren.

Die katalytische Umwandlung von Synthesegas zu DME verläuft in zwei Schritten: Zuerst wird Methanol erzeugt, das in einem zweiten Schritt zu DME und H₂O dehydratisiert wird.

Zwei Verfahrensmöglichkeiten existieren für die DME Synthese. Ein zweistufiges Verfahren, bei dem zuerst die Methanolsynthese und dann die Dehydratisierung zu DME nacheinander in getrennten Reaktoren stattfinden (z.B. Lurgi [2]). Bei der einstufigen DME-Synthese, in welcher aus Synthesegas direkt in einer Reaktion DME hergestellt wird, laufen Methanolsynthese und Dehydratisierung nebeneinander ab. Diese letztere Variante verspricht durch die Einsparung eines Reaktors ökonomischer zu sein. Gleichzeitig ermöglicht die Synergie der Reaktionen einen höheren CO-Umsatz, da das gebildete Methanol durch die Dehydratisierung permanent aus dem Gleichgewicht entfernt wird und thermodynamisch bei einem Katalysatordurchgang eine beträchtlich höhere Ausbeute erreicht werden kann. Somit umgeht man eine Umsatz-Limitierung durch das Gleichgewicht der Methanolsynthese. Darüber hinaus verspricht man sich vor allem bei CO-reichem Synthesegas, wie es bei der Biomassevergasung vorliegt (H₂:CO=1:1-1:1,5) einen Vorteil. Wird zusätzlich bei der einstufigen Synthese die Wassergas-Shift (WGS) Reaktion katalysiert, setzt sich weiteres CO mit H₂O zu H₂ und CO₂ um. Somit kann ein WGS-Reaktor eingespart werden. Industriell gibt es derzeit nur eine größere, einstufig betriebene Anlage in Japan [3].

Bei der einstufigen Synthese sind zwei Reaktortypen möglich: der Festbett- und der Slurry-Reaktor. Beim dreiphasigen Slurry-Reaktor wird der Katalysator in einem inerten Öl suspendiert und das Synthesegas als Blasensäule durchgeleitet. Vorteilhaft hierbei sind einfache Temperaturkontrollen und hoher Umsatz durch die optimale Vermischung der Gase. In dieser Arbeit wurde für die Untersuchung der einstufigen DME-Synthese auf Grund besserer Handhabung und Bilanzierung ein Festbettreaktor gewählt.

Für die einstufige Prozessvariante werden als Katalysator so genannte bifunktionale Mischkatalysatoren eingesetzt. Hierzu vermischt man die Splitfraktionen der beiden Katalysatoren für die zweistufige Synthese. Als Niedertemperaturkatalysator für die Methanolsynthese wird meist ein Kupferkatalysator mit ZnO als Stabilisator und Al₂O₃ als Träger verwendet (Cu/ZnO/Al₂O₃). Zur Dehydratisierung von Methanol werden in der Industrie Aluminiumoxid (γ -Al₂O₃) oder Aluminiumsilikate (Zeolithe, z.B. H-ZSM-5) eingesetzt. Mit einem γ -Al₂O₃ als Katalysator ist die Selektivität zu DME höher, denn im Gegensatz zu Zeolithe wird nicht

die Bildung von Kohlenwasserstoffen gefördert. Allerdings hat H_2O einen inhibierenden Effekt auf die Aktivität des $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ziel der vorliegenden Arbeit sind experimentelle Untersuchungen und die mathematische Beschreibung der einstufigen DME-Synthese aus Synthesegas. Als Katalysator wird ein Gemisch aus kommerziellem $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ verwendet. Im Mittelpunkt stehen grundlegende Untersuchungen zur Reaktionskinetik bei verschiedenen Reaktionsbedingungen. Die DME-Synthese soll mit Hilfe eines einfachen Reaktionsnetzes und einfachen kinetischen Ansätzen qualitativ und quantitativ beschrieben werden. Dabei werden die Einflüsse der Temperatur, des Druckes, der Verweilzeit und der Synthesegaszusammensetzung betrachtet. Ebenso wird die Katalysatorzusammensetzung variiert.

Ferner werden Messungen zur Dehydratisierung von Methanol bei verschiedenen Betriebsbedingungen durchgeführt. Auch für diese einzelne Reaktion soll eine möglichst einfache Formalkinetik erstellt werden. Ziel war, einen aus der Literatur bekannten Geschwindigkeitsansatz zu überprüfen und gegebenenfalls zu vereinfachen.

Mit den Messergebnissen wird die einstufige Verfahrensvariante bewertend diskutiert und mit dem zweistufigen Prozess verglichen. Ergänzend zu den formalkinetischen Beschreibungen wird vorab eine methodische Entwicklung einer optimierten Gasreinigung skizziert. Diese wird in dieser Betrachtung an das Karlsruher *Bioliq*-Verfahren eingepasst und durch eine einstufige DME-Synthese ergänzt.

2 Das Karlsruher Bioliq-Verfahren

2.1 Einführung

In der Europäischen Union (*EU*) wurden 2003 rund 4% des Primärenergiebedarfs durch Biomasse gedeckt. Ziel ist es, den Biomasseanteil im Energiemix bis zum Jahre 2010 auf 8% zu erhöhen. Betrachtet man die Biokraftstoffe, so soll in der *EU* eine Steigerung von 2% auf 5,75% im Zeitraum 2005 bis 2010 erfolgen [4].

In Deutschland ist beabsichtigt den Biomasseanteil an der Primärenergie von 3% (2003) bis 2010 zu verdoppeln [5]. Bei den Kraftstoffen sollen 6,75% bis 2010 erreicht werden. Durch vollständige Nutzung aller biogenen Rest- und Abfallstoff könnte man in Deutschland 10% der Primärenergie decken [1], die prozentuale Verteilung der potenziell nutzbaren Biomasse, rund 70 Mio. t/a, ist in Abb. 2-1 [6] aufgeführt. Hierbei stellt Überschussstroh mit etwa 22,6% den größten Anteil. Dies entspricht ca. 20 Mio. Tonnen luftgetrocknetem Stroh pro Jahr mit 15 Gew.-% H_2O und einem unteren Heizwert von $H_u=4$ kWh/kg. Allein mit diesem Potenzial ließen sich ca. 2% des deutschen Primärenergieverbrauchs ökologisch ersetzen.

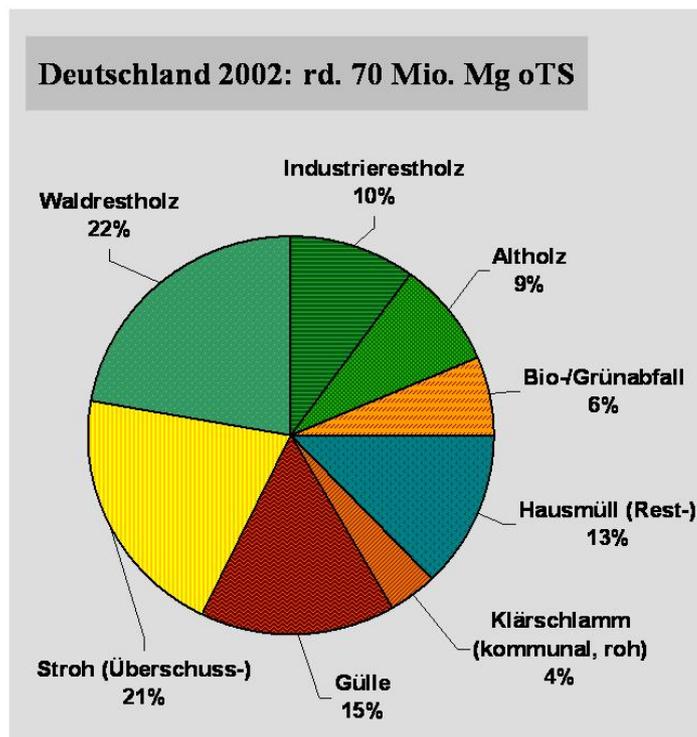


Abb. 2-1: Prozentuale Verteilung der potenziell nutzbaren Biomassereste bzw. -abfälle (Gesamt ca. 70 Mio. t/a) in Deutschland 2002 [6] (*OTS*-organische Trockensubstanz)

Nicht-holzartige, jedoch schnell wachsende und aschereiche Biomasse, beispielsweise Getreidestroh oder Heu, im Folgenden unter dem Begriff "Stroh" zusammengefasst, hat den Vorteil,

dass ihre Verwendung CO₂-neutral und als Biomasse eine erneuerbare Kohlenstoffquelle ist. Ihre Nutzung kann zudem die Abhängigkeit von Rohöl mindern.

Im Gegensatz zu Holz enthält Stroh allerdings verhältnismäßig hohe Ascheanteile von 5-10%, Reisstroh sogar 15-20%, was zur Verschlackung in den Anlagen führen kann. Zusätzlich wirken Chlor- und Schwefelgehalte später als HCl und H₂S korrosiv. Stroh besitzt darüber hinaus eine geringe Energiedichte, in Quaderballenform (ca. 150 kg/m³) etwa 0,6 GWh/m³. Der Betrieb einer technischen Großanlage für die Produktion von über 1 Mio. t/a Biosynfuel wird auf Grund der hohen Transportkosten von etwa 7 Mio. t/a unwirtschaftlich, da für die Bedarfsdeckung eine Fläche von ca. 120000 km² nötig wäre, was einem mittleren Transportweg um 200+ km entspricht. Technologien, die diese Probleme beherrschen, sind noch nicht gut entwickelt. Das Karlsruher *Bioliq*-Verfahren nimmt sich dieser Herausforderung an.

2.2 Das Verfahrens-Prinzip

Das Karlsruher *Bioliq*-Verfahren ist ein mehrstufiger Prozess. In der ersten Stufe wird Restbiomasse aus der Land- und Forstwirtschaft, wie Stroh oder auch Schlagabraum aus der Stammholzernte, aus ca. 30 km Umkreis zu lokalen Anlagen transportiert und dort durch eine Schnellpyrolyse verflüssigt. Dabei entstehen Schwelteeer und Schwelwasser sowie Pyrolysekoks, die zu einem so genannten Slurry gemischt werden. Dieser besitzt im Vergleich zu Stroh eine rund zehnmal höhere Energiedichte. Der Slurry oder eine pastöse Vorstufe wird zu einer zentralen Großanlage transportiert und in einem Flugstrom-Druckvergaser bei hohem Druck und über 1000°C umgesetzt. Das Rohsynthesegas kann nach einer Reinigung und eventuellen Einstellung eines gewünschten H₂:CO-Verhältnisses für eine Vielzahl chemischer Synthesen genutzt werden, wie beispielsweise Fischer-Tropsch-Kohlenwasserstoffe, Methanol/DME, Methan oder Wasserstoff.

1. Schritt: Die Schnellpyrolyse

In Abb. 2-2 ist ein vereinfachtes Schema der Schnellpyrolyse dargestellt.

Das getrocknete Stroh wird zuerst in einem Häcksler zerkleinert. Nachfolgend wird in einer Hammermühle, hier nicht dargestellt, unter Zerquetschen der Strohalmknoten die Partikelgröße weiter verringert und anschließend einem Doppelschneckenreaktor zugeführt. Dort wird das Feinhäcksel mit einem Überschuss an körnigem, heißem Wärmeträger vermischt. Als Wärmeträger werden Sand, Siliciumcarbid (SiC), kleine Stahlkugeln und Stahlschrot derzeit auf ihre Anwendbarkeit untersucht. Dabei wird das Stroh bei Reaktortemperaturen um 500°C und annähernd atmosphärischem Druck thermisch zersetzt. Die Verweilzeit der gas- und dampfförmigen Pyrolyseprodukte im Reaktor beträgt wenige Sekunden. Dadurch erhält man eine gute Kondensatausbeute, da Folgereaktionen der Kondensatzersetzung größtenteils

unterbunden werden. Die gebildeten Pyrolyseprodukte bestehen aus Schwelteer und Schwelwasser (Pyrolyseöl), sowie Pyrolysekoks. Der pulverförmige Koks, der ungefähr 25 Gew.-% ausmacht, wird mit einem Heißzyklon abgeschieden. In neueren Versuchen wird der Koks zusammen mit den höher siedenden Teerdämpfen auskondensiert, um mit dem steifen, eventuell erstarrenden Teer das Koksporensystem auszustopfen. In der zweiten Kondensationsstufe werden dann die Leichtsieder zusammen mit Wasser auskondensiert. Die Pyrolysekondensate machen rund 50 Gew.-% der Pyrolyseprodukte aus. Die nichtkondensierbaren Pyrolysegase bestehen hauptsächlich aus CO und CO₂ mit kleineren Anteilen Methan, Kohlenwasserstoffen und H₂. Diese sollen dazu genutzt werden den Wärmeträger vorzuheizen.

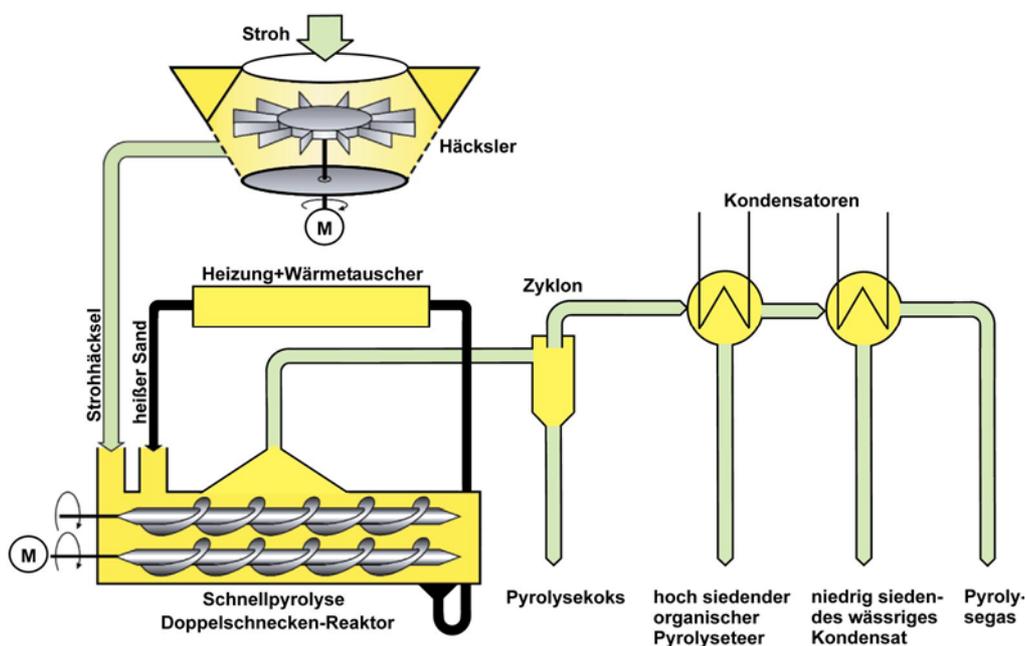


Abb. 2-2: Vereinfachtes Verfahrensschema der Schnellpyrolyse mit einem Doppelschnecken-Mischreaktor

Die Pyrolysekondensate bzw. das Pyrolyseöl und das Pyrolysekokspulver werden zu einem flüssigen Slurry oder einer Paste gemischt. Besaß das Stroh zu Beginn noch eine Energiedichte von 0,6 GWh/m³ steigt diese auf 5-6 GWh/m³ und kann somit per Bahn wirtschaftlich zu einer großen zentralen Vergasungsanlage transportiert werden. Diese Großanlagen sind rentabler als viele Kleinanlagen: eine zehnfach größere Anlage reduziert die spezifischen Investitionskosten auf etwa die Hälfte.

2. Schritt: Die Flugstrom-Druckvergasung

Die Umsetzung von Slurry zu Synthesegas in einem Flugstrom-Druckvergaser soll bei Temperaturen von 1200°C und Drücken zwischen 50 bar und 80 bar erfolgen, d.h. oberhalb Drucks der anschließenden Synthese. Hierzu wurden Versuchskampagnen mit einem entsprechenden 3-5 MW Pilotvergaser der „Siemens Fuel Gasification Technology“ (SFGT) gemacht. Das Konstruktionsprinzip dieses so genannten *GSP*-Vergasers (Gaskombinat Schwarze Pumpe) zeigt Abb. 2-3:

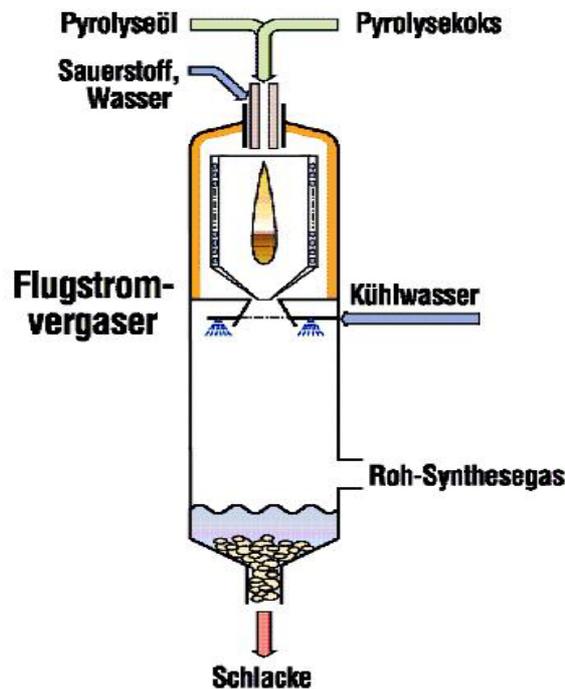


Abb. 2-3: Schema des Flugstromvergasers der *SFGT*

Der vorgeheizte Slurry wird in den Druckvergaser gefördert und dort mit einer unterstöchiometrischen Menge O_2 , ca. 1/3 der zur Verbrennung nötigen Menge an Sauerstoff, zerstäubt. Durch die unterstöchiometrische Verbrennung erhöht sich die Temperatur der Vergaserflamme auf über 1200°C und es entsteht ein Rohsynthesegas. Das Synthesegas ist auf Grund dieser hohen Temperaturen nahezu teer- und CH_4 -frei. Die Verweilzeit beträgt nur wenige Sekunden und es wird ein Kohlenstoffumsatz über 99% erzielt. Die Asche schlägt sich an den gekühlten Vergaserwänden nieder, schmilzt und läuft bei hohen Temperaturen im Reaktor als flüssige viskose Schlacke am Kühlschild ab. Zum Abkühlen tropft diese Schlacke in ein Wasserbad. Das Rohsynthesegas durchläuft eine Vollquenne mit Wasser und eine Gasreinigung, was zu einem reinen Synthesegas führt, das zu ca. 30 Vol.-% aus H_2 und zu ca. 50+ Vol.-% aus CO besteht. Die restlichen Bestandteile um 10 Vol.-% sind CO_2 aus der Verbrennung von Slurry und etwas Stickstoff. Dieser entsteht bei der Vergasung aus Brennstoff-Stickstoff und wird außerdem als Spülgas für nicht in Betrieb befindliche Leitungen verwendet.

Unter dem Namen „*Bioliq*[®]“ soll von der Schnellpyrolyse über die Slurry-Vergasung bis zur Synthese auf dem Gelände des Forschungszentrums Karlsruhe eine komplette Pilotlinie zur Erzeugung von Synthesekraftstoffen geplant, gebaut und betrieben werden. Die Anlage ist für einen Durchsatz von 500 kg/h trockenem Stroh konzipiert. Als erstes ging 2007 die Pyrolyse-Stufe in den Testbetrieb [7], die weiteren Anlagestufen sind im Planungsstadium.

3 Reinigung und Konditionierung des Rohsynthesegases

Die Vergasung stellt eine besonders flexible Möglichkeit dar, um Biomasse sowohl energetisch als auch stofflich zu nutzen. Hierbei wird Biomasse durch partielle Oxidation bei hohen Temperaturen über 1000°C zu einem Rohsynthesegas mit den Hauptbestandteilen H_2 , CO , CO_2 und H_2O umgesetzt. Je nach Prozessführung, Vergasertyp und Einsatzstoff (unterschiedliche Biomassen) enthält das Gas Nebenbestandteile wie Kohlenwasserstoffe, Teere und weitere Spurenstoffe, die zwar nur in kleinen Konzentrationen vorliegen, aber nachgeschaltete Prozesse vor allem durch Katalysator-Vergiftung stören können. Die Gasreinigung senkt die Anteile von störenden Teere und Spurenstoffen möglichst bis zu den durch die Synthese bestimmten Grenzwerten.

3.1 Reinigung von Rohsynthesegasen aus Biomasse

Da Synthesegas-Katalysatoren sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen bis in den ppm-Bereich sind, bedarf es hochreiner Eduktgase. Rohsynthesegase aus der Biomassevergasung enthalten eine Vielzahl von Katalysatorgiften: Schwefel als H_2S , COS , organischer Schwefel R-S, Chlor als HCl , Stickstoff als NH_3 , HCN und $HCNO$, Phosphorverbindungen, Alkalimetalle als K , Na , und Aromaten wie Benzol, sowie Teere, Stäube und Feinpartikel. Außerdem können Rohsynthesegas-Bestandteile wie z.B. CO_2 entstehen, die die Katalysatoren zwar nicht zerstören, aber die Synthese hemmen. Es gilt zu erwähnen, dass es bisher grundsätzlich an Erfahrung mit chemischen Synthesen, die mit Biosynthesegas durchgeführt wurden, mangelt [8].

Tab. 3-1 zeigt typische Verunreinigungsgrade eines Rohsynthesegases, welche den Reinheitsansprüchen verschiedener Gasnutzungen gegenübergestellt werden. Die Angaben zu den Verunreinigungen im Rohsynthesegas sind für den schlechtesten Fall dargestellt. Angaben über den Vergasertyp sind hier nicht gemacht.

Wie zu sehen sind Motoren und Turbinen deutlich unempfindlicher gegenüber den Eduktgasen als katalysierte Synthesen. Dies erklärt die Notwendigkeit von sinnvollen und ausgereiften Gasreinigungseinheiten.

Betrachtet man die einstufige DME-Synthese, so haben sich bei der Methanolsynthese die $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysatoren als sehr empfindlich erwiesen. Der ebenfalls verwendete $\gamma-Al_2O_3$ -Katalysator ist im Gegensatz zu den Methanolkatalysatoren vergleichsweise unempfindlich (Vgl. Kap. 4.2.2).

Schwefel zählt für Kupferkatalysatoren zu den stärksten Katalysatorgiften. Es reagiert mit den aktiven Kupferzentren des $Cu/ZnO/Al_2O_3$ -Katalysators und senkt so die Aktivität. Da Schwefel in Biomasse in geringeren Konzentrationen als in Synthesegas aus Kohle oder Erdöl vor-

liegt, ist seine Entfernung als H₂S, COS, CS₂ und organischem Schwefel aus dem Rohsynthesegas einfacher.

Interessant ist die positive Auswirkung von ZnO, das die Vergiftung der Kupferkatalysatoren durch Schwefel effektiv mindert. Es entzieht dem Synthesegasstrom den Schwefel, in dem es ZnS und ZnSO₄ bildet und somit die aktiven Kupferzentren des Katalysators freihält. Kommerzielle Methanolkatalysatoren können z.B. 0,4 Gew.-% Schwefel adsorbieren und eine Aktivität bis 70% aufrechterhalten. In diesem Zusammenhang ebenso zu erwähnen sind Untersuchungen, die nachweisen konnten, dass COS in Gasphasenreaktionen nicht als Katalysatorgift wirkt [9, 10, 11].

Tab. 3-1: Typische Rohsynthesegas-Verunreinigungen für Biosynthesegas sowie die Reinheitsansprüche verschiedener Anwendungen [8, 12, 13]

Störstoffe		Rohsynthesegas	Gas-motor	Gas-turbine	Fischer-Tropsch	MeOH-Synthese	Brennstoff-zelle
Partikel	$\frac{\text{mg}}{\text{m}_N^3}$	bis 10 ⁵	< 50	< 1	„0“	< 0,2	< 10
Teere	$\frac{\text{mg}}{\text{m}_N^3}$	bis 2*10 ⁵	< 100	< 5	< Tau-punkt	< 1	< 0,1
Na + K	$\frac{\text{mg}}{\text{m}_N^3}$	bis 1,7	-	< 0,2	< 0,003	< 0,2	< 0,1
NH ₃ + HCN	$\frac{\text{mg}}{\text{m}_N^3}$	bis 1600	< 55	-	< 0,76	< 0,1	< 7600
H ₂ S + COS + CS ₂	$\frac{\text{mg}}{\text{m}_N^3}$	bis 170	< 1150	< 1,5	< 1,5	< 0,1	< 0,1
Halogene	$\frac{\text{mg}}{\text{m}_N^3}$	bis 480	„0“	< 0,81	< 0,016	< 0,1	< 0,1

Noch gravierender als Schwefel wirken sich Chloranteile im Synthesegas aus. Adsorbiertes Chlor blockiert und/oder modifiziert die aktiven Zentren. Es bildet mit Kupfer flüchtiges CuCl₂, welches vermutlich durch seinen niedrigen Schmelzpunkt und seine hohe Oberflächenmobilität die Sinterung des Katalysators fördert. Spuren von Chlor im Synthesegas bilden außerdem Zn-Chloride und nehmen so dem Katalysator die oben erwähnte Selbstreinigungsfunktion bezüglich des Schwefels [9, 10, 11].

Auch Alkalimetalle reduzieren die Aktivität des Katalysators. Gleichzeitig steigt mit den Anteilen von Alkalien die Selektivität zu höheren Alkoholen [9, 11].

Teere blockieren die aktiven Zentren der Katalysatoren und können auch zu Verstopfungen in Rohrleitungen führen. Um die Bildung von Teeren und gleichzeitig auch von Methan von vorneherein zu unterdrücken, wurde für das Karlsruher *Bioliq*-Verfahren (Vgl. Kap.2) ein Flugstrom-Druckvergaser mit hohen Betriebstemperaturen über 1000°C gewählt. Dies wird in Kap. 3.3 näher diskutiert.

Das CO₂ wirkt nicht als Katalysatorgift, hemmt allerdings in größeren Mengen die Synthese. Hansen [10] berichtet, dass hohe Anteile an CO₂ zur Alterung des Katalysators beitragen. Er vermutet, dass die stabilisierende Wirkung des Methanolkatalysatorträgers Al₂O₃ dadurch beeinträchtigt wird. Des Weiteren ist es möglich, dass CO₂ die Gleichgewichtslage der WGS-Reaktion (4.4) beeinflusst und das mehr gebildete H₂O die Aktivität reduziert.

3.2 Arten von Verunreinigungen am Beispiel von Weizenstroh

In Synthesegasen aus Biomasse sind in der Regel deutlich mehr Katalysatorgifte enthalten als in Synthesegas aus Erdgas. Als Beispiele verschiedener Biomassen werden in Tab. 3-2 die Elementarzusammensetzungen von Weizenstroh und weiteren naturbelassenen Biomasse-Festbrennstoffen aufgeführt.

Tab. 3-2: Gehalt an Hauptelementen in verschiedenen Biomassen [14]

	C	H	O	N	S	Cl	Asche
	Gew.-% in der Trockenmasse						
Weizenstroh	45,6	5,8	42,3	0,5	0,080	0,200	5,5
Roggenstroh	46,6	6,0	42,1	0,6	0,085	0,400	4,3
Heu	45,5	6,1	41,5	1,1	0,160	0,310	5,3
Buchenholz (mit Rinde)	47,9	6,2	45,2	0,2	0,015	0,006	0,5

Der Stickstoffanteil ist zwar gering, größere Anteile werden aber zu Ammoniak oder Blausäure umgewandelt, die als Katalysatorgift wirken. Auch kleine Anteile an Schwefel und Chlor sind zu beachten. Der Aschegehalt von 5-10 Gew.-% ist im Fall von Weizenstroh sehr hoch und kann in der Anlage zu Korrosionsschäden führen. Kommt die Asche mit Feuchtigkeit in Kontakt, können Gewebefilter verkleben, außerdem wirken sie als Katalysatorgifte. Der größ-

te Anteil der Asche ist Si_2O mit ungefähr 50 Gew.-%. Die weiteren Komponenten in Weizenstrohasche sind K_2O , CaO , SO_3 , Cl , P_2O_5 , CO_2 , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O und TiO_2 [15].

Nach den am Beispiel des Weizenstrohs vorgestellten möglichen Verunreinigungen kann nun der weitere Weg der Biomasse betrachtet werden (Vgl. Kapitel 2). Bei der ersten Stufe des Karlsruher *Bioliq*-Verfahrens, der Schnellpyrolyse, werden, abgesehen von kleinen Mengen an CO_2 und niedrigen Kohlenwasserstoffen, kaum Verunreinigungen entfernt. Hiernach folgt der Flugstrom-Druckvergaser, der im Folgenden beschrieben wird.

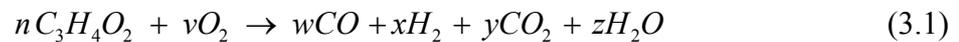
3.3 Der Flugstrom-Druckvergaser

Durch entsprechend hohe Drücke und Temperaturen in der Vergasung können Störstoffe im Rohsynthesegas, wie Teere, CH_4 oder Ascheauszug, vermieden werden. Nachteilig für diese Ziele sind im Gleich- oder Gegenstrom betriebenen Festbettreaktoren, da auf Grund der geringeren Betriebstemperatur große Teermengen freigesetzt werden. Gegenstromvergaser sind noch etwa zwei Größenordnungen schlechter als Gleichstromvergaser, weil das Rohsynthesegas große Mengen unzersetzbarer Pyrolysegase enthält. Bei der Wirbelschichtvergasung hingegen sind geringere Teergehalte und hohe Staubgehalte typisch. Ein speziell konzipierter Flugstrom-Druckvergaser ist der bereits erwähnte *GSP*-Flugstrom-Druckvergaser mit Kühlschild. Er liefert auf Grund der hohen Betriebstemperaturen von 1000°C bis zu 1600°C ein praktisch teer- und methanfreies Synthesegas. Der Flugstrom-Druckvergaser wird in der Literatur als Vergasertyp bezeichnet, der die erforderliche Reinheit bezüglich Teer und Methan für eine Synthese erreichen kann [8]. Zusätzlich lässt sich der Vergaser bei hohen Drücken bis 100 bar betreiben, wodurch die Vergasungsrate steigt, da die Sauerstoffkonzentration höher wird. Dieser Druck wird auch für die anschließende Synthese genutzt.

Flugstrom-Druckvergaser sind als „Allesfresser“ bekannt und für ein breites Spektrum verschiedenster Brennstoffe - Biomasse und Fossile - geeignet. Alle pump- und zerstäubbaren sowie staubförmigen Einsatzstoffe, die einen Heizwert $> 10 \text{ MJ/kg}$ besitzen, lassen sich darin sicher vergasen. Ein weiteres vorteilhaftes Charakteristikum des *GSP*-Flugstromvergasers ist der wassergekühlte innere Strahlungsschild (Vgl. Abb. 2-3), der speziell für die stark asche- und salzhaltige mitteldeutsche Salzbraunkohle entwickelt wurde. Die zylindrische Reaktionskammer hat eine mit ca. 250°C heißem Druckwasser gekühlte, gasdichte Membranwand. Die gestiftete und mit SiC -Stampfmasse belegte innere Oberfläche wird durch eine ca. 1 cm dicke viskose langsam ablaufende Schlackeschicht vor Korrosion und Erosion geschützt. Durch die hohe Betriebstemperatur wird vor allem sichergestellt, dass die Asche schmilzt und als geschmolzene Schlacke ablaufen kann. Aus dem Vergaserkühlschild tritt heißes Rohsynthesegas und flüssige Schlacke durch eine zentrale Öffnung in den darunter liegenden Quenchraum ein. Dort wird die Schlacke durch Wassereinspritzung mit einer Vollquenche auf etwa 160°C abgekühlt. Die Schlacke erstarrt im Quenchwassersumpf zu einem Granulat, das periodisch ausgeschleust wird. Mit der Vollquenche ist ein hoher Energieverlust verbunden, der durch

weitere Entwicklungsarbeiten deutlich reduziert werden soll [1]. Bei höheren Betriebsdrücken wird allerdings der Exergieverlust deutlich geringer.

Um abzuschätzen, welche Zusammensetzung ein Rohsynthesegas aus dem Flugstrom-Druckvergaser hat, wird das Gleichgewicht der homogenen WGS-Reaktion bei Vergasertemperaturen angenommen, d.h. die WGS-Komponenten H₂, CO, CO₂ und H₂O liegen in Gleichgewichtskonzentrationen vor. Für die trockenen Lignocellulose wird die stark vereinfachte Summenformel C₃H₄O₂ zugrunde gelegt. Dies entspricht einer Zusammensetzung mit 50 Gew.-% Kohlenstoff und 50 Gew.-% Formal-H₂O. Für die Simulation mit AspenTech^{®1} wurde angenommen, dass bei der Vergasungstemperatur die WGS-Komponenten H₂, CO, CO₂ und H₂O in Gleichgewichtskonzentrationen entstehen. Als weitere Randbedingung wurden Spurenstoffe vernachlässigt, die Umsetzungsgleichung lautet somit allgemein:



Der als adiabat betrachtete Vergaser soll in der Simulation verschiedene Temperaturen bei einem Druck von 80 bar erzielen. Diese Temperaturen wurden durch entsprechende Sauerstoffzugabe für die Umsetzung eingestellt. Die Zusammensetzung der Komponenten ergab sich aus der Gleichgewichts-WGS-Reaktion mit AspenTech[®] (Vgl. Tab. 3-3).

Tab. 3-3: Ergebnisse der Zusammensetzung des Rohsynthesegases aus vereinfachter Biomasse C₃H₄O₂ bei der Simulation von verschiedenen Vergasertemperaturen ohne Asche

Mol C ₃ H ₄ O ₂	Mol O ₂	T / °C	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄
1	0,750	1000	23,4%	52,0%	9,4%	8,6%	6,7%
1	0,885	1100	27,5%	52,5%	8,0%	10,1%	2,0%
1	0,960	1200	28,1%	52,8%	7,6%	11,5%	-
1	1,011	1300	27,0%	52,5%	7,7%	12,9%	-
1	1,055	1400	25,6%	52,2%	7,9%	14,4%	-
1	1,095	1500	24,3%	51,9%	8,1%	15,7%	-

¹ Aspen Technology, Inc. (kurz AspenTech[®]), Prozesssimulationssoftware, die zur Modellierung, Simulation und Optimierung chemischer Verfahren und Anlagen dient.

Wie zu erkennen ist, entstehen bei Temperaturen unter 1200°C kleinere Mengen an Methan. Da dies vermieden werden soll, sind höhere Vergasungstemperaturen notwendig. Um 1200°C zu erreichen, ergab sich für ein formales Mol Lignocellulose $C_3H_4O_2$ rund 0,96 Mol O_2 , was ca. 1/3 der zur Verbrennung nötigen O_2 -Menge entspricht. Eine weitere Erhöhung der Temperatur wurde mit im Vergleich zur Biomasse höheren Molanteilen O_2 erzielt. Der H_2 -Anteil erreichte bei 1200°C ein Maximum mit 28,1%, während die Konzentrationen des CO annähernd konstant bei gemittelten 52,3% lagen. Für den CO_2 -Anteil errechnete man ein Minimum bei 1200°C, das H_2O stieg konstant mit dem Anstieg der Temperatur.

3.4 Konzept einer Gasreinigung mit Konditionierung für die Integration in den Gesamtprozess

Das Bindeglied zwischen der Biomassevergasung also der Gaserzeugung und der Gasnutzung ist die Gasreinigung. Idealerweise sollten Vergaser, Gasreinigung mit Gaskonditionierung und die Synthese als ganzheitliches System betrachtet werden.

3.4.1 Industrielle Reinigung und Konditionierung des Rohsynthesegases nach einer Flugstrom-Druckvergasung

In diesem Abschnitt wird auf ein Beispiel einer Rohsynthesegasreinigung nach einer Flugstrom-Druckvergasung eingegangen, nicht auf den Gesamtprozess. Hierfür dient die Reinigung von nahezu teerfreiem Rohsynthesegas aus Biomasse aus dem Verfahren der Choren Industries GmbH (Vgl. Abb. 3-1) [16, 17].

Das Rohsynthesegas wird nach der Vergasung bei etwa 350°C durch Gewebefilter geleitet. In diesen Filtern werden die aus Asche und nicht umgesetztem Kokspulver bestehenden Stäube ausgefiltert. Das teilgereinigte Rohsynthesegas wird anschließend in einer zweistufigen Wäschereinheit weiter gereinigt. Die erste Stufe ist eine Wasserwäsche am Wassertaupunkt von für den verwendeten Betriebsdruck. Dabei werden HCl , NH_3 , Hg und Reststäube entfernt. Durch Zusatz von $Fe(OH)_2$ zum Waschwasser wird H_2S in der Form von FeS gebunden und im Wasser ausgefällt. In der zweiten Wasserwäsche werden weitere Reststäube und eventuell eingesetzte Zusätze zur Waschlösung ausgewaschen. Als Waschzusatz ist $NaOH$ möglich, das zur pH-Wert Regelung eingesetzt wird.

Für eine Fischer-Tropsch-Synthese zur Herstellung von paraffinischen Produkten als Option im Anschluss an die Synthesegaserzeugung aus Biomasse ist ein Verhältnis von $H_2:CO=2,05-2,1:1$ notwendig. Im Rohsynthesegas nach einer Flugstrom-Druckvergasung von Biomasse beträgt das $H_2:CO$ -Verhältnis aber nur 1:1 bis 1:2. Aus diesem Grund setzt man hier CO mit H_2O in einem Teilstrom des Gases in einem separaten Reaktor mit der WGS-Reaktion zu H_2 und CO_2 um. Dieser Teilstrom ist in Abb. 3-1 nicht dargestellt.

Carbo-V® - Biomassekraftwerk

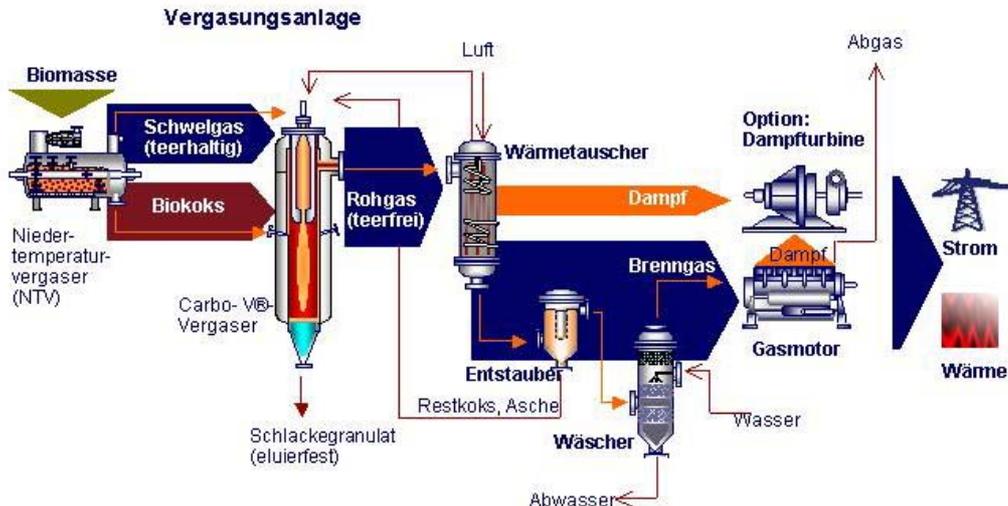


Abb. 3-1: Choren Prozess mit Vergasung und Gasreinigung

Abschließend finden eine CO_2 -Wäsche und eine Fein-Reinigung statt. Um dem Synthesegasstrom das CO_2 zu entziehen, wird hier eine physikalische Adsorption an einem Lösungsmittel, in diesem Fall eine Selexolwäsche, eingesetzt. Diese physikalische Wäsche arbeitet bei Temperaturen von -10°C bis 40°C mit Polyethylenglykol-dimethylether als Waschmittel. Der Prozessdruck hierfür liegt zwischen 20 und 70 bar.

Die Fein-Reinigung mittels Adsorptionskatalysatoren, auch „Polizeiﬁlter“ genannt, entfernt restliche Spuren von Chlor und Schwefel aus dem Gas. Dabei sind Temperaturen zwischen 400°C und 500°C nötig. Im Anschluss wird das Reingas in die Synthese eingebracht.

Bei diesem beschriebenen Reinigungsverfahren ist aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten vorteilhaft, dass die Reinigungskomponenten größtenteils bekannte und verfügbare Technologien sind und ihre Prozesstauglichkeit bereits bewiesen haben. Ebenso ist die Beladung des Rohsynthesegasstromes mit Wasser aus den beiden Wasserwäschen positiv zu bewerten, da kein zusätzlicher H_2O -Dampf für die WGS-Reaktion zugeführt werden muss.

Nachteilig sind die anfallenden Mengen an kontaminierten Waschﬂüssigkeiten, sowie Energieverluste beim Wärmehaushalt zu bewerten. Außerdem bedarf der Selexol-Prozess weiterer Optimierung.

3.4.2 Reinigungs- und Konditionierungsschema für das Karlsruher Bioliq-Verfahren mit integrierter DME Synthese

Im Folgenden wird ein mögliches Reinigungsschema beschrieben, welches dem Karlsruher *Bioliq*-Verfahren nachgeschaltet und der einstufigen DME-Synthese vorgeschaltet werden könnte (Vgl. Abb. 3-2). Im Boden des oben beschriebenen *GSP*-Flugstromvergaser ist eine Vollquenche integriert, die dem Gasstrom Verunreinigungen entzieht. Allerdings kommt es durch nicht genutzte Verdampfungswärme des Quenchwassers zu Energieverlusten. Der Rohsynthesegasstrom wird bei 80 bar von ca. 1200°C auf ca. 295°C, der Siedetemperatur von Wasser, abgekühlt.

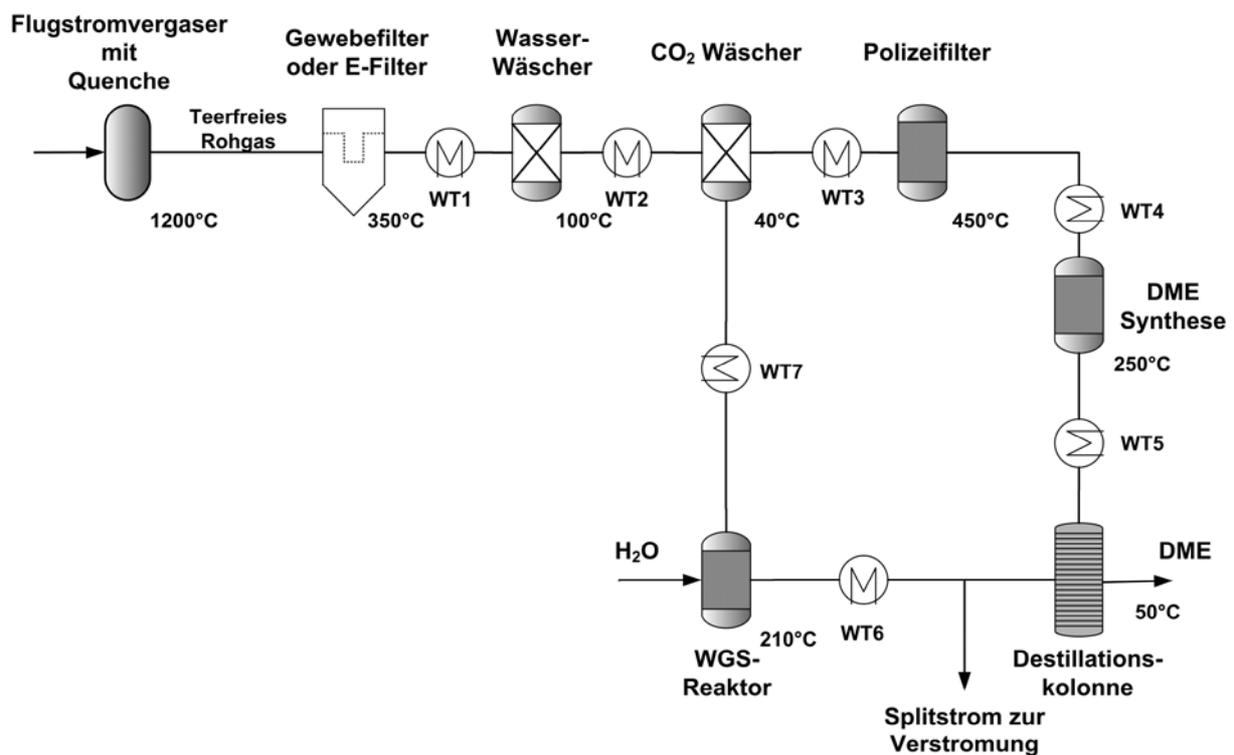


Abb. 3-2: Schema eines Gasreinigungs- und Konditionierungskonzeptes mit einstufiger DME-Synthese und abgeschätzten Betriebstemperaturen

Bei einer Erhöhung des Vergasungsdruckes auf 100 bar würde eine Temperaturen von 311°C resultieren.

Zusätzlich kommt es bei der Abkühlung mit Wasser zur Aerosolbildung. Dies muss für die erste Reinigungseinheit bedacht werden, die an den Vergaser gekoppelt wird, da sich Aerosole durch Gaswäschen im Fortgang der Reinigung nur sehr schlecht abtrennen lassen. Gewebefilter entfernen zwar Stäube, haben aber den Nachteil, dass sie sich durch die Feuchtigkeit der Aerosole mit einem Schmierfilm belegen, der sich auch mit Druckestößen nicht mehr abreinigen lässt.

Eine andere Möglichkeit zur Abscheidung von Aerosolen und Stäuben ist ein Elektrofilter, der den Gewebefilter entweder ersetzt oder ergänzt. Während Gewebefilter bei Temperaturen bis maximal 350°C arbeiten, können Elektrofilter auch noch bei deutlich höheren Temperaturen eingesetzt werden. Allerdings ist aus Gründen der Sicherheit zu bedenken, dass mit dem Synthesegas ein brennfähiges Gemisch vorliegt und es bei Lufteinbruch durch die Korona-Entladung zur Zündung im E-Filter kommen kann.

Für die folgende Reinigungsstufe empfiehlt sich eine zweistufige Wasserwäsche wie bereits in 3.4.1 vorgestellt. Die Siedetemperatur des Wassers beschränkt hierbei die Betriebstemperatur. Als CO₂ und Schwefel-Wäsche im Anschluss kommt z.B. eine Rectisolwäsche bei -10 bis -70°C Betriebstemperatur in Frage. Diese physikalische Sauer gaswäsche mit Methanol als Lösungsmittel ermöglicht eine Reduzierung des Schwefelgehalts auf unter 0,1 vppm und CO₂-Gehalte im ppm-Bereich. Die Abscheidung von CO₂ beim Rectisol-Verfahren ist bei Drücken von 30 bis 80 bar möglich, somit kann die Gasreinigung zwischen Flugstrom-Druckvergasung und Synthese ohne Entspannung oder teure Zwischenkompression auskommen. Eine weitere physikalische Wäsche ist das bereits erwähnte Selexolverfahren (-10°C bis 40°C). Der Prozessdruck hierfür liegt zwischen 20 und 70 bar. Bei beiden Verfahren wird am Ende aus H₂S reiner Schwefel mit einem Claus-Prozess zurückgewonnen; auch das CO₂ wird desorbiert und gegebenenfalls in Ammoniakanlagen, z.B. zur Harnstoffherstellung verwendet.

Der „Polzeifilter“ (350-450°C) zur Entfernung der letzten Reste von Spurenverunreinigungen kann mit Aktivkohle betrieben werden.

Nach einer DME-Synthese (250°C) werden die beiden Hauptprodukte, DME und Methanol, über eine Destillationskolonne separiert. Der Synthesegasstrom, der die Trennkolonne verlässt, besteht dann zu großen Teilen aus CO und CO₂ neben kleineren Fraktionen an H₂O, H₂ und N₂. Unter Zugabe von H₂O soll in einen WGS-Reaktor ein H₂-reiches Gas erzeugt und über die Prozessleitung zur CO₂-Wäsche wieder in den Prozess eingebracht werden. Der Teilstrom oder auch Splitstrom genannt, der nach der DME-Synthese und vor der Trennkolonne abgezogen wird, sorgt dafür, dass der Stickstoff nur in begrenztem Maß akkumulieren kann. Dieser abgezogene Teil des Rohsynthesegases kann z.B. verstromt werden.

Simulation der Stoffströme

Zur genaueren Betrachtung wurde zunächst eine Simulation der Stoffströme für den aufgezeigten Prozess (Vgl. Abb. 3-2) durchgeführt. Hierbei betrachtete man nur den Kreislauf ab der CO₂-Wäsche, der dazwischen befindliche „Polzeifilter“ wurde vernachlässigt. Das vereinfachte Fließbild ist in Abb. 3-3 zu sehen, ein weiteres Schema ist im Anhang A.1 aufgezeigt.

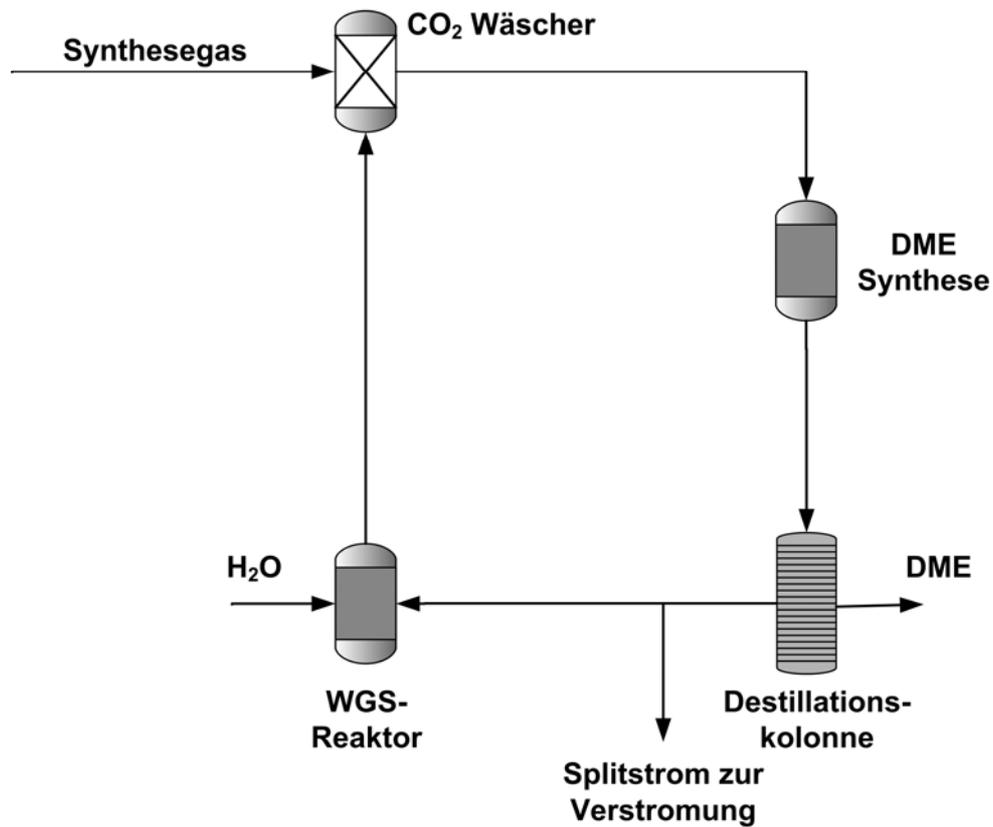


Abb. 3-3: Schema des simulierten Prozess-Kreislaufes

Die Bilanzen wurden mit AspenTech[®] berechnet, ein Prozessdruck von $p=50$ bar war über den gesamten Bereich konstant gehalten.

Der Eingangsparameter ist die Rohsynthesegaszusammensetzung nach Verlassen des Flugstrom-Druckvergasers bei 1200°C (Vgl. Tab. 3-3). Zusätzlich wurde der Eingangsstickstoffanteil mit 2% abgeschätzt: Spurenverunreinigungen gingen auf Grund der kleinen Konzentrationen nicht in die Berechnungen ein.

Tab. 3-4: Rohsynthesegaszusammensetzung der Simulation der Stoffströme (Input)

H₂	CO	CO₂	H₂O	N₂
27,5%	51,8%	7,5%	11,3%	2,0%

Für die einzelnen verfahrenstechnische Einheiten wurden verschiedene vereinfachte Annahmen getroffen:

- Der Reinigungsgrad der CO₂-Wäsche sollte für CO₂ und H₂O jeweils 99% erreichen.
- Die Destillationskolonne entnimmt zu 100% das entstandene DME.
- Für die DME-Synthesen wurde ein CO-Umsatz von 70% angenommen, bei der WGS-Synthese ein CO-Umsatz von ebenfalls 70%.
- Die geringen Anteile an Methanol bzw. Wasser, die bei der Synthese entstehen, sind nicht berücksichtigt.
- Die Zugabe an H₂O in den WGS-Reaktor wurde mit rund 30 Vol.-% vom Gesamtstrom vorgegeben.

Stickstoff kann technisch nicht aus dem Gasstrom entfernt werden. Indem ein Teil des Gesamtkreislaufstromes, *Splitstrom* genannt („Splitstrom zur Verstromung“ in Abb. 3-3), entnommen wird, erreicht man, dass Stickstoff nur zu einem feststehenden Teil akkumuliert, der dann im Kreis geführt wird. Rezyklieren bedeutet jedoch erhöhte Kosten durch den erhöhten Gasstromvolumenstrom. Ebenso muss an den Wärmetauschern zur Aufheizung mehr Energie aufgebracht werden. Allerdings werden bei der Kreisgasführung eines Inertgases im System die Explosionsgefahr im Gesamtprozess und die Wärmetönung in der Synthese vermindert.

Die Simulation wurde für unterschiedliche *Splitströme* durchgeführt, hier in Prozent vom Gesamtstrom angegeben (Tab. 3-5 Fall 1-4). Hieraus ergaben sich verschiedene Zusammensetzungen für den im Kreis geführten Volumenstrom.

Als *Rückführungsstrom* ist der Volumenstrom zwischen dem WGS-Reaktor und der CO₂-Wäsche definiert, hier ist die Menge des zurückgeführten N₂ und CO in diesem Strom aufgeführt.

Tab. 3-5 zeigt für **Fall 1** beim kleinsten *Splitstrom*, dass das Synthesegas, welches zurückgeführt wird, durch Akkumulation zu einem Drittel aus N₂ besteht. Verdoppelt man den Splitstromanteil (**Fall 2**), so erhält man rund 19% N₂. Bei 20% Splitstrom-Entnahme (**Fall 3**) sind nur noch rund 10% Stickstoff im Gaskreislauf akkumuliert. **Fall 4** zeigt trotz einer weiteren Erhöhung des Splitstromes, nur noch eine geringe Verbesserung. Dieser 10% N₂-Anteil liegt im wirtschaftlich und technisch vertretbaren Rahmen. Der Anteil an CO im betrachteten Volumenstrom der Rückführung ändert sich nur geringfügig, so dass sich diesbezüglich eine Rezirkulation lohnt. Eine vollständige Ergebnisübersicht der vier Fälle ist im Anhang A.1 zu sehen. Der Volumenstromanteil der Rückführung, d.h. der Quotient aus Rückführungsstrom und Eingangsstrom ins System, ist bei allen Varianten relativ hoch. In **Fall 3** werden nach der Destillationskolonne und dem WGS-Reaktor ca. 70% zurückgeführt.

Tab. 3-5: Ergebnisse der Simulation bei verschiedenen Splitströmen

Fall	1	2	3	4
	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%
Splitstromeanteil	5	10	20	30
N₂-Gehalt im Rückführungsstrom	33	19	10	7
CO-Gehalt im Rückführungsstrom	10	9,9	9,6	9
Volumenstromanteil in % (Rückführungsstrom / Synthesegas)	100	84	70	63

Energiebilanz

Zu der Bilanz der Volumenströme wurde eine Energiebilanz für den **Fall 3** durchgeführt, um zu zeigen, welche Wärmemengen benötigt werden und welche Wärmetauscher gekoppelt werden können. Die Bilanz bezieht sich auf die Ergebnisse der Simulation der Stoffströme, allerdings wurde hier nun die Gesamtanlage betrachtet.

Zuerst wurde die Temperaturen in den einzelnen Reinigungseinheiten festgelegt, wie sie in Tab. 3-6 dargestellt sind [18, 19]. Die Temperatur für die Destillationskolonne wurde über den Dampfdruck des DME bestimmt. Hierzu wurde der Partialdruck des DME im Gasstrom berechnet, der im **Falle 3** (20% Split) bei 12 bar liegt. Für die DME-Synthese und für den WGS-Reaktor wurden die Temperaturen abgeschätzt.

Tab. 3-6: Betriebstemperaturen der einzelnen Einheiten

Einheit	Gewebe- filter	Wasser- wäsche	CO ₂ - Wäsche	Polizei- filter	DME- Synthese	Trenn- kolonne	WGS- Reaktor
T / °C	350	100	40	450	250	50	210

Die spezifischen Gesamtwärmekapazitäten der Ströme berechneten sich unter Berücksichtigung der jeweiligen Temperaturen und Gaszusammensetzungen. Die hierfür benötigten Wärmekapazitäten der einzelnen beteiligten Stoffe wurden mit AspenTech[®] bestimmt, sie sind im Anhang A.1 aufgeführt.

$$c_{p,j} = \sum_i w_i c_i(T) \quad (3.2)$$

mit $c_{p,j}$ -Spezifischen Gesamtwärmekapazitäten des Stromes j , [kJ/kmol K]
 w_i -Prozentualer Anteil der Spezies i ; [%]
 $c_j(T)$ -Spezifischen Gesamtwärmekapazitäten der Spezies i , [kJ/kmol K]

Die Gesamtwärmekapazitäten der Stromes in den WT (Eingang) und aus dem WT heraus (Ausgang) zeigt Tab. 3-7. Ergänzend wird in der rechten Spalte gezeigt, ob es sich um Energieabgabe (-) oder Energiezugabe (+) handelt.

Tab. 3-7: Spezifische Gesamtwärmekapazitäten am Eingang bzw. Ausgang der einzelnen Wärmetauscher und die Temperaturdifferenz

	$c_{p,j}$ / kJ/kmol K (WT Eingang)	$c_{p,j}$ / kJ/kmol K (WT Ausgang)	Temperaturdifferenz ΔT / °C	
WT1	32,5	30,9	250	-
WT2	30,9	30,5	60	-
WT3	29,1	40,0	410	+
WT4	40,0	29,7	200	-
WT5	43,8	37,6	200	-
WT6	31,1	33,2	220	+
WT7	35,6	32,6	230	-

Die notwendigen Wärmetauscher (WT), wie in Abb. 3-2 dargestellt, sind im gesamten System als verlustfrei angenommen. Bei der Gesamtbilanz vernachlässigt wurden die gewonnene Energie bei der Teilverstromung und die Energie (Exothermie) der DME-Synthese.

Da noch nicht bekannt ist, welche genauen Rohsynthesegasmengen der Flugstrom-Druckvergaser abgeben wird, wurde hier auf eine qualitative Angabe von Energiemengen verzichtet. Die Ergebnisse der Berechnungen, wie sie im Anhang A.1 aufgeführt sind, wurden mit einem angenommenen Eingangsstrom von 110,5 kmol/h gemacht, der sich aus den angegebenen prozentualen Anteilen der einzelnen Spezies mit AspenTech[®] ergab.

Aus der Simulation zeigt sich, dass ca. 65% der gewonnenen Energie zum Ausgleich der benötigten Energieanteile in den berücksichtigten Anlageteilen ausreicht. Für ein verlustfrei gerechnetes System bedeutet dies, dass rund 35% der gewonnenen Energie für andere Zwecke verfügbar wäre.

Betrachtet man eine mögliche Kopplung zwischen den Wärmetauschern, so ließe sich der Energiebedarf, der für die Adsorptionsreinigung am *WT 3* benötigt wird, durch den Zusammenschluss von *WT 1* und *WT 4* decken. Ebenso kann die Wärme, die zwischen der DME-Synthese und der Destillationskolonne gewonnen wird (*WT 4*) für die Erwärmung des Gasstromes vor dem WGS-Reaktor (*WT 6*) verwendet werden. Auch der *WT 7* im Rückführungsstrom könnte diesen Energiebedarf des *WT 6* decken.

Die Realisierung solcher Kopplungen wird industriell meist durch die Abstände der Reaktoren und Kolonnen verhindert. Bei industriellen Wäschern und Destillationskolonnen werden üblicherweise die ein- und ausgehenden Gasströme gekoppelt.

3.5 Schlussfolgerung und Ausblick

Vergleicht man das industrielle Verfahren aus 3.4.1 und das simulierte Verfahrensschema (3.4.2), so liegt der wesentlichen Vorteile des hier vorgestellten Verfahrens in der Flexibilität und der reduzierten Größe des WGS-Reaktors.

Durch Platzieren des WGS-Reaktors nach der DME-Synthese ergeben sich geringere Stoffströme durch den Reaktor, als mit einer Position vor der DME-Synthese. Aus diesem Grund kann der WGS-Reaktor kleiner und somit kostengünstiger gebaut werden. Allerdings muss geklärt werden, welche Größenordnungen an Volumenströmen für eine Rückführung rentabel sind.

Befindet sich die Synthese nach der WGS-Reaktion, wie in 3.4.1, so wird an diese ein hoher Anspruch gestellt, da die Rohsynthesegase aus Biomasse sehr stark in ihrer Zusammensetzung und somit im resultierenden Synthesegas variieren. Dies bedeutet, dass die WGS-Reaktion permanent neu geregelt werden muss, d.h. die H_2O -Dampf Zugabe verändert, um das von der anschließenden Synthese vorgegeben Synthesegasverhältnis einzuhalten. Das vorgestellte Verfahren ist hierfür flexibler, da der DME-Prozess auch bei schwankendem H_2 :CO-Verhältnissen und ohne vorgeschaltete WGS-Reaktion eine gute Ausbeute ohne Änderung der Prozeßparameter erzielt (Vgl. 7). Das nicht umgesetzte Synthesegas wird im Anschluss an den WGS-Reaktor wieder in den Hauptstrom zurückgeführt und kann so erneut in der DME-Synthese verwendet werden.

Optimierungen von Energie- und Massenbilanzen sowie der verwendeten Apparate können abschließend erst nach der Dimensionierung der Flugstrom-Druckvergasung des *BtL*-Verfahrens erfolgen. Ein detailliertes Engineering der Reinigungseinheiten kann außerdem

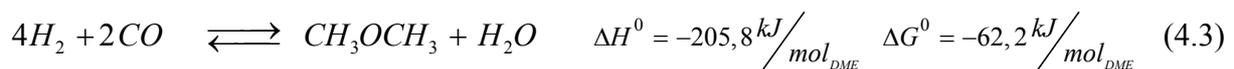
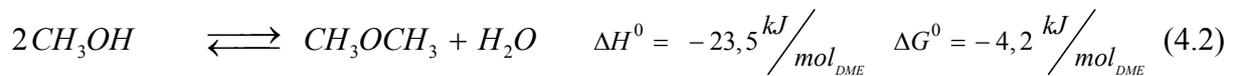
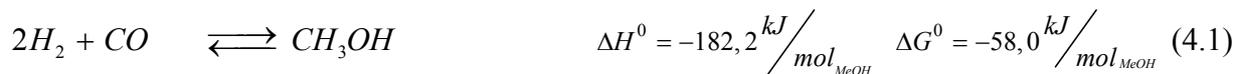
erst geschehen, wenn feststeht, welche Biomassen genutzt werden und welche Reinheitsanforderung an das Synthesegas gestellt wird. Ebenso muss betrachtet werden, welcher Anteil an Stickstoff im Gasfluss aus Spülgasen resultiert und welche Rückführungsmenge tolerabel ist. Eventuell können diese Spülungen mit CO₂ als Inertgas durchgeführt werden. CO₂ würde nicht akkumulieren, da es in der anschließenden Wäsche entfernt wird.

Das vorgestellte Verfahren bietet eine Alternative zu bisherigen Verfahren an. Hierbei können die Vorteile einer einstufigen Synthese genutzt und Kosten reduziert werden.

4 Zum Stand von Wissen und Technik von DME und dessen Synthese

4.1 Allgemeines

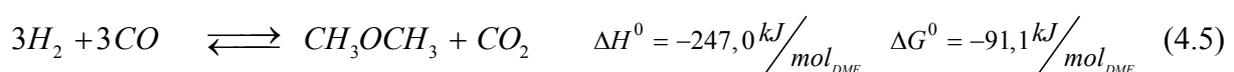
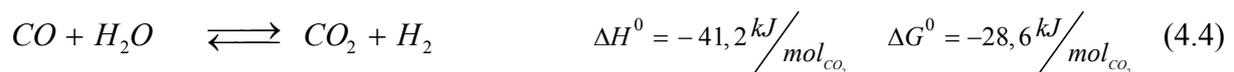
Die DME-Synthese aus Synthesegas verläuft in zwei Schritten. Zunächst wird Methanol erzeugt (4.1), welches in einem zweiten Schritt dehydratisiert (4.2). Die Globalreaktion in Gleichung (4.3) ist die Summe von 2*(4.1) und 1*(4.2). Die Bildungsenthalpien und die Freie Bildungsenthalpien sind bei Standardbedingungen ($T=298,15\text{ K}$; $p=1\text{ atm}$) angegeben.



Bei einem stöchiometrischen Verhältnis von $H_2:CO=2:1$ entstehen DME und als Koppelprodukt H_2O im Verhältnis 1:1. Die Methanolsynthese ist thermodynamisch limitiert ($\Delta G^0 = -58,0\text{ kJ/mol}$). Durch die Koppelung mit der Dehydratisierung wird dem Gleichgewicht permanent Methanol entzogen und der mögliche Umsatz erhöht, allerdings ist die Dehydratisierung noch stärker limitiert.

Man erkennt am negativen Wert der Standard Reaktionsenthalpie ΔH^0 , dass sich eine Erhöhung der Temperatur ungünstig auf das Gleichgewicht des gewünschten Produktes auswirkt. Eine Erhöhung des Druckes hat hingegen einen positiven Effekt auf die DME-Bildung.

Wird zusätzlich die WGS-Reaktion (4.4) katalysiert, was durch den beteiligten Methanolkatalysator ermöglicht werden kann, so ergibt sich eine neue Globalreaktion (4.5). Die für Gleichung (4.1) und (4.2) erwähnten Gleichgewichtslimitierungen werden nun gestört und man erhält einen verbesserten Umsatz an CO. Als Koppelprodukt entsteht nun CO_2 statt H_2O .



Die WGS-Reaktion unterstützt die Dehydratisierung, in dem sie H_2O entzieht. Zusätzlich ändert die WGS-Reaktion das ideale $\text{H}_2:\text{CO}$ Verhältnis, d.h. es wird von einem H_2 -reichem Synthesegas in Richtung höherem CO-Anteil verschoben. Ein CO-reicheres Synthesegas als im Fall der Reaktion (4.3) ist somit von Vorteil. Peng [20] zeigte durch Simulationen, dass die Synergie der drei Reaktionen bei einem CO-reicheren Synthesegas sehr stark ist. In diesem Fall erhöht die WGS-Reaktion die H_2 -Konzentration und fördert die treibende Kraft der Kinetik und der Thermodynamik der Methanolsynthese. Gleichzeitig schadet jedoch H_2 -reiches Synthesegas der Kinetik und der Thermodynamik der Methanolsynthese, da das CO verbraucht wird.

Stand der Technik bei der DME-Synthese ist der zweistufige Prozess. Industrielle Großprojekte basieren nahezu ausschließlich auf dieser Verfahrensvariante. In einer ersten Stufe wird das Synthesegas zu Methanol umgesetzt. Seit in den 50er Jahren Katalysatoren auf Kupfer-Basis für die Niederdruck- und Niedertemperatur-Methanolsynthese gefunden wurden, werden diese fast ausschließlich verwendet, in der Regel in der Form $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mit ZnO als Promotor und Al_2O_3 als stabilisierender Träger wie in Kapitel 4.2 detailliert gezeigt.

In einem zweiten Reaktor findet die sauer katalysierte Dehydratisierung zu DME und H_2O statt. Hierzu verwendet man hauptsächlich reines Gamma-Aluminiumoxid ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) oder Zeolithe (z.B. HZSM-5) in verschiedenen Modifikationen und Zusammensetzungen.

Eine interessante Alternative zu dem zweistufigen Prozess ist die einstufige Variante. Hierbei werden die chemischen Einzelschritte der Methanolsynthese und Dehydratisierung in einem Reaktor mit einem bifunktionalen Katalysator durchgeführt. Technisch kann dies durch einfaches Mischen der beiden genannten Katalysatoren realisiert werden. Zusätzlich wird durch die Abreaktion des Methanols und dem starken Einfluss der katalysierten WGS-Reaktion das Gleichgewicht auf die Seite des DME verschoben und somit ein höherer Umsatz des Synthesegases erzielt.

Verdeutlicht ist dies in Abb. 4-1 zu erkennen, in der die CO-Gleichgewichtsumsätze bei der einstufigen Synthese mit der reinen Methanolsynthese verglichen werden. Hierbei ist die WGS-Reaktion bei der einstufigen Synthese berücksichtigt.

Die dargestellten Werte sind mit AspenTech[®] unter Verwendung der idealen Reaktionsgleichungen ((4.1) - (4.5)) berechnet.

Theoretische Untersuchungen zu den Gleichgewichten der einstufigen Synthese wurden von Wang et al. [21] gemacht. Verschiedene Berechnungsmethoden zeigen den großen Einfluss der Synergie auf den CO-Umsatz und die DME-Ausbeute. Allerdings wirkt sich eine Temperaturerhöhung auf Grund der Exothermie aller Reaktionen nachteilig auf die Gesamtausbeute aus. Eine Erhöhung des Druckes wirkt sich durchweg positiv auf Umsatz und Ausbeute aus.

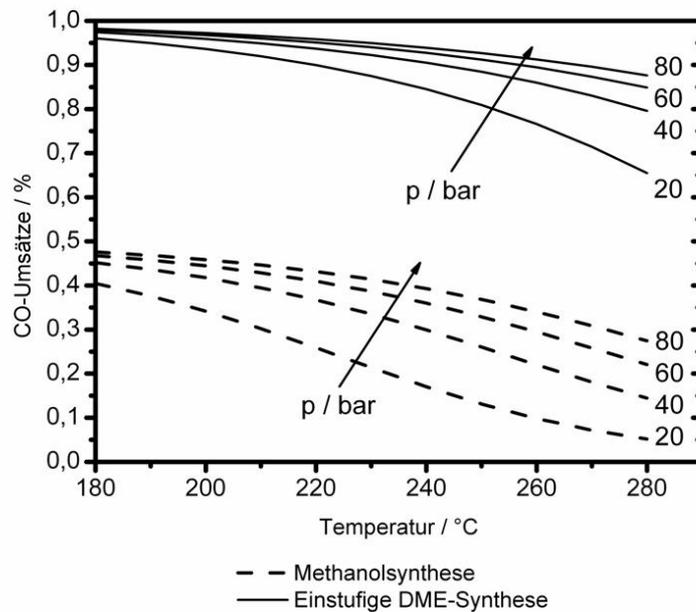


Abb. 4-1: Darstellung der Gleichgewichtsumsätze von CO für die Methanolsynthese und die einstufige DME-Synthese inklusive WGS-Reaktion für variierte Temperaturen und Drücke

Von Bedeutung ist auch die Zusammensetzung des Feedgases. Die Methanolsynthese isoliert verlangt ein Eduktverhältnis von $H_2:CO=2:1$. Wird zusätzlich dehydratisiert und die WGS-Reaktion katalysiert (siehe Globalreaktion (4.5)), verschiebt sich das ideale stöchiometrische $H_2:CO$ -Verhältnis auf 1:1. Die WGS-Reaktion wird in diesem System durch den Methanolkatalysator beschleunigt [10], und man erhält somit für den einstufigen Prozess ein eigentlich trifunktionales Katalysatorgemisch. Das Synthesegas aus Biomasse hat ein ungefähres Verhältnis von $H_2:CO=1:1$ bis 1:2. Die Konditionierung („Einstellung“) auf ein zweckmäßiges Verhältnis erfolgt im Regelfall über einen umgekehrten vorgeschalteten WGS-Reaktor.

Die vorliegende Arbeit liefert einen Vergleich zwischen dem einstufigen und dem zweistufigen Prozess und gibt Aufschlüsse, ob auch ohne einen vorgeschalteten WGS-Reaktor gute DME-Ausbeuten erzielt werden können.

4.2 Reaktionsparameter und Katalysatoren

4.2.1 Methanolsynthese

In den 60er Jahren wurde zum ersten Mal ein Niederdruckverfahren großtechnisch realisiert, das auf empfindlicheren Cu/ZnO Katalysatoren basiert und zum Einsatz kommen konnte, da die Gasreinigung fortschrittlicher war. Dieser hochaktive und hochselektive Katalysator arbei-

tet bei Temperaturen zwischen 200°C und 300°C und Drücken von 50 bis 100 bar. Heute kommen fast ausschließlich Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren zum Einsatz [22]. Die folgenden Grundlagen beziehen sich nur auf diesen Katalysator.

Die Herstellung der Methanolkatalysatoren erfolgt über Fällung. Das filtrierte Produkt wird gewaschen, getrocknet, kalziniert und in die gewünschte Form gebracht. Einflüsse auf die Kenngrößen des Katalysators haben z.B. die Verhältnisse der aktiven Komponenten und deren Mischvorgang, sowie die Temperatur und der pH-Wert. [10, 22].

Die Kupferkristalle stellen die aktive Phase dar. Bis heute ist nicht genau bekannt, ob es sich hierbei um den metallischen oder einen oxidischen Zustand handelt. Das ZnO ging aus Untersuchungen als bester Zusatz hervor, da es das Sintern der Kupferkristalle bei entsprechenden Reaktionstemperaturen verhindert. Zusätzlich stärkt es in Verbindung mit dem Al₂O₃ das Gitter und macht den Katalysator robuster. Des Weiteren erzeugt es eine größere Kupferoberfläche, da sich das Kupfer beim ZnO-Kristall bevorzugt an der Oberfläche anlagert. Der Träger Al₂O₃ unterstützt die Bildung von Folgeprodukten wie DME und Olefinen. Im Zusammenspiel mit ZnO wird dieses reduziert und somit eine höhere Selektivität erzielt [23].

Die Zusammensetzungen der Methanolkatalysatoren sind je nach Hersteller unterschiedlich, in Tab. 4-1 sind diverse Zusammensetzungen aufgeführt.

Tab. 4-1: Zusammensetzungen industrieller Methanolkatalysatoren [11]

Fabrikant	Cu-%	Zn-%	Al-%	Sonstige	Patent
IFP	45-70	15-35	4-20	Zr-2-18	1987
ICI	20-35	15-50	4-20	Mg	1965
BASF	39	49	13	-	1978
Shell	71	24	k.a.	Erdalkali- metall	1973
Südchemie	65	22	12	-	1987
Dupont	50	19	31	-	k.a.
United Catalysts	62	21	17	-	k.a.
Haldor Topsoe	>55	21-25	8-10	-	k.a.

Vor Inbetriebnahme des Prozesses muss eine Katalysatoraktivierung durch Reduktion des CuO durchgeführt werden. Dies geschieht meist schonend mit verdünntem Wasserstoff bei langsamer Steigerung der Reaktortemperatur um Überhitzungen des Katalysators zu vermei-

den. Der detaillierte Aktivierungsvorgang des hier verwendeten Katalysators wird in Kapitel 5.2 beschrieben.

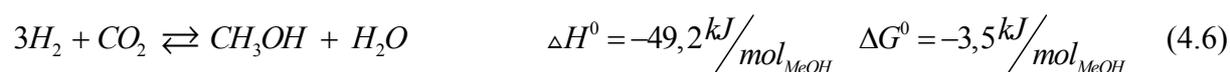
Moderne Methanolkatalysatoren sind sehr aktiv und erreichen unter optimalen Bedingungen bis zu 99,5% Selektivität [23]. Die Umsätze sind in der Industrie recht klein gehalten und man erhält nur rund 5 Mol.-% Produkt in der Gasphase am Reaktorausgang. Hiernach wird das Methanol auskondensiert und das Synthesegas rückgeführt.

Für einen Methanolkatalysator gibt es zwei Deaktivierungsursachen: Sinterung oder Vergiftung. Beim Sintern nimmt die katalytische Oberfläche durch Rekristallisation der Kupferkristalle ab. Diese thermische Form der Alterung ist ein irreversibler Prozess, der relativ schnell auftritt und bereits in den ersten 1000 h Betriebsdauer einen Verlust an Aktivität von rund ein Drittel bedeutet. Die Deaktivierung wird durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt.

Ferner wird berichtet, dass ein CO₂-Anteil bzw. H₂O-Anteil im Synthesegas die Sinterung fördert. Eine Deaktivierung mittels Vergiftung wird durch Verschmutzungen im Synthesegas erzeugt, die ihre Quelle meistens im Ausgangsstoff des Gases haben. Auf die verschiedenen Arten der Verunreinigungen und ihrer Auswirkungen, speziell aus Biomasse generierten Synthesegas, wurde in Kapitel 3 eingegangen [10, 22, 24].

Beiprodukte der Methanolsynthese sind z.B. höhere Alkohole, Ester, Ketone und Kohlenwasserstoffe. Die Bildung von höheren Alkoholen wird durch hohe Temperatur und hohe Anteile an CO und Methanol im Synthesegas gefördert. Die Esterbildung wird mit Erhöhung der Prozesstemperatur geringer. Kohlenwasserstoffe entstehen nur bei höheren Temperaturen ab ca. 300°C und höheren CO-Anteilen im Synthesegas. Ketone kommen grundsätzlich nur in sehr kleinen Konzentrationen vor. Niedertemperaturverfahren sind somit vorteilhaft, da die Aktivierungsenergien für die Bildung vieler Beiprodukte nicht erreicht werden. Auch Produktionsfehler am Katalysator können Nebenreaktionen fördern. Alkalische Ablagerungen wirken sich positiv auf die Bildung von höheren Alkoholen aus, stark saure Zentren bringen vermehrt langkettige Kohlenwasserstoffe hervor. Auch DME entsteht bei der Methanolsynthese, schwächer saure Zentren fördern die Dehydratisierung [9, 10].

Die Synthese von Methanol beruht auf der Reaktion von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff, wie in Gleichung (4.1) dargestellt. Zusätzlich gibt es den Weg über die Reaktion von CO₂ mit Wasserstoff (4.6). Beide Reaktionen sind über die WGS (4.4) Reaktion gekoppelt.



Die Reaktionen sind exotherm, und die Molzahl nimmt von den Edukten zu den Produkten ab. Dies bedeutet nach dem Prinzip des kleinsten Zwangs, dass die besten Ergebnisse bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken erreicht werden (siehe Kapitel 4.3).

Mechanismus

Der Mechanismus der Niedertemperaturmethanolsynthese an Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysatoren wird bis heute diskutiert. Zum einen besteht Diskussionsbedarf, welche der beiden Einzelreaktionen, (4.1) oder (4.6), den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Zum anderen wird untersucht, welche Oberflächenspezies sich während der Reaktion bilden und welches die aktive Phase ist. Hierzu führt Hansen [10] verschiedene Untersuchungen auf. Die am häufigsten gefundenen Oberflächenspezies sind in Abb. 4-2 zusammengestellt.

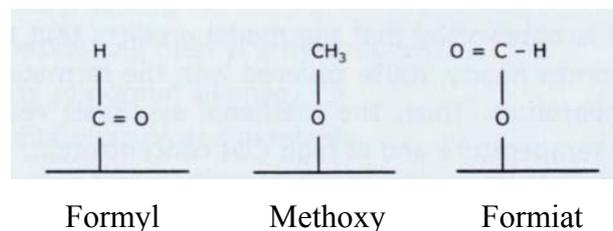


Abb. 4-2: Schemata der häufigsten Oberflächenspezies bei der Methanolsynthese [10]

Das Formyl wird aus H₂ und CO gebildet, aber schnell zu einer Methoxygruppe hydriert. Es wird vermutet, dass sich das Methanol aus Formiat und Methoxygruppen bildet. Das Formiat, das am häufigsten auf der Katalysatoroberfläche gefunden wurde, bildet sich aus CO₂ und H₂. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, der am wahrscheinlichsten ist, ist die Hydrierung von adsorbierten H₂COO zu Methoxygruppen. Sowohl CO als auch CO₂ leisten über verschiedene Pfade via Methoxygruppe ihren Beitrag zur Methanolerzeugung. Als sicher gilt, dass die Hauptreaktion vom CO₂ ausgeht und dass das CO durch eine WGS-Konvertierung vorher zu CO₂ reagiert. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Umwandlung ist jedoch deutlich geringer, als die der eigentlichen Methanolsynthese [10, 25].

In der Literatur gehen die Theorien zu den aktiven Zentren bezüglich der Methanolsynthese aus CO₂ in verschiedene Richtungen. Eine von Klier [26] erstellte Theorie besagt, dass Cu⁺-Ionen das aktive Zentrum am Katalysator bilden. Zu der Bildung und Stabilisierung dieser Zentren trägt das ZnO bei. Sheffer et al. [27] und Fujitani et al. [28] zeigten, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Katalysatoraktivität und der Konzentration an aktiven Cu⁺-Ionen besteht. Diese Konzentration der Cu⁺-Ionen im Prozess hängt mit dem Oxidationsvermögen des Synthesegases bezüglich des Kupfers zusammen.

Einen weiteren Mechanismus der Methanolsynthese beschreiben Chinchin et al. [29, 30, 31]. Hier bildet ausschließlich das metallische Kupfer die aktive Oberfläche. Die Kupferatome sind im Prozess teilweise mit Sauerstoffatomen bedeckt, die die Dissoziation von H_2 fördern und das CO zu CO_2 umwandeln. Atomarer Sauerstoff, der am ZnO gebunden ist, diffundiert zum Kupfer und ist somit eine weitere Quelle.

Eine andere Theorie von Forschern der Firma Haldor Topsoe beschreibt ebenfalls das metallische Kupfer als aktive Komponente, allerdings ohne die Belegung mit Sauerstoffatomen. Je nach Synthesegaszusammensetzung ändert sich die Struktur von Cu/ZnO , was in diesem Fall einer dynamischen Struktur entspricht. Liegt ein geringeres Oxidationsvermögen im Gas bezüglich des Kupfers vor, so nimmt die Oberfläche des Cu zu. Diese dynamische Veränderung wird mit der Ausbildung von Sauerstoffdefektstellen am ZnO erklärt. Hierbei ändert sich die freie Energie der Kontaktflächen zwischen Cu und ZnO . Unterstützt wird die Hypothese dadurch, dass dieses Verhalten bei Katalysatoren mit SiO_2 Trägern nicht beobachtet wurde, da die $Si-O$ Bindungen deutlich stärker sind, als die des ZnO und somit die Sauerstoffdefektstellen schwieriger gebildet werden können [10, 32].

Eine Sonderstellung nimmt die WGS-Reaktion ein, die in Gleichung (4.4) aufgeführt ist. Sie wird durch den Methanolkatalysator ebenfalls katalysiert.

Kinetik

Die Kinetik der Methanolsynthese ist sehr komplex, da verschiedene Mechanismen zu verschiedenen kinetischen Ansätzen in der Literatur führen. Es sollte jedoch klar sein, dass man weder von der ermittelten empirischen Geschwindigkeitsgleichung auf den Mechanismus, noch vom Mechanismus auf die Geschwindigkeitsgleichung Rückschlüsse ziehen sollte.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion aus Konzentrationen der mitwirkenden Reaktanden, des Reaktionsdruckes und der Reaktionstemperatur. Eine weitere Einschränkung bei Kinetiken ist, dass Messungen oftmals nur in einem eingeschränkten Bereich für Druck und Temperatur erfolgen.

Hansen [10] fasst einige kinetische Ansätze zusammen. Es zeigte sich, dass Ansätze, die die WGS-Reaktion nicht berücksichtigen, zu ungenau für industrielle Anwendungen sind. Ebenso findet man, dass reaktionskinetische Ansätze, die die Methanolsynthese ausschließlich mit der Konzentration an CO beschreiben, nicht sinnvoll sind. Neben den Geschwindigkeitsansätzen der drei simultan laufenden Reaktionen sind Elementarreaktionen zur Beschreibung der Kinetik ebenfalls möglich, die auf Messungen und thermodynamischen Daten basieren.

In der Literatur findet man für die vereinfachte Globalkinetik verschiedene Potenzansätze. Im klassischen Ansatz wird sowohl das H_2 als auch das CO berücksichtigt [33, 34].

$$r = k p_{CO}^x p_{H_2}^y \left(1 - \frac{p_{MeOH}}{K p_{CO} p_{H_2}^2} \right) \quad (4.7)$$

mit $x = 1-2$ und $y = 0,2 - 1$

Der Hemmterm beinhaltet die Reaktionspartner der Methanolsynthese, ergänzt durch die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion. Je näher man also an das Gleichgewicht kommt, desto stärker wird der Einfluss der Rückreaktion. Ebenso wird durch die Ordnungen erkennbar, dass sich die Konzentration des H_2 stärker auf die Geschwindigkeit auswirkt als die des CO . Sie werden für H_2 mit $x=1-2$ und für CO mit $y=0,2-1$ angegeben. Zu bemerken ist, dass der Einfluss von CO_2 und die Inhibierung durch H_2O Moleküle hier nicht berücksichtigt werden. Diese Ansätze wurden u.a. bei Chinchén et al. [33] aufgeführt. Auch von Vanden Bussche et al. [35] wurden kinetische Modelle und Mechanismen veröffentlicht.

Abschließend sei zur Kinetik der Methanol-Bildung gesagt, dass in der Industrie hauptsächlich empirisch erstellte Berechnungsmethoden ihre Anwendung finden. Sie werden in der Regel nicht veröffentlicht.

4.2.2 Methanol-Dehydratisierung

Der Reaktion von Methanol zu DME wurde schon früh entdeckt, da DME als Nebenprodukt bei der Hochdruckmethanolsynthese entsteht. Die industriell kleinen benötigten Mengen an DME wurden katalytisch durch Dehydratisierung hergestellt [22]. Auf die industriellen Verfahren wird in 4.3 näher eingegangen. Die Dehydratisierung wird durch die Gegenwart von sauren Komponenten gefördert [36]. Hierbei sind Aluminiumoxid ($\gamma-Al_2O_3$) und Aluminiumsilikate (Zeolithe) die industriell am häufigsten angewandten Katalysatoren.

Das kubisch-flächenzentrierte kristalline Aluminiumoxid $\gamma-Al_2O_3$ wird aus Aluminiumhydroxid durch Kalzinieren bei 400-800°C erzeugt. Bei Temperaturen über 800°C entsteht als weitere Modifikation das $\alpha-Al_2O_3$ [37]. Einer direkten Aktivierung, vergleichbar mit der des Methanolkatalysators, bedarf es in diesem Falle nicht. Allerdings ist $\gamma-Al_2O_3$ sehr hydrophil, so dass ein Ausheizen in einer Inertgasatmosphäre sinnvoll ist [36, 38].

Die Dehydratisierung ist eine sauer-katalysierte Reaktion, d.h. die katalytische Aktivität und die sauren Eigenschaften stehen in direktem Zusammenhang. Es handelt sich hierbei um Lewis-Säuren oder Brønsted-Säuren [39, 40]. Joo et al. [41] zeigten, dass schwächer saure Zentren am vorteilhaftesten sind für die Ausbeute von DME. Durch Behandlung des $\gamma-Al_2O_3$ mit Na_2CO_3 und Formaldehyd wurde die Anzahl der schwächeren sauren Zentren erhöht und star-

ke Zentren geschwächt, wie mittels TPD² bereits nachgewiesen wurde. Dies führte zu einer deutlichen Erhöhung des Umsatzes an CO und der Selektivität für DME.

Das Aluminiumoxid ist ein sehr aktiver und selektiver Katalysator. Er liefert im Vergleich zum Zeolith weniger Nebenprodukte wie beispielsweise Kohlenwasserstoffe. Der Methanolumsatz ist stark temperaturabhängig, liegt er bei ca. 200°C noch unter 5%, so steigt er bis ca. 340°C steil an und erreicht hier ein Maximum bei 80% [39, 42]. Gemessen wurde dies bei Normaldruck. Einen ähnlichen Verlauf hat die Ausbeute für Messungen bei 10 atm, wie Kim et al. [43] zeigten. Zwischen 260°C und 350°C stieg die Ausbeute von 0% auf ca. 80% an. Genauer wird darauf im späteren Abschnitt über die Katalyse zur einstufigen Synthese eingegangen.

Langzeitversuche (100 h) zeigten einen stabilen Methanolumsatz [36]. Jedoch berichteten Xu et al. [39] von einem konstantem Abfall der Aktivität in den ersten 10 h. Auch Armbruster [75] zeigt in Tests über 750 h einen geringen Aktivitätsabfall von 2-3%. Der größte Aktivitätsverlust wird durch das H₂O verursacht. Die bei der Dehydratisierung entstehenden H₂O-Moleküle blockieren, sofern sie nicht durch die WGS-Reaktion abreagieren, die aktiven Zentren des γ -Al₂O₃ [36, 39]. Es wird ebenfalls argumentiert, dass speziell die Zahl der sauren Lewis-Zentren durch das Wasser vermindert wird [42, 44]. Ein Einfluss des CO₂ auf die Katalysatoraktivität der Dehydratisierung wurde nicht gefunden [39].

Stärker saure Zentren fördern die Bildung von Nebenprodukten wie Olefinen [41], die sowohl als Folgeprodukt aus DME entstehen als auch direkt in einem Reaktionsschritt aus dem Methanol auftreten können [45].

Mechanismus der Methanol-Dehydratisierung

Bezüglich der Mechanismen zur Methanol-Dehydratisierung liefert Armbruster [75] einen Überblick. Häufig wird ein Langmuir-Hinshelwood-Ansatz zur Modellierung angewandt. Für diesen Ansatz findet man drei detaillierte Dehydratisierungs-Mechanismen, für alle wird eine Oberflächereaktion als geschwindigkeitsbestimmende genannt.

Der **erste** Mechanismus ist die Reaktion eines adsorbierten Methanolmoleküls mit einem adsorbierten und dissoziierten Methanolmolekül. Nach Knözinger [45] und Kalló [46] zerfällt das dissoziierte Molekül in eine Methoxygruppe und Wasserstoff. Nach Abspaltung des Ethers bildet sich aus den Hydroxylgruppen das H₂O. Die aktiven Zentren sind hierbei Al⁺ und O⁻. Bei Dabrowski et al. [47] adsorbiert das Methanolmolekül an ein an der Oberfläche gebundenes H-Atom und dissoziiert zu H₂O und einer Methylgruppe. Nach Abspaltung des H₂O bildet sich Ether aus der Methylgruppe und dem adsorbierten Methanolmolekül. Nach

² Mit der Temperatur-programmierten Desorption (TPD) kann die Bindungsenergie von Adsorbaten auf der Oberfläche untersucht werden.

Shi [48] dissoziiert das Methanolmolekül in ein Wasserstoff und eine Methoxy-Gruppe. Diese reagiert an der Oberfläche mit dem adsorbierten Methanolmolekül zu DME und H₂O. Die aktiven Zentren sind hier A⁺ und H⁺.

Der **zweite** in der Literatur dargestellte Mechanismus läuft über zwei adsorbierte und dissoziierte Methanolmoleküle. Nach Lowenthal et al. [49] adsorbieren zwei Methanolmoleküle an der Oberfläche und dissoziieren zu einer Hydroxyl- und einer Methoxygruppe. Zwei Methoxygruppen bilden dann auf der Oberfläche DME, das sich abspaltet. Ebenso entsteht H₂O aus zwei an der Oberfläche adsorbierten Hydroxylgruppen. Figuras et al. [50] sagen aus, dass sowohl die sauren als auch die basischen Zentren katalytisch auf die Dehydratisierung wirken. Für die Dissoziation des Methanols gibt er zwei Möglichkeiten an. Zum einen die Bildung einer Methoxy- und einer Hydroxygruppe, zum anderen die Bildung einer Alkoxy-Gruppe und eines gebundenen Protons. Beide Fälle führen über eine Oberflächenreaktion final zu DME und H₂O.

Eine **dritte** Möglichkeit ist die Dehydratisierung über zwei parallele Mechanismen. Schiffino et al. [51] zeigten durch Massenspektrometrie, dass sowohl eine als auch zwei Methoxy-Gruppen mit einem adsorbierten Methanolmolekül reagieren können. Bestätigt wurde dies von Chen et al. [52].

Kinetik

Einfache Potenzansätze zur Beschreibung der Dehydratisierung, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden (siehe 6.1.4), sind in der Literatur nicht zu finden. Der am häufigsten verwendete kinetische Ansatz ist der nach Bercic [53]. Dieser untersuchte die Dehydratisierung von Methanol an reinem Al₂O₃ im Temperaturbereich $T=290$ bis 360°C und einem Druck von $p=1,46$ bar. Es wurde eine kinetische Gleichung aufgestellt, die dem Langmuir-Hinshelwood-Ansatz folgt.

$$-r = \frac{kK_{MeOH}^2 (p_{MeOH}^2 - p_{H_2O}p_{DME} / K)}{(1 + 2(K_{MeOH} p_{MeOH})^{1/2} + K_{H_2O} p_{H_2O})^4} \quad (4.8)$$

mit	k	- Geschwindigkeitskonstante der Oberflächenreaktion
	K_i	- Adsorptionskonstante der Komponente i
	p_i	- Partialdruck der Komponente i
	K	- Adsorptions-/ Desorptionsgleichgewichtskonstante der Dehydratisierung

Es wird ausgesagt, dass im experimentellen Rahmen der Rückreaktionsanteil $p_{H_2O}p_{DME}/K$ im Potenzialterm im Vergleich zur Methanolpartialdruck p_{MeOH}^2 vernachlässigbar ist. Der Einfluss ist deutlicher, wenn größere DME/H₂O Konzentrationen auftreten. Im Adsorptionsterm ist die DME-Konzentration nicht aufgeführt, da sie keinen Einfluss zeigte.

Bercic vergleicht in seiner Arbeit weitere Kinetik-Ansätze aus der Literatur, die allerdings nur gering vereinfacht sind und im Vergleich zu seinem Ansatz schlechtere Ergebnisse liefern.

Für die hier durchgeführte Bewertung dieses Ansatzes wurden nicht die Parameterwerte aus der Literatur übernommen, sondern neu mit den durchgeführten Messungen modelliert.

4.2.3 Wassergas-Shift Reaktion

Die Wassergas-Shift (WGS) Reaktion kann genutzt werden um ein gegebenes Synthesegas, bestehend aus H₂ und CO, zu konditionieren, d.h. durch Zugabe von Wasserdampf das gewünschte H₂:CO-Verhältnis einzustellen. Kinetisch betrachtet verläuft die Reaktion bei höheren Temperaturen schneller, so dass man oftmals eine Hochtemperatur (HTS)- und eine Niedertemperatur (NTS)-Shiftstufe in Reihe betreibt. Die Temperaturbereiche liegen bei $T=360-530^\circ\text{C}$ für die HTS und bei $T=210-270^\circ\text{C}$ für die NTS. Die Reaktion ist druckunabhängig. Aus diesem Grund werden die Reaktoren bei Drücken betrieben, die für anschließende Verfahren von Vorteil sind [10, 54].

Für die HTS werden meist Fe-Cr, Co-Cr oder chromfreie Katalysatoren mit Co, Cu oder Fe, verwendet. Für die NTS finden in der Industrie häufig Cu-Zn-Al-Oxide Gebrauch [10]. Typische Zusammensetzungen der WGS-Katalysatoren sind in Tab. 4-2 sehen.

Tab. 4-2: Typische Zusammensetzung für Niedertemperatur-WGS Katalysatoren

CuO / Wt.-%	ZnO / Wt.-%	Al₂O₃ / Wt.-%	Literatur
30	45	13	[10]
35	55	10	[54]

Die im Kapitel Methanolsynthese aufgeführten Merkmale bezüglich der Herstellung, der Aktivierung sowie der Deaktivierung sind übertragbar. Die WGS ist eine thermodynamisch kontrollierte Reaktion, die sehr schnell das Gleichgewicht erreicht [55].

Kinetik

Die Kinetik der WGS wurde für die verschiedensten Katalysatoren ermittelt; hier wird nur auf die Kinetik eingegangen, die speziell an Cu-Zn-Al-Katalysatoren erstellt wurden. In den meisten Fällen lassen sich jedoch die Ansätze auf andere Katalysatoren übertragen.

An einem industriellen Kupferkatalysator untersuchten Salmi et al. [56] die Kinetik im Temperaturbereich von 200-250°C, d.h. im Bereich der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen. Das von ihnen betrachtete Reaktionsnetz beinhaltet sowohl die Oxidation/Reduktion als auch die bimolekulare Oberflächenreaktion. Die CO- und die H₂O-Adsorption verlaufen sehr schnell, während die Dissoziation von H₂O, die Formierung des Zwischenprodukts und sein Zerfall sowie die H₂-Desorption langsam sind. Es resultierte ein einfacher Potenzansatz.

$$r = k_1 (p_{CO})^n (p_{H_2O})^m \quad (4.9)$$

Die Reaktionsordnungen lagen bei $n \approx 0,5$ und $m \approx 0$ im Bereich von 200°C. Erhöhte man die Temperatur, so wurde bei 250°C $n \approx 1$ und $m \approx 0,5$ bestimmt.

Weitere, deutlich komplizierter Ansätze, befinden sich in den Arbeiten von Van Herwijnen et al. [57] und Vanden Bussche et al. [35]. Diese beinhalten neben der WGS-Reaktion auch die Methanolsynthese.

4.2.4 Einstufige Synthese von DME

Während die meisten industriellen Verfahren der DME-Herstellung zweistufig über das Zwischenprodukt Methanol laufen, stellt die einstufige Synthese eine Alternative dar.

Grundlegend gilt es bei der einstufigen Synthese zwei Reaktortypen zu unterscheiden: den Festbettreaktor mit einer katalytischen Schüttung und den Slurry-Reaktor, in dem der Katalysator in einem inerten Öl suspendiert ist. Auf Grund der Exothermie muss vor allem großtechnisch gesehen für eine gute Wärmeabfuhr gesorgt sein. Hier hat der Slurry-Reaktor durch die hohe Wärmekapazität und -leitfähigkeit des inerten Öls einen Vorteil. Dies führt zu langsamerer Katalysatordeaktivierung. Allerdings erhöht sich die mechanische Beanspruchung des Katalysators [3].

Die im Folgenden untersuchten Prozessvariablen beziehen sich auf gemischte trifunktionale Katalysatorsysteme in Festbetten.

Bei der Temperaturabhängigkeit in Festbettuntersuchungen zeigten Sofianos et al. [58] einen Anstieg des CO-Umsatzes auf 50% bis ca. 300°C, gefolgt von einem leichten Abfall bei höhe-

ren Verweilzeiten. Die zusammengefasste Selektivität zu DME und Methanol blieb im betrachteten Temperaturbereich über 80% nahezu konstant. Die Bildung von CO₂ war auch bei höheren Temperaturen gering. Jung et al. [41] zeigten, allerdings für einen kleinen Temperaturbereich (250°C auf 260°C), einen leichten Abfall des CO-Umsatzes und der DME-Selektivität. Höhere Temperaturen zeigten ein Ausbeutemaximum für DME von rund 60%, die größte Methanolausbeute erzielten sie hierbei bei 290°C. Bei diesen Messungen wurde der Katalysator nach 6h erneuert, da bei den hohen Temperaturen sehr schnelle Deaktivierung auftritt. Erwähnenswert ist, dass auch kommerzielle Methanolkatalysatoren bei Temperaturen über 300°C selten stabil sind [59].

Tab. 4-3: Verschiedene Untersuchungen zur einstufigen DME-Synthese im Festbettreaktor mit Cu/ZnO/Al₂O₃ + γ-Al₂O₃ Mischkatalysatoren

Katalysatormischungen MeOH:Al ₂ O ₃ (Gew.-%)	H ₂ :CO	p / bar	T / °C	Literatur
1:1	2:1	40	200 - 300	[80]
1:1	1,2:1	53,3	250 - 260	[50]
1:1	1:1 - 10:1	20-60	275	[80]
2:1	4:1	30	340	[98]
1:0; 1:0,5; 1:1; 1:2	4,4:1	50	250	[53]

Mit steigenden Drücken ergab sich ein maximaler CO-Umsatz von 70%. Die Raum-Zeit-Ausbeute für Methanol und DME stieg ebenfalls mit höherem Druck an, allerdings in kleinerem Ausmaße [58].

Untersuchungen bezüglich der Katalysatormischung, Cu/ZnO/Al₂O₃ zu γ-Al₂O₃, mit 1:0, 1:0,5, 1:1 und 1:2 zeigten eine schnell ansteigend maximale DME-Ausbeute beim Verhältnis 0 bis 0,5 von 0% auf 15% an, danach jedoch nur bis ca. 20% [44].

Bei Einflussuntersuchungen des Synthesegasverhältnisses zeigte sich eine ansteigende maximale Methanolausbeute bei H₂:CO=1:1 bis 5:1 von 0% auf rund 10%, die DME-Ausbeute schwankte. Beträgt sie H₂:CO=1:1 noch knapp 30%, so senkte sie sich bei H₂:CO=2:1-3:1 auf ungefähr 20%, um dann wieder bei H₂:CO=4:1 auf 30% anzusteigen. Hiernach war die Ausbeute nahezu konstant. Ein Vergleich der Ausbeuten an DME und CO₂ zeigte, dass erst ab einem Verhältnis von H₂:CO=3:1 die DME-Ausbeute über der des CO₂ liegt. Der Umsatz an CO fiel für H₂:CO=1:1 auf 2:1 leicht um ca. 10% ab, um dann wieder um 10% für H₂:CO=7:1 anzusteigen. Darauf folgend schloss sich wieder ein leichter Abfall an. In weiteren Versuchen bei gleichen Reaktionsbedingungen wurde der Anteil an CO konstant gehalten, die Wasser-

stoffmenge und somit auch die GHSV von $H_2:CO=1:1$ auf $5:1$ erhöht. Der CO-Umsatz und der DME-Umsatz stiegen an bei Erhöhung von $H_2:CO$, durchliefen ein Maximum bei $4:1$, und fielen dann wieder leicht ab [58]. Ausgehend von $H_2:CO=4:1$ wurde in anderen Untersuchungen der Wasserstoff stufenweise durch Helium ersetzt. Sowohl für die Methanol- als auch für die DME-Ausbeute zeigte sich ein konstanter Anstieg [44].

Bei der Variation der Verweilzeit zeigte sich ein Abfall der DME-Ausbeute bei steigender Durchflussgeschwindigkeit bei einem Verhältnis von $H_2:CO=4:1$, $T=250^\circ C$ und $p=50$ bar. Hierbei wurde der GHSV von 30000 $1/h$ bis 200000 $1/h$ auf das Siebenfache erhöht, was die Ausbeute von 60% auf knapp 20% senkte. Die Werte der Ausbeute der reinen Methanolsynthese fielen hingegen von ca. 30% auf 10% ab. Der Unterschied in den DME-Ausbeuten liegt in der Kopplung. Zu Beginn hat sie noch eine Differenz von 30% , die, je schneller der Durchfluss ist, auf knapp unter 10% fällt. Die geringere Differenz lässt sich dadurch erklären, dass Methanol weniger Zeit hat abzureagieren, wenn das Gas schneller durch den Reaktor fließt [44]. Bei anderen Betrachtungen zum GHSV bei $T=275^\circ C$, $p=40$ bar und $H_2:CO=2:1$ fiel die DME-Ausbeute für Werte von 3000 $1/h$ bis ca. 13000 $1/h$ von 50% auf 30% ab. Dagegen blieb die Selektivität über den gesamten Bereich bei etwa 80% , der CO-Umsatz fiel jedoch von 80% auf rund 50% [58].

Kinetik

Die Kinetik der einstufigen Synthese ist in der Literatur kaum beschrieben. Dies hängt damit zusammen, dass es in der Industrie üblich ist, die Kinetiken, die der Entwicklung der Großprozesse dienen, nicht zu veröffentlichen. Zusätzlich ist der zweistufige Prozess immer noch Stand der Technik. Eine aktuelle Veröffentlichung von Mier et al. [59] beinhaltet als einzige eine Kinetik für die einstufige Synthese in einem Festbettreaktor. Der Parameterbereich sind Temperaturen von $225^\circ C$ bis $325^\circ C$, Drücke von $p=10$ bar bis 40 bar, Katalysatormassen von $1,6$ g bis 57 g und eine Katalysatormischung von $2:1$, Methanolkatalysator zu Dehydratisierungskatalysator. Das Synthesegasverhältnis lag bei den Untersuchungen konstant bei $H_2:CO=4:1$. Sie erstellten vier Reaktionsgleichungen für ein Modell 1:

$$r_{MeOH} = k_1 \left[f_{CO} f_{H_2}^2 - \frac{f_{CH_3OH}}{K_1} \right] \quad (4.10)$$

$$r_{DME} = k_2 \left[f_{CH_3OH}^2 - \frac{f_{CH_3OCH_3} f_{H_2O}}{K_2} \right] \quad (4.11)$$

$$r_{CO_2} = k_3 \left[f_{CO} f_{H_2O} - \frac{f_{CO_2} f_{H_2}}{K_3} \right] \quad (4.12)$$

$$r_{HC} = k_4 \left[f_{CO} f_{H_2} - \frac{f_{HC} f_{H_2O}}{K_4} \right] \quad (4.13)$$

Hierbei ist f_i die Fugazität der Komponente i und k_j und K_j die kinetische Konstante bzw. die Gleichgewichtskonstante der Reaktion j . Man erkennt, dass die Reaktion zu Kohlenwasserstoffen (r_{rc}) berücksichtigt wird. Dies begründet sich damit, dass im Versuch bei höheren Temperaturen die Bildung von Alkenen gefördert wird, was nicht zu vernachlässigen ist.

Für ein Modell 2 ergänzten sie einen H_2O -Hemmterm Θ für die Reaktionen (4.10) und (4.13).

$$\Theta = \frac{1}{1 + K_{H_2O} f_{H_2O}} \quad (4.14)$$

Auf die Dehydratisierungsfunktion (4.15) wurde Θ nicht angewendet, da, so argumentieren Mier et al., die Methanolsynthese der limitierende Schritt und die Dehydratisierung im Vergleich schneller ist. Somit ist Θ zu vernachlässigen

Für ein drittes Modell (Modell 3) wurde das erläuterte Modell 2 durch die Funktion der Methanolbildung aus CO_2 ergänzt (4.16).

$$r_{MeOH_{CO_2}} = k_5 \left[f_{CO_2} f_{H_2}^3 - \frac{f_{CH_3OH} f_{H_2O}}{K} \right] \quad (4.16)$$

Schlussfolgernd zeigten Mier et al. mit der Modellierung, dass das Modell 2 einen geringeren Fehler im Vergleich zu Modell 1 zeigt. Das Modell 3 wiederum erhöhten den Fehler um einen kleinen Anteil im Vergleich zu Modell 2. Dies wird damit erklärt, dass die Methanolsynthese aus CO_2 hier keine Rolle spielt.

Für eine industrielle Anwendung sind diese Untersuchungen allerdings nicht zu gebrauchen, da, wie in 4.2.1 erwähnt, die Geschwindigkeit der Deaktivierung, d.h. Sinterung, bei einem Kupferkatalysator ab ca. $280^\circ C$ sehr schnell ist.

Allgemein für die Kinetik der Reaktion fand Peng [20] heraus, dass bei CO -reichem Gas die Reaktionsgeschwindigkeit der Dehydratisierung größer ist als die der Methanolsynthese. Diese gleichen sich an, je näher die H_2 -Konzentration der des CO kommt. Han et al. [55] verglichen in Simulationen für Gleichgewichtsberechnungen das System Methanol- und Dehydrati-

sierungsreaktion ((4.1), (4.2)) mit dem System Methanol- und Dehydratisierungsreaktion plus WGS-Reaktion ((4.1), (4.2), (4.4)). Die DME-Ausbeute war ab 35% CO in der Synthesegasmischung (260°C, 50 bar) am besten.

4.3 Industrielle Herstellungsprozesse von DME

Die zwei wichtigen Verfahrensvarianten der industriellen DME-Herstellung sind bereits genannt worden, der zweistufige und der einstufige Prozess [22].

Anhand des Lurgi-DME-Verfahrens soll das zweistufige Verfahren erläutert werden (Vgl. Abb. 4-3). Hierbei ist der DME-Reaktor einer Methanolanlage nachgeschaltet. In diesem Prozess wird in der Trennkolonnen das DME über Kopf abgezogen; das im Abgas verbliebene DME wird mit Methanol ausgewaschen. Aus dem Sumpf der Kolonne zieht man das restliche Methanol und Wasser ab, welches zu großen Teilen in der Synthesegasherstellung wieder verwendet wird.

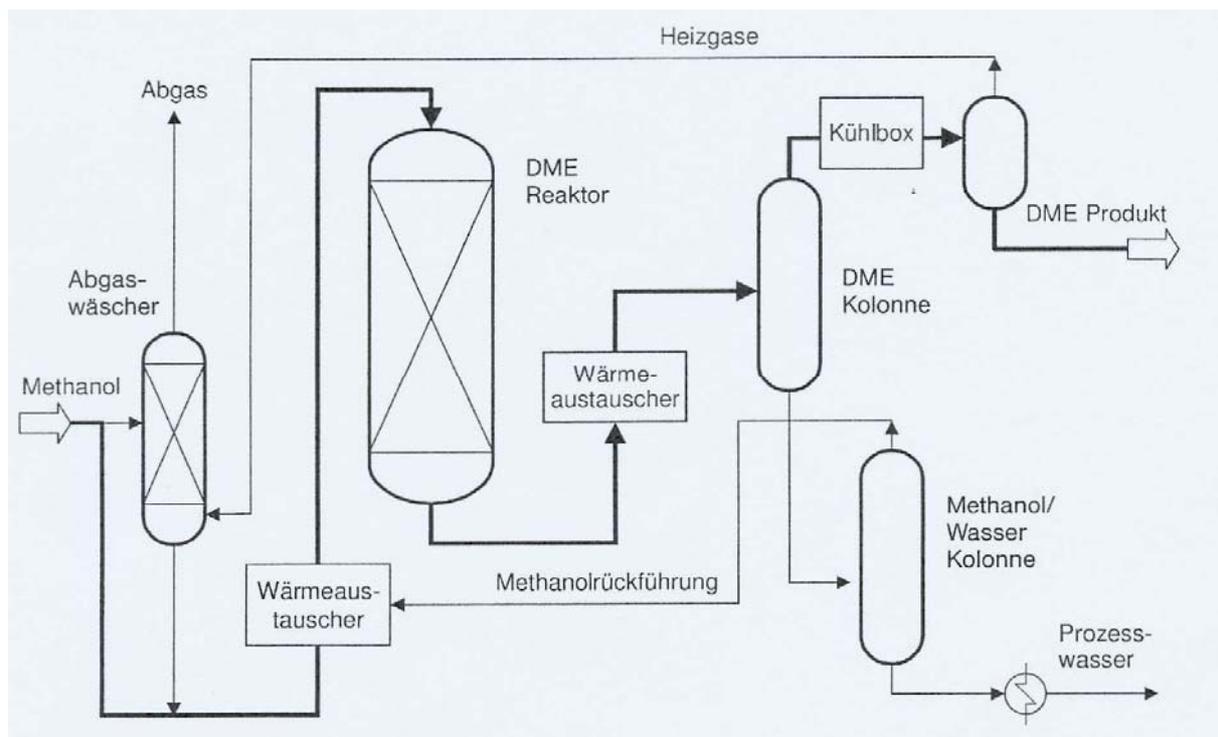


Abb. 4-3: Schema des zweistufiges DME-Verfahren von Lurgi nach Winnacker, Küchler [22]

Die Kosten einer DME-Anlage als “Add-On“ an eine große Methanolanlage sind relativ gering. Für eine 5000 t/d bzw. 1,7 Gt/a Produktion lägen die Kosten unter 10% (≈ 50 Mio €) der Gesamtinvestition [22, 60].

Bei der einstufigen Direktsynthese (Vgl. Abb. 4-4) wird das Synthesegas direkt in einem Reaktor zu DME umgesetzt.

Der bisher einzige industrielle Prozess in dieser Art ist der Slurry-Prozess der JFE Holdings (Japan), die eine Anlage mit 5t/d betreibt. Eine Kapazitätserhöhung ist in naher Zukunft geplant.

Nachteilig bei diesem einstufigen Verfahren ist die große Wärmetönung bei der DME-Synthese, die dem Kupferkatalysator schaden kann, falls die Wärme nicht ausreichend abgeführt wird. Zusätzlich bildet sich H_2O , das den Dehydratisierungskatalysator blockiert und das CO wird zu CO_2 umgesetzt. Von Vorteil ist, dass die Synthese mit CO-reichem Synthesegas betrieben werden kann.

Anbieter der DME-Herstellungstechnologie sind derzeit Haldor Topsoe, Lurgi, Toyo, Mitsubishi Gas Chemicals und JFE Holdings (Japan), ein weltweit tätiger japanischer Stahlerzeugungskonzern. Die Weltjahresproduktion an DME lag im Jahre 1999 bei rund 150 kt/a [61]; bis zum Jahr 2010 wird sich diese deutlich erhöhen.

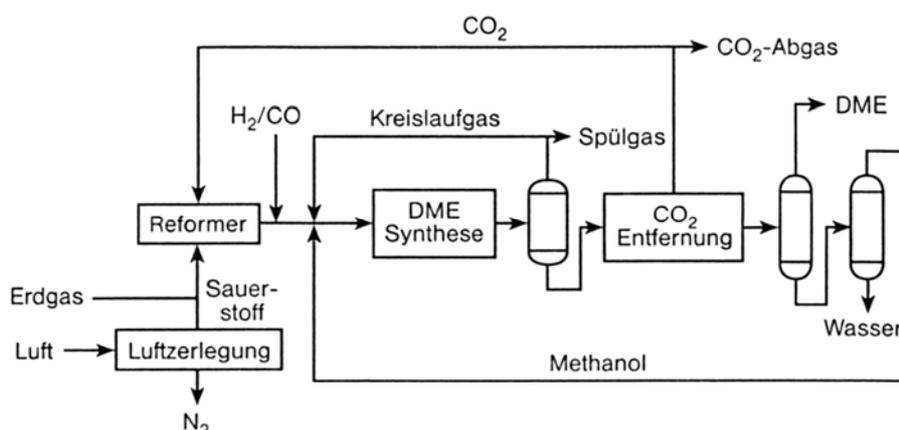


Abb. 4-4: Fließbild der einstufigen Direktsynthese von Synthesegas zu DME nach Winnacker, Küchler (geändert) [22]. ($H_2:CO=3:1$ bei Erdgasreformierung, $H_2:CO=1:1$ bei partieller Oxidation von Erdgas.)

Speziell die vielen Entwicklungen in China, wie im Folgenden auch aufgezeigt, sind so zahlreich, dass sich eine genaue Produktionsmenge nicht abschätzen lässt. Die Nachfrage an DME im asiatischen Raum wird bis zum Jahre 2020 auf 200 Mt/a geschätzt [62].

In **Japan** wurde von JFE Holdings zu Forschungszwecken ein einstufiger Slurry-Reaktor mit 100 t/d untersucht. Hierbei wurden Umsätze beim Synthesegas von 95% und eine DME-Produktselektivität von 90% erreicht. Als Edukte für die Synthesegasproduktion sollen in Zukunft Erdgas, Kohle und Biomasse genutzt werden [3, 63]. Für Kohle und Biomasse, die bekanntlich einen hohen CO-Anteil im Synthesegas liefern, sollen WGS-Reaktoren vorgeschaltet sein. Die Projekte wurden mit der europäischen Firma Total (Frankreich) durchgeführt

[64]. Größere Anlagen sind von der JFE mit anderen Partnern in Katar, Indonesien und Australien geplant, die eine Kapazität von 2500 bis 4000 t/d haben sollen. Die Produktion soll ab 2010 laufen [65]. Ebenso plant die ein japanisches DME-Konsortium, Japan DME Ltd., in West-Australien Kapazitäten von 5000 t/d, Mitsubishi & Co. 7000 t/d im Iran und in Indonesien [65].

Die größten Projekte sind derzeit in **China** im Bau bzw. geplant, die in den nächsten fünf Jahren zu einer Gruppe von großen DME-Anlagen führen werden (Tab. 4-4). Ursächlich hierfür ist die große Energienachfrage (Öl und LPG) in diesem Land. Produziert werden soll hauptsächlich mit dem Edukt Kohle, wovon China sehr große Ressourcen besitzt; aber auch Erdgas kommt zum Einsatz.

Momentan gibt es in China ca. 50000 Kleinkunden für DME, meist in ländlichen Gebieten [62]. Ab 2008 soll eine kommerzielle DME-betriebene Busflotte in Dienst gestellt werden [67].

Tab. 4-4: Industrielle Projekte von DME-Anlagen in China [66]

Land	Edukt	Größe	Fertigstellung
Lutianhua Group (Sichuan Province)	Erdgas	110 kt/a	voraus. 2008
Shangdong Jiutai Chemical Industry (Inner Mongolia)	Kohle	1000 kt/a	2009
Shenhua Ningxia Coal Industry (Ningxia Province)	Kohle	830 kt/a	2008
Guizhou Tianfu Chemical (Guizhou Province)	Kohle	180 kt/a	2009
Yunannan Riches Chemical Industry (Yunannan Province)	Kohle	170 kt/a	2009

Auch in **Korea** [68] laufen Planungen für DME-Anlagen. Hier sollen in den Jahren 2009 bis 2012 rund 3000 t/d bzw. 1 Mt/a mit dem Edukt Erdgas produziert werden. Der Prozess wird laut Angaben ein einstufiger Festbettprozess sein. Hierzu laufen momentan verschiedene Tests.

Im **Iran** sollen ab dem Jahre 2008 rund 0,8 Mt/a an DME hergestellt werden. Den Katalysator liefert die Firma Haldor Topsoe, die zu den Marktführern der Dehydratisierungskatalysatoren gehört. Als Edukt wird Erdgas eingesetzt [69].

Im **europäischen Raum** ist Schweden Vorreiter für Nutzung und Herstellung von Biokraftstoffen sowie DME. Ende 2005 wurde eine „Commission on Oil Independency“ gegründet, die bis zum Jahr 2020 eine Ölunabhängigkeit ansteuert. Die Firma Chemrec will ein Abfallprodukt der Zellstoffindustrie nutzen. Der so genannte „Black Liquor“ (Schwarzlauge) soll zur Rückgewinnung der Holzaufschlußchemikalien nicht mehr wie bisher verbrannt sondern vergast und das gereinigte Synthesegas zu DME/Methanol umgesetzt werden. DME-Demoanlagen sind ab 2008 geplant. Längerfristig soll sich DME in Schweden als Biokraftstoff der zweiten Generation durchsetzen. Spezielle Motoren dazu werden von Volvo entwickelt. Die Synthese wird hierfür von Haldor Topsoe geplant; zusätzlich sind Linde AG für die Synthesegasreinigung in Form einer Rectisol-Wäsche und Uhde GmbH für die Claus-Anlage integriert [66, 70]. Die schwedische Stadt Vaxjö verfolgt ebenfalls das Ziel ohne fossile Brennstoffe auszukommen. Beim so genannten Chrisgas-Projekt werden Holz- und Waldabfälle über eine druckaufgeladene zirkulierende Wirbelschicht-Vergasung in Synthesegas umgewandelt. Zwischen 2010 und 2012 soll die Großanlage eine zweistufige DME-Synthese enthalten, die rund 170 kt/a DME produzieren kann. Für die Nutzung als Treibstoff sind ebenfalls Volvo Fahrzeuge integriert [66, 71].

4.4 Eigenschaften und Anwendungen von DME

Eigenschaften

Dimethylether (DME) ist der einfachste Ether und unter Standardbedingungen (1 atm, 20°C) ein ungiftiges, schwach narkotisches und farbloses Gas. Die wichtigsten Eigenschaften sind in Tab. 4-5 aufgeführt und mit anderen Kraftstoffen/Energieträgern verglichen. DME besitzt stofflich, wie zu sehen ist, große Ähnlichkeit mit den Flüssiggasen Propan und Butan. Ebenfalls in der Tabelle aufgeführt ist Diesel, da es durch DME ersetzt werden kann. Methanol ist als Zwischenprodukt der DME-Herstellung ebenfalls gezeigt.

Anwendungen

Die Anwendungen von DME lassen sich grundsätzlich in zwei Bereiche klassifizieren, zum einen direkt als **Treibstoff** durch Verbrennung in Dieselmotoren oder Turbinen etc. oder nach Reformierung als Methan bzw. Wasserstoff. Zum anderen kann DME als **Basischemikalie** für weitere Umsetzungen genutzt werden.

Das Interesse an DME als Dieseleratz steigt weltweit, so sind Japan [72] und China [66, 67] sehr interessiert an dessen Nutzung. Auch Brasilien zeigt Interesse an DME als Treibstoff für abgelegene Gegenden [73]. Ebenso schenkt man dem DME im Iran sehr große Beachtung,

was nicht zuletzt an den großen Produktionen zu sehen ist [66, 69]. Im europäischen Raum ist in Schweden das Interesse am größten. Hiermit will man die Abhängigkeit von Öl-exportierenden Ländern mindern, da DME als Treibstoffalternative der Zukunft und Biokraftstoff der 2. Generation gilt. Eine Treibstoff-Analyse liefern Semelsberger et al. [74]. Diese Analyse bezieht sich auf die USA, kann aber allgemein übertragen werden. Sieben Kriterien wurden untersucht: Verfügbarkeit, Wirtschaftlichkeit, Akzeptanz, Umweltverträglichkeit, Sicherheit, Technologie und Vielseitigkeit. Diese müssen im Hinblick auf den Ersatz der aus Öl erzeugten Treibstoffe sinnvoll erfüllt sein:

Mit **Verfügbarkeit** wird erfragt, ob Produktionsstätten existieren und welche Kapazitäten diese liefern. Die bereits erwähnte Weltjahresproduktion an DME (Kap.4.3, S.42) und die im Bau befindlichen Anlagen weisen auf eine steigende Verfügbarkeit hin, welche sich fast ausschließlich auf die asiatischen Räume und den Nahen Osten konzentriert. DME hat auch den Vorteil, dass es einfach zu transportieren ist, da es bei Umgebungstemperatur schon bei rund 5 bar flüssig ist.

Tab. 4-5: Kraftstoffrelevante Eigenschaften von DME, Flüssiggasen, Methanol und Diesel [22, 66, 75, 76]

Eigenschaft	Einheit	DME	Methanol	Propan	Butan	Diesel
Chemische Formel		CH ₃ OCH ₃	CH ₃ OH	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C _n H _{1,8n}
Molmassen	g/mol	46	32	44	58	ca. 200
Dichte (flüssig) (STP)	kg/m ³	668	796	501	610	830
Siedepunkt	°C	-24,9	65	-42,1	-0,5	200-360
Flammpunkt	°C	-42	22	-104	-40-	75
Zündtemperatur	°C	235	470	470	365	200
Zündgrenzen (Luft)	%	3,4 - 17	2,1 – 9,4	2,1 – 9,4	1,9 – 8,4	4,3-19
Unterer Heizwert	MJ/kg	28,4	19,7	46,4	45,7	~44
Oktanzahl	ROZ	-	106-108	96	96	30
Cetanzahl	CZ	>56	3	5	n.g.	50

Zur Verteilung des DME kann nach Ausbau und Modifizierung die Infrastruktur des LPG genutzt werden. In die Betrachtung der Verfügbarkeit gehen ebenfalls die Ressourcen ein, die

nötig sind um DME zu erzeugen. Ein Vorteil ist, dass für DME als Rohmaterial sowohl fossile (Erdgas, Kohle) als auch erneuerbare Ausgangsstoffe (Holz, Stroh etc.) dienen können [66].

Die **Wirtschaftlichkeit** spielt die größte Rolle bei der Beurteilung eines neuen Kraftstoffs. Die Kosten stehen in direktem Zusammenhang mit dem Feedstock, derzeit hauptsächlich Erdgas. Der Preisanstieg könnte durch sinnvolle Nutzung von Kohle und Biomasse als Ausgangsmaterial möglicherweise gedämpft werden. Eine Berechnung von JFE Holdings [3] anhand eines DME Slurry Prozesses mit einer Anlagegröße von 2500 t/d und eines DME-Transports über 3700 km, kam auf einen Preis von 5-14 US\$/GJ bei Erdgaspreisen von rund 4-7 US\$ pro MMBtu (1 MMBtu = 1055 MJ = 293,06 kWh). Im Vergleich hierzu wurden Benzin und Diesel mit je 6-12 US\$/GJ angegeben. De Mestier du Bourg [64] betont, dass die beiden größten Herausforderungen auf dem Weg zum kommerziellen Treibstoff die Produktionsmenge und die Prozesse sind, die weiter verbessert werden müssen. Es wird sich allerdings zeigen, wie der Markt den Preis bestimmt, wenn DME als Treibstoff in größeren Mengen verwendet wird. Man vermutet, dass der Preis von DME zunächst weiter sinken wird, da die Kapazitäten in den nächsten Jahren deutlich steigen werden. Betrachtungen von Eucar:Concawe/JRC³ [77] bescheinigen dem DME ebenfalls eine hohe Energieeffizienz. Ergänzend ist allerdings noch die Effizienz des DME als Kraftstoff- bzw. Dieseleratz zu erwähnen. Um eine äquivalente Betriebsweise, wie bei z.B. einem herkömmlichen Dieselmotor zu erreichen, müsste durch die geringe Energiedichte der Tank die doppelte Größe haben. Auch das Einspritzsystem sollte modifiziert werden. Eine Herausforderung liegt in der geringeren Viskosität des DME, was zu Leckagen führt und eine starke Flüchtigkeit bedeutet. Auch die Schmierfähigkeit ist schlechter als die von Diesel, wodurch Additive nötig werden [61].

Auch die **Akzeptanz** ist eine wichtige Größe. Es muss zum einen geklärt sein, in wie weit eine sichere Handhabung gewährleistet ist. Zum anderen muss eine Infrastruktur vorhanden sein, die das Betanken flächendeckend ermöglicht. Hier lässt sich ein Vergleich zum Flüssiggas-Treibstoff ziehen; zwar ist die Infrastruktur noch nicht vollständig und großflächig ausgebaut, kann aber sowohl für LPG als auch für DME genutzt werden. Auch der Transport des DME ist mit kleinen Modifikationen ähnlich dem der Flüssiggase durchführbar.

Good et al. untersuchten die **Umweltverträglichkeit**. Danach ist DME ein umweltfreundlicher Stoff mit geringem Erderwärmungspotenzial und einer kurzen Halbwertszeit in der Troposphäre [78, 79]. Im Vergleich zu Kraftstoffen aus Erdöl treten bei der Nutzung von DME in Motoren oder Turbinen deutlich verminderte NO_x-, Kohlenwasserstoff- und CO-Konzentrationen auf. Auch die Partikelemission ist gering, denn die Verbrennung ist wegen der Sauerstoffbindung rußfrei [80, 81]. Auf Grund der Reinheit des Synthesegases enthalten

³ Eucar (Europäische Verband für Fahrzeugforschung und –entwicklung); Concawe (Europäische Umweltverband der Mineralölwirtschaft); JRC (Generaldirektion Joint Research Center der EU)

die Abgase kein SO_x . Untersuchungen von Eucar:CONcawe/JRC zu Well-to-Wheel⁴ Emissionen zeigten, dass DME am wenigsten Treibhausgas ausstößt - gleichgültig, ob mit fossilen oder mit erneuerbaren Edukten erzeugt [77, 78]. Hinzu kommt, dass mit DME betriebene Motoren deutlich leiser sind.

Des Weiteren spielt die **Sicherheit** eine Rolle bei der Akzeptanz in der Bevölkerung. Auf den menschlichen Körper hat, außer einem narkotischen Effekt, keinen Einfluss, da er nicht kanzerogen, nicht mutagen und nicht teratogen wirkt [58, 78, 82]. Allerdings muss bei der Nutzung von DME beachtet werden, dass es sehr flüchtig und hochexplosiv ist.

Die **DME-Technologie** ist prinzipiell verfügbar, sowohl im zweitstufigen als auch im einstufigen Verfahren (Siehe Kap. 4.3). Entwicklungsbedarf besteht sicherlich noch in der einstufigen Variante. Ein direkter Vergleich der beiden möglichen Verfahren steht noch aus, die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag dazu liefern.

Der letzte zu betrachtende Aspekt ist die **Vielseitigkeit** von DME, d.h. die Anzahl der Ausgangsmaterialien und die Möglichkeiten seiner Anwendung. Die Eduktpalette wurde bereits bei der Verfügbarkeit aufgezählt; die Anwendungsmöglichkeiten sind weit gefächert.

Genauere Tests zum Verhalten von DME in als Kraftstoff in Dieselmotoren wurden beispielsweise in Japan durchgeführt. Die NKK Corporation bestätigt mit Untersuchungen an einem gewöhnlichen Dieselmotor die gute Performance bezüglich Leistung und Umweltschonung. Es mussten ausschließlich am Einspritzsystem kleine Veränderungen vorgenommen werden. Der Motor selbst benötigte keine Modifizierung [83]. Ebenfalls positive Ergebnisse zur Verbrennung im Motor, speziell zur Einspritzung veröffentlichten Lee et al. [81, 84]. Der kooperative Zusammenschluss CO-OP Eco Vehicle Development Co., dem u.a. Toyota, Mitsubishi und JFE Holdings angehören, verfolgen das Ziel, Fahrzeuge mit geringen Emissionswerten zu entwickeln. Hierzu sollen Feldversuche mit LKWs über weite Strecken stattfinden [85]. Auch in China werden Alternativen zu Treibstoffen aus Erdöl gesucht, hierzu fanden ebenfalls Studien zu DME-Motoren statt [86, 87]. Der Hauptgrund für Chinas Interesse ist die hohe Energienachfrage. Mit Kohle, aber auch Biomasse, als Edukt will China die Herstellung von DME angehen [88]. Seit 2001 gibt es Untersuchungen zur Treibstoffnutzung aus Polen [89], Dänemark [90, 91] und Russland [92].

Neben der Anwendung als Kraftstoff für Fahrzeuge, wird DME auch in Turbinen zur Energieerzeugung ein hohes Potenzial auf Grund niedriger Emissionswerte und guter Leistungen

⁴ Der Begriff Well-to-Wheel beschreibt die systematische Erfassung aller Effekte der Kraftstoffbereitstellung vom Ausgangsstoff bis zur Bewegung der Reifen.

nachgesagt, speziell im Vergleich zu Erdgas. Neben verbesserten Emissionswerten erhöhte sich der Wirkungsgrad von 54,4% bei Erdgas auf 55,9% bei DME [93, 94]. In Japan testet JFE Holdings eine 4 MW Gasturbine und DME-betriebene Boiler [95, 96]. Ähnliche Tests laufen derzeit in Korea [96].

Viel versprechend ist auch die Nutzung von DME als Flüssiggas (LPG) -Blender oder -Ersatz. Die Vorteile bei Verbrennung, Lagerung und der Sicherheit sind ähnlich der der Flüssiggase. Beide sind vollständig mischbar [61, 65]. Es zeigte sich auch, dass mit DME-Beimischungen unter 25 Vol.-% die LPG-Infrastruktur ohne Umbauten verwendet werden kann [64]. Der Heizwert von DME ist im Vergleich zu Propan/Butan (Vgl. Tab. 4-1) geringer, jedoch höher als z.B. von Methan (36 MJ/ Nm^3). Eine Anwendung von reinem DME als Flüssiggasersatz würde allerdings größere Modifikationen bezüglich Pumpen und Dichtungen bedeuten. Preislich gesehen kann DME derzeit billiger als Flüssiggas angeboten werden, da die Nachfrage noch nicht sehr groß ist, allerdings muss der Markt vor dem Start größerer Projekte sondiert werden [61].

DME kann aber auch als Edukt zur LPG-Herstellung dienen. Fujimoto et al. untersuchten sowohl die Umsetzung von Methanol/DME-Gemischen [97] als auch von reinem DME [98] zu LPG. Hierzu verwendeten sie Katalysatormischungen aus Zeolithen (ZSM-5, USY) und einem Hydrierungskatalysator (Pd/SiO₂, Pt/C). Sie erzielten DME-Umsätze von 100% und LPG-Selektivitäten von rund 65% mit dem Gemisch (Pd/SiO₂)/USY, verbrauchten aber wertvolles H₂.

DME besitzt auch bei der Nutzung als **Chemikalie** ein großes Potenzial.

Die Nachfrage an Propylen und Ethylen steigt ständig, wodurch hohen Preisen auf dem Markt entstehen [99]. Die Produktion von Olefinen aus Methanol (*MTO*) ist ein bekannter Prozess, der schon großtechnisch in Betrieb ist [100, 101]. Die Reaktion hierzu läuft über DME als Zwischenprodukt, so dass es auch als Ausgangsprodukt für die Olefinherstellung (*DTO*) eingesetzt werden könnte. Durch eine geeignete Auswahl an Katalysatoren lassen sich hohe Ausbeuten erzielen. Zur sauer katalysierten Umsetzung werden Zeolithe benutzt, z.B. H-ZSM-5 [99, 102] oder SAPO-34 (Silicium-Aluminiumphosphat) [103]. Die Lurgi AG verfolgt hauptsächlich die Umsetzung von Methanol zu Propylen. Die größten im Bau befindlichen Anlageprojekte in China, Lateinamerika und im Nahen Osten sind alle zweistufig [2, 104]. Auch in Japan gibt es Projekte zur Herstellung von Olefinen [65, 105].

Ferner von Bedeutung ist die Anwendung als Wasserstoffspeicher. In verschiedenen Untersuchungen geht es um die Reformierung von DME zu H₂ mit verschiedenen Katalysatoren [98, 106, 107]. Zusätzlich entstand die Idee, DME direkt vor einer Brennstoffzelle in Wasserstoff umzuwandeln. Zur Verwendung sollen hauptsächlich Niedertemperatur-Brennstoffzellen kommen [78, 108]. Untersuchungen zu direkt betriebenen Brennstoffzellen werden auch im Rahmen verschiedener Forschungsprojekte durchgeführt [66, 109, 110], jedoch ist für eine

verbesserte Performance noch weitere Forschungsarbeit notwendig, da im Vergleich zur Methanol- oder Wasserstoff-Zelle noch ein Leistungsgefälle vorhanden ist.

Ebenso wird DME als Edukt für weitere Chemikalien [66] eingesetzt, z.B. zur Herstellung von Methylacetat, einem Lösungsmittel in Lacken, Klebstoffen und Farben [111], ebenso für Dimethylsulfat [85], das in Labor und Technik zur Methylierung von Carbonsäuren, Aminen, Phenolen und zur Herstellung von Kosmetika, Farben, Agroprodukten und Medikamenten [66] verwendet wird. Auch die Oxidation von DME zu Formaldehyd ist möglich [112].

Als Reinstoff findet DME als Kühlmittel Anwendung [66, 92, 113] und soll Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW engl. CFC), z.B. R134, und teilhalogenierte Fluorchlorkohlenwasserstoffe (HFCKW engl. HCFC), z.B. R12, ersetzen, da diese ein sehr hohes Treibhauspotenzial besitzen. Jung et al. [114] untersuchten die Performance von DME in einem DME/R134a-Gemisch als R12-Ersatz. Hier zeigte sich, dass die Performance bei jeder Erhöhung des DME-Anteils im Gemisch immer besser wurde. Ebenso ergaben Experimente von Zhong et al. [115], dass die Kühlleistung von DME in einem handelsüblichen Kühlschranks deutlich besser war als die des ersetzten R12. Diese Ergebnisse wurden von Liu et al. [113] aufgegriffen und thermodynamisch sowie experimentell in einem Kühlkreislauf weiter untersucht. Berechnungen ergaben, dass die Performance von DME besser sei als die von R134A, was sich experimentell aber nicht bestätigen ließ. Zusätzlich wurde gezeigt, dass Anlagen, die mit R134a gefahren werden, ohne Probleme auf DME umgestellt werden konnten. Abschließend wird auf die niedrigeren Kosten von DME im Vergleich zu den genannten Kühlmitteln hingewiesen. Nachteilig erscheint die leichte Entzündlichkeit, die eine Verkleinerung der Füllkapazität sowie zusätzliche Sicherheitsmessungen notwendig machen.

Ebenso kommt DME als Treibgas in Deo- oder Haarspraydosen zum Einsatz, um FCKW oder Flüssiggase zu ersetzen [58, 78, 82].

Ausblickend wurde auf der Konferenz der International DME Association 2006 (DME2) prognostiziert, dass der größte Markt der Zukunft der DME-Markt als LPG-Beimischung sein wird, gefolgt von der Energieerzeugung. Als drittstärkster Markt wurde die Verwendung als Kraftstoff genannt.

5 Experimentelle Vorgehensweise

5.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Zur Bestimmung der Reaktionskinetik wurde die in Abb. 5-1 dargestellte Laboranlage verwendet. Fotografien der Anlage und des Reaktors befinden sich im Anhang A.2.

Die Beschreibung der Mitteldruckapparatur **Kati II** (Katalyst – Investigation) als Blockfließbild ist in fünf Teile gegliedert:

1. Dosierung der gasförmigen Edukte
2. Dosierung von verdampften Flüssigkeiten
3. Festbett-Rohrreaktor
4. Druckmessung und- regelung
5. Analytik

Dosierung der Edukte

Für die Regelung der Gasmassenströme (Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Argon) beim stationären Betrieb der Anlage wurden thermische Massendurchflussregler (*MFC*, Mass flow controller, Bronkhorst High-Tech B.V.) eingesetzt. Diese besitzen einen maximalen Durchfluss von 100 ml_N/h. In den *MFCs* wird ein kleiner Teil des Gases über eine Bypass-Kapillare geführt. Zwischen zwei Temperatursensoren wird durch eine Heizwicklung Wärme eingebracht. Der Massenstrom errechnet sich aus der gemessenen Temperaturdifferenz und der bekannten spezifischen Wärmekapazität. Die *MFCs* wurden mit Stickstoff kalibriert, beim Einsatz anderer Gase muss ein Umrechnungsfaktor für die Volumenströme beachtet werden.

Als Gase wurden Ar 6.0, H₂ 6.0 und CO 2.0 verwendet.

Dosierung von verdampften Flüssigkeiten

Um dem Reaktor auch Wasser- bzw. Methanoldampf zuführen zu können, wurde ein Flüssigkeits-Massenflussregler (*LFC*, LiquiFlow® Bronkhorst High-Tech B.V.) integriert. Dieser wurde mit Wasser kalibriert und kann bis zu maximal 5 g/h liefern. Für Methanol muss entsprechend den *MFCs* für Gas ein Umrechnungsfaktor berücksichtigt werden. Der nötige Vor- druck für den *LFC* wird mit einem Anschluss an eine Gasleitung gewährleistet.

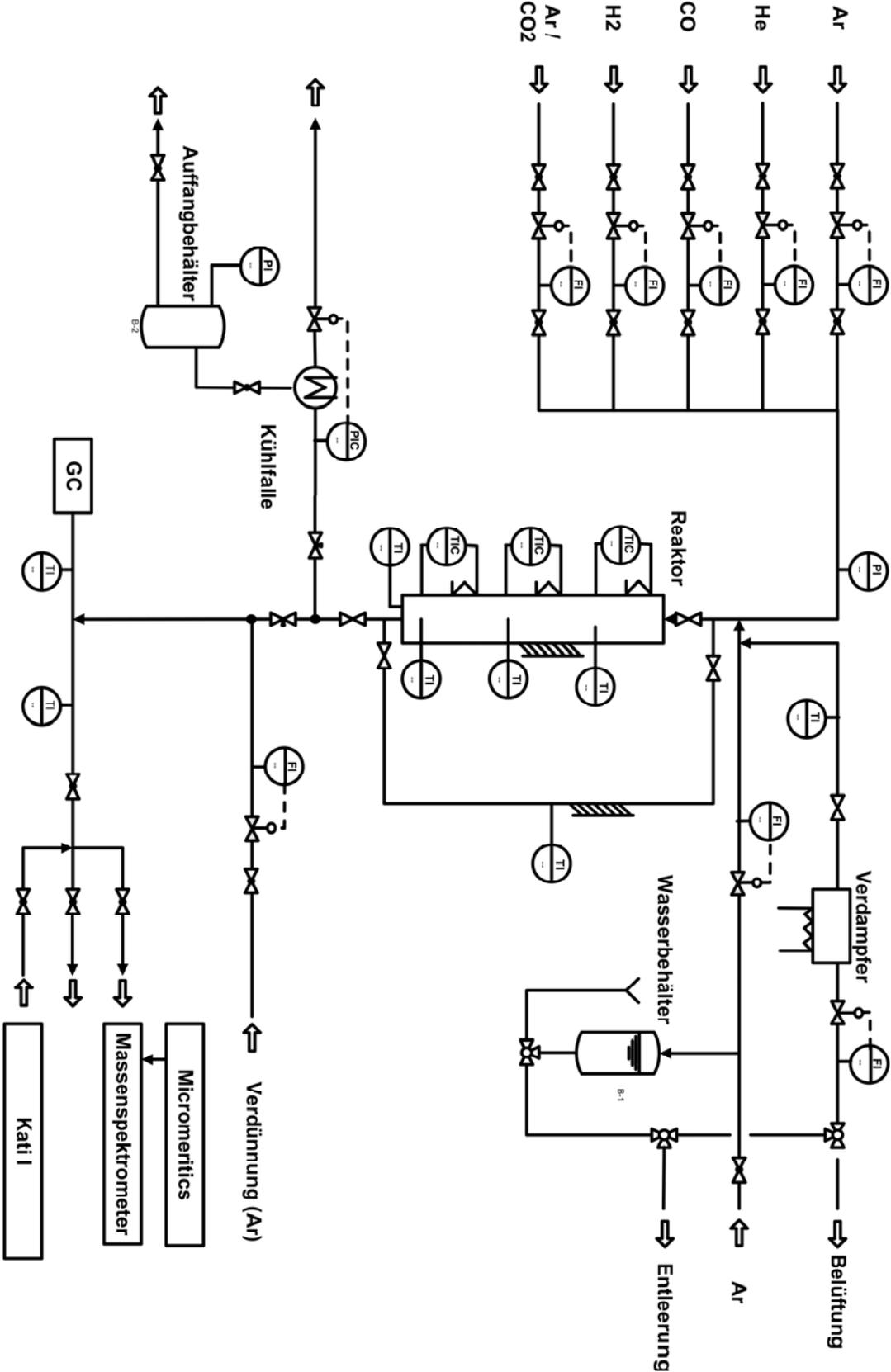


Abb. 5-1: R&I-Fließbild der Laboranlage

Das flüssige Medium wird dem Direktverdampfer (DV 2 Adrop) durch den *LFC* dosiert zugeführt und auf die Verdampferfläche gesprüht. Die erzeugte Dampfmenge richtet sich allein nach der zugeführten Flüssigkeitsmenge, eine Dampfstrom-Durchsatzmessung ist nicht notwendig. Der Verdampfer hat eine maximale Betriebstemperatur von $T = 400^{\circ}\text{C}$ und kann bei einem Druck bis $p_{max} = 100$ bar betrieben werden.

Festbett-Rohrreaktor

Der verwendete Rohrreaktor ist für Drücke bis 100 bar ausgelegt und besteht aus einem für die untersuchten Reaktionen katalytisch nicht-aktiven Edelstahlrohr (Estaro Werkstoff 1.4841; 21,3 * 2,6; Innendurchmesser 16,1; 300 mm Länge). Er wird an beiden Enden über Metallflansche mit Verbundstoffdichtungen abgedichtet. Drei unabhängige Heizzonen in gleichen axialen Abständen entlang des Reaktors ermöglichen isothermen Betrieb des Reaktors. Die Wärmezufuhr geschieht über Heizschnüre (Horst, 230V-250W-450°C). Um die Innentemperatur zu messen, sind entlang des Rohres im Abstands von 100 mm drei Swaglok-Zugänge für jeweils ein Mantel-Thermoelement (Rössel, NiCr-Ni, 1/16“) eingebracht. Zusätzlich befinden sich im gleichen Abstand drei Thermoelemente am äußeren Mantel des Reaktors. Die Temperatur des mittleren Thermoelements, d.h. im Bereich der Katalysatorposition, wird über die Innentemperatur des Reaktors geregelt. Das obere und untere Heizband regelt man über die Außenreakortemperatur am Reaktor. Die Reaktionstemperatur wird über einen Softwareregler auf $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten. Der Reaktor ist bis maximal 450°C ausgelegt. Ober und unter dem Katalysator befand sich SiC (rund 193g), die Partikelgrößenverteilung ist in Anhang A.3 zu sehen.

Die genaue Eduktzusammensetzung wird über einen Bypass bestimmt, der mittels Hochtemperaturventile um den Reaktor herumgeführt wird. Diese Leitung ist ebenfalls beheizt, um Kondensation zu unterbinden. Nach dem Reaktorausgang wird der Gasstrom zweigeteilt. Der kleinere Splitstrom wird über ein Nadelventil der Analyse zugeführt, der größere wird zur Druckregelung verwendet. Beide Leitungen sind ebenfalls geheizt.

Druckmessung und- regelung

Die Druckmessung bzw. -regelung funktioniert mit einer Einheit der Firma Bourdon Haenni. Der Gasstrom wird der Druckregelung über eine Kühlfalle zugeführt. Durch Kühlung mittels eines Peltier-Elements werden Wasser, Methanol und Dimethylether auskondensiert und in einem Sammelbehälter aufgefangen um Flüssigkeiten von dem empfindlichen Druckregelventil fernzuhalten. Ausschließlich die Gase, die die Kühlfalle passieren, erreichen das Druckregelventil. Durch die differentielle Regelung dieses Ventils ist gewährleistet, dass es zu keinen großen Druck- und Volumenstromschwankungen im Reaktor kommt.

Analytik

Zur Online-Analyse der Gaszusammensetzung wurde ein Quadrupol Massenspektrometer (Thermo Star 200 Pfeiffer) mit Sekundärelektronenvervielfacher Detektor (CH-TRON) eingesetzt. Über die Anzeige der Verläufe der jeweiligen Gasmassen gegen die Zeit wurde die Stationarität geprüft. Ein Teil dieses Stromes zum Massenspektrometer kann mit Hilfe eines Loop Filling Managers (*LFM*) (Teuner – Analysetechnik GmbH) entzogen werden. Hierbei werden mit Hilfe einer Vakuumpumpe die Probeschleife und ein externes Volumen evakuiert. Im Anschluss füllt der *LFM* beide mit dem zu analysierenden Gas. Dies geschieht mit einem vorgegebenen Druck von 900 mbar. Ist dieser Druck erreicht, wird das Signal an den *GC* gegeben und der Inhalt der Probeschleife wird mit Hilfe eines Trägergases zu den Säulen gespült. Durch den konstanten Fülldruck wird eine sehr hohe Wiederholbarkeit gewährleistet.

Der zur quantitativen Analyse eingesetzte Gaschromatograph (Hewlett Packard, HP 6890 Series) hat zwei in Reihe geschaltete Säulen, eine Molekularsiebsäule (HP 5Å/25m x 0,32mm) und eine HP-Plot U Säule (HP 10µm/30m x 0,32mm). Detektiert wurde im Anschluss mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (*WLD*), gefolgt von einem Flammenionisationsdetektor (*FID*).

Der *GC* enthält zwei Schaltventile. Ventil 1 regelt die Schaltung der Probeschleife. In der Off-Position ist die Probeschleife mit dem *LFM* verbunden und nur Trägergas durchströmt die Säulen. Ist die Probe eingebracht, schaltet das Ventil auf die ON-Position, in der das Trägergas die Probe zur Säule spült. Nach Ventil 1 ist die Molekularsiebsäule geschaltet, über die alle Proben laufen. Im Anschluss ist das Ventil 2 installiert, welches die zweite Säule isoliert oder dazuschaltet. In der ON-Position ist die HP-Plot U Säule isoliert, in der Off-Stellung ist sie in Reihe geschaltet. Die Applikation und die Produkte, die mit dieser Säule detektiert werden, sind im Anhang A.4 zu finden.

Tab. 5-1: Retentionszeiten der einzelnen gemessenen Komponenten bei der verwendeten Applikation am jeweils verwendeten Detektor.

WLD		FID	
2,4s	CO ₂	4,1s	Propen
5,4s	DME+H ₂ O	5,3s	DME
6,3s	MeOH	6,3s	MeOH
8,3s	H ₂	6,4s	Buten
9,6s	CO	9,6s	CH ₄

Zur Anschauung werden für eine Messung bei $T=250^{\circ}\text{C}$, $p=51\text{ bar}$, $\text{H}_2:\text{CO}=2:1$ und einem Volumenstrom von $100\text{ml}_\text{N}/\text{min}$ zwei GC-Spektren der beiden Detektoren (*FID* (1) und *WLD* (2)) in Abb. 5-2 aufgeführt mit der Zuordnung der Peaks zu den Stoffen. Die nicht bezeichneten Peaks bei 2,5 und 7,0 sind Schaltpeaks. Die Retentionszeiten, d.h. die Zeitpunkte an denen die verschiedenen Stoffe detektiert werden, zeigt Tab. 5-1.

Die gesamte Anlage wird über eine PC-interne SPS (Speicherprogrammierbare Steuerung) der Fa. Phoenix Contact und unterlagerten Interbus[®]-Stationen gesteuert.

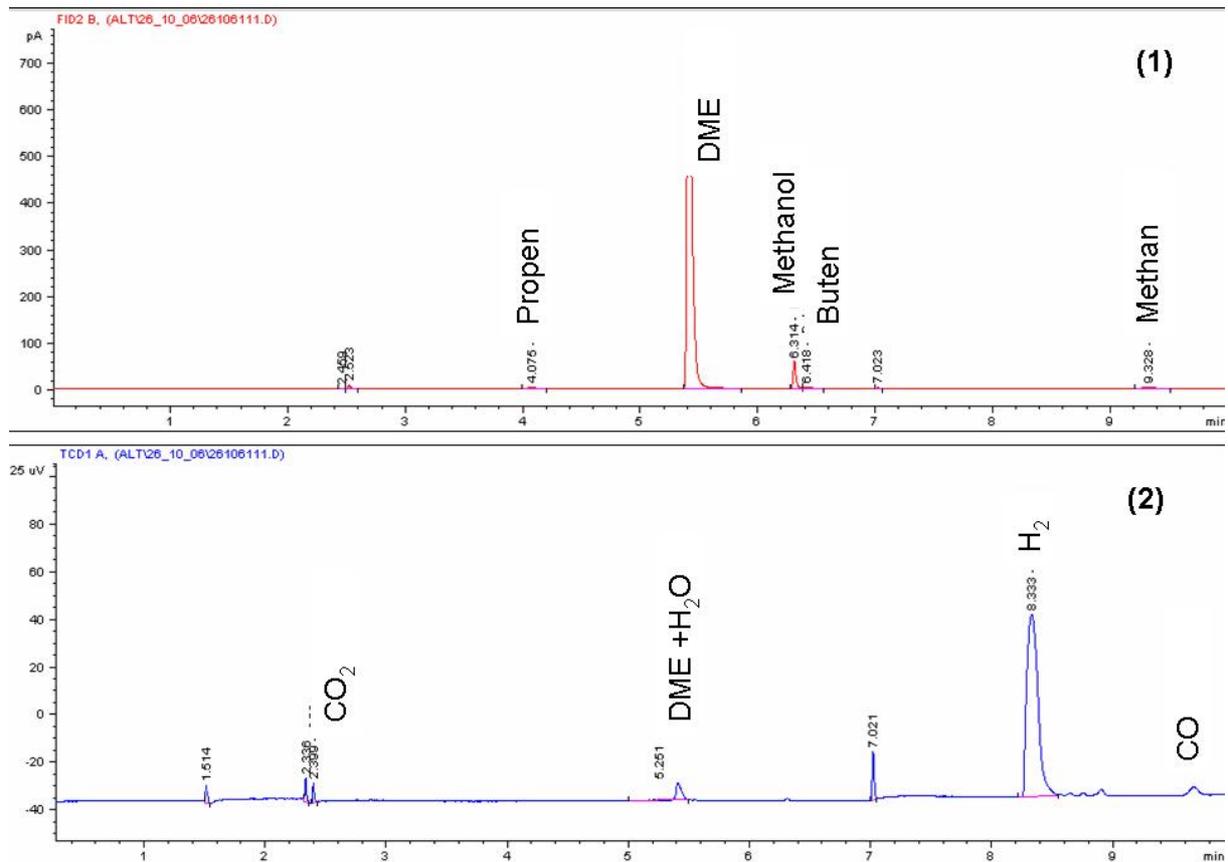


Abb. 5-2: GC-Spektren der zwei Detektoren für eine Messung mit $T=250^{\circ}\text{C}$, $p=51\text{ bar}$, $\text{H}_2:\text{CO}=2:1$ und einem Volumenstrom von $100\text{ml}_\text{N}/\text{min}$.

Hierdurch wird eine Dezentralisierung der verschiedenen Ein/Ausgabe-Kanäle erreicht. Über diese E/A-Stationen werden verschiedenste Prozessgrößen wie Temperaturen, Drücke, Massflows gemessen, sowie über SPS-interne Softwareregler Heizungen geregelt. Weiterhin ist ein digitales System zur Regelung von Massflows und Druck der Fa. Bronkhorst an den PC über eine RS232-Schnittstelle angeschlossen. Diese Daten werden von einem DDE-Server dem Rechner zur Verfügung gestellt. Um eine durchgängige Kommunikation über eine OPC-Server/Client Architektur zu erreichen, wurde ein DDE/OPC-Konverter der Fa. Matrikon eingesetzt. Als letztes Glied wird als HMI (HumanMachineInterface) die Software iFix aus dem

Hause Intellution eingesetzt, welche auch zur Speicherung der anfallenden Messdaten herangezogen wird.

5.2 Verwendete Katalysatoren

In der vorliegenden Arbeit wurde für den ersten Syntheseschritt (4.1) ein Methanolkatalysator Cu/ZnO/Al₂O₃ (Südchemie, T-4611) verwendet. Der Katalysator liegt inaktiv als Pellets (6x3,5) vor, die zerkleinert wurden. Zum Einsatz kam nur eine gesiebte Splitfraktion von 0,36 mm bis 0,5 mm. Die Aktivierung des Methanolkatalysators ist im Anhang A.6 beschrieben. Die maximale Betriebstemperatur wurde von der Firma Südchemie mit 280°C angegeben.

Für den zweiten Syntheseschritt der einstufigen Synthese, der Dehydratisierung, (4.2) wurde γ -Al₂O₃ (Alfa Aesar, 43855) zur Katalyse benutzt. Seine spezifische Oberfläche liegt bei ca. 150 m²/g. Die Granulate des Aluminiumoxids wurden in der gleichen Splitgröße wie der Methanolkatalysator angewendet. Für die Messungen wurden grundsätzlich 2 g Katalysatormischung eingesetzt. Der Großteil der Messungen fand mit einem Verhältnis von Methanol- zu Dehydratisierungskatalysator von 1:1 Gew.-% statt. Weitere Messungen wurden mit einem Massenmischungsverhältnis von 3:1 durchgeführt (Vgl. Kapitel 5.3).

Vorab wurden Messungen der reinen Dehydratisierung von Methanol mit 300,7 mg des γ -Al₂O₃ (Merck, Art.No.101095, wasserfrei) durchgeführt. Das Pulver liegt mit einer Körnung von ca. 0,063 mm und einer spezifischen Oberfläche von rund 130 m²/g vor.

5.3 Versuchsbedingungen und Versuchsdurchführungen

In Tab. 5-2 sind die Temperaturen und Drücke der Dehydratisierungsmessungen zusammengestellt. Einen Überblick über die Versuchsparameter der reaktionskinetischen Messungen der einstufigen DME-Synthese geben die Tab. 5-3 und Tab. 5-4, zum einen für die Katalysatormischungen im Verhältnis 1:1, zum anderen für die im Verhältnis 3:1. Alle Prozentangaben sind Volumenprozent.

Dehydratisierung

Das γ -Al₂O₃ benötigte eine Aktivierung. Auf Grund seiner hydrophilen Eigenschaft musste es vor Beginn der Messungen ausgeheizt werden, um absorbiertes Wasser zu entfernen. Dazu wurde der Katalysator in situ in einem Stickstoffstrom auf 250°C geheizt und diese Temperatur über eine Stunde gehalten. Im Anschluss brachte man den Reaktor auf Betriebsdruck und -temperatur.

Es wurden bei einer Temperatur und einem Druck jeweils zwei verschiedene Volumenströme eingestellt, diese waren 54,2 ml_N/min und 108,4 ml_N/min, wobei der erstgenannte Volumenstrom dem kleinstmöglichen regelbaren entsprach.

Tab. 5-2: Versuchsbedingungen der Dehydratisierung

Drücke p / bar	Temperaturen T / °C	Volumenströme / ml _N /min
21; 31; 41; 51	250; 275; 300; 325; 350	54,2; 108,4

Die Ströme setzten sich aus den Edelgasen Ar und He, aus Stickstoff und dampfförmigem Methanol zusammen. Der Anteil an Verdünnung mit Ar betrug 37%; zusätzlich wurde N₂ mit 18,4% und He mit 26% eingespeist. Der Methanolanteil betrug 18,6% (Merck 1.06005.2500, 99,9%, zur Analyse), welcher dem kleinstmögliche einregelbare Prozentsatz entsprach, die Prozentanteile der Edelgase resultierten hieraus. Es wurden drei Inertgase eingesetzt, um mit dem Verhältnissen N₂/He oder N₂/Ar die Konstanz des Prozesses zu überprüfen, d.h. auftretende Schwankungen, wie sie besonders bei Dampfinspeisungen auftritt, festzustellen und sie zu korrigieren. Hierbei wurden die über den Reaktor konstanten Verhältnisse zur Kontrolle verwendet.

Ein Messpunkt ergab sich aus drei gemittelten Einzelmessungen. Die benötigte Zeit zur Erfassung eines Messpunktes ist durch die Dauer der GC Messzeit festgelegt. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde geprüft, indem in gewissen Abständen eine Referenzmessung durchgeführt wurde. Die Unterschiede lagen im Rahmen der Messgenauigkeit, d.h. unter ±5%.

Einstufige DME-Synthese

Die frische Katalysatormischung benötigte für den Methanolkatalysatoranteil eine Aktivierung, die im Anhang A.6 aufgezeigt ist. Der Reaktor befand sich nach der Aktivierung auf 250°C und wurde in einer Argonatmosphäre auf seinen Reaktionsdruck von 50 bar gebracht. Nachdem sowohl der Druck als auch die Temperatur konstant waren, regelte man den Volumenstrom auf 100 ml_N/min Argon/Synthesegas ein, bestehend aus 20% Wasserstoff und 10% Kohlenmonoxid. Diese Einfahrmessung galt auch als Referenz für Aktivitätsmessungen, die in gewissen Abständen durchgeführt wurden.

Die Verdünnung wurde gewählt, um eine isotherme Reaktion zu gewährleisten. Zusätzlich konnte dadurch ein Auskondensieren von z.B. H₂O oder Methanol verhindert werden.

Eine Einfahrzeit von 6 h wurde nach einer Reihe von Testmessungen festgelegt, da diese zeigten, dass der Katalysator sehr schnell seine Stationarität erreichte. Im Anschluss spülte man den Reaktor mit Argon und begann mit den jeweiligen Messungen. Bei den Temperaturab-

hängigkeiten wurden zu Beginn Bypassmessungen durchgeführt und darauf folgend das Reaktionsgemisch über den Reaktor geleitet. Ausgehend von 200°C wurde die Temperatur zum jeweiligen Messpunkt erhöht. Bei Einzelmessungen wurde grundsätzlich vorher die Bypasszusammensetzung bestimmt.

Die Messparameter der einstufigen DME-Synthese mit einem 1:1 Massenmischungsverhältnis der beiden Katalysatoren sind in Tab. 5-3 aufgeführt.

Bei Temperaturen von 200°C-275°C und Volumenströmen von 50 ml_N/min – 350 ml_N/min des Synthesegases wurden unterschiedliche Synthesegaszusammensetzungen (H₂:CO-Volumenverhältnis: 2:1; 1:1; 1:1,5) eingespeist. Zusätzlich wurden Drücke bei den Messungen von 26 bar und 51 bar gefahren.

Tab. 5-3: Versuchsbedingungen der einstufigen DME-Synthese mit massenäquivalentem Katalysatorgemisch.

Druck / bar	Synthesegasverhältnis H ₂ :CO	Temperaturen / °C	Volumenströme / ml _N /min
26	2:1; 1:1; 1:1,5	250	50; 100; 150; 190; 350
26	2:1; 1:1; 1:1,5	200; 225; 250; 260	100
51	2:1; 1:1; 1:1,5	200; 225; 250; 260; 275	50; 100; 150; 190; 350

Weitere Messreihen wurden für eine Katalysatorzusammensetzung von bei den Betriebsbedingungen 1,5 g Methanolkatalysator und 0,5 g Dehydratisierungskatalysator durchgeführt, weil das γ -Al₂O₃ die Dehydratisierung wesentlich effektiver katalysiert als der Methanolkatalysator, d.h. dass die Methanolsynthese langsamer im Vergleich zum Dehydratisierungsschritt ist.

Tab. 5-4: Versuchsbedingungen der einstufigen DME-Synthese mit einem Katalysatorgemisch mit Methanolkatalysatorüberschuss (1,5:0,5).

Druck / bar	Synthesegasverhältnis H ₂ :CO	Temperaturen / °C	Volumenströme / ml _N /min
51	2:1; 1:1; 1:1,5	250	50; 100; 150; 190; 350
51	2:1; 1:1; 1:1,5	200; 225; 250; 260	100

Es wurde bei einem konstanten Druck von 51 bar gemessen; dabei variierte man Synthesegaszusammensetzungen von $H_2:CO=2:1$, $1:1$ bis $1:1,5$, die Volumenströme von $50 \text{ ml}_N/\text{min}$ bis $350 \text{ ml}_N/\text{min}$ und Temperaturen von 200°C bis einschließlich 260°C .

Während aller Messungen wurden die Temperaturen im Reaktor, der Druck und die Ströme der Massendurchflussregler kontinuierlich erfasst und registriert. Waren diese Werte über eine gewisse Zeit stabil und zeigte sich am Massenspektrometer keine Abweichungen der Edukt- bzw. Produktkonzentrationen, so wurde eine Messung am *LFM* gestartet. Die *GC*-Applikation benötigte 10 min, hinzu kamen weitere 5 min Abkühlzeit des *GC*. Für jeden Messpunkt wurden mindestens drei Messreihen durchgeführt und dann der Mittelwert gebildet. Der ermittelte Bilanzfehler bezüglich des Gesamtkohlenstoffes war kleiner $\pm 5\%$.

Die Reproduzierbarkeit wurde anhand verschiedener Schüttungen des gleichen Katalysators überprüft. Die ermittelten Unterschiede lagen im Rahmen der Messgenauigkeit.

5.4 Auswertung und Modellierung

5.4.1 Versuchsauswertung

Das betrachtete offene Reaktorsystem wird durch integrale Größen beschrieben. Dabei wurden Isothermie und ein zu vernachlässigender Druckverlust gewährleistet. Die Berechnung der Bodenstein-Zahl zeigte, dass die Annahme eines idealen Strömungsrohrs gerechtfertigt ist (siehe Anhang A.5).

Die für die Auswertung der Ergebnisse der Dehydratisierung und der einstufigen DME-Synthese verwendeten Größen werden im Folgenden beschrieben.

Die modifizierte Verweilzeit τ ist der Quotient aus Katalysatormasse und Volumenstrom unter Reaktionsbedingungen.

$$\tau = \frac{m_{kat}}{\dot{V}} 60s \quad (5.1)$$

mit m_{kat} - Gesamtmasse an Katalysator ohne SiC; [g]
 \dot{V} - Volumenstrom unter Reaktionsbedingungen; [ml/min]

Die normierte Konzentration $C_{n,i}$ bezieht sich auf die Anzahl der Kohlenstoffatome in CO und in den Produkten. Die H_2O -Konzentration wurde vernachlässigt:

$$C_{n,i} = \frac{\varepsilon_i C_i}{\varepsilon_{\text{Edukt}} C_{\text{Edukt}}} = \frac{\varepsilon_i C_i}{\varepsilon_{\text{CO}} C_{\text{CO}}} \quad (5.2)$$

mit ε - Anzahl der Kohlenstoffatome im Produkt
 C_i - Gemessene Konzentration der Spezies i; [-]

Der Umsatz des Eduktes wurde wie folgt definiert:

$$U_{\text{Edukt}} = \frac{C_{\text{Edukt,ein}} - C_{\text{Edukt,aus}}}{C_{\text{Edukt,ein}}} = 1 - C_{\text{CO}} \quad (5.3)$$

Er lässt sich somit einfach aus den Konzentration/Verweilzeit-Diagrammen ablesen. Hierbei steht das Edukt für Methanol bei der Dehydratisierung bzw. für Kohlenmonoxid bei der einstufigen DME-Synthese.

Die Ausbeute ist für die Produkte gleich der normierten Konzentration:

$$Y_i = C_{n,i} \quad (5.4)$$

Die Reaktorselectivität $^R S_i$ für das Produkt i errechnet sich nach der folgenden Gleichung. Sie wird nur für die einstufige DME-Synthese definiert, da sie bei der Dehydratisierung nicht benötigt wurde:

$$^R S_i = \frac{\varepsilon_i C_i}{C_{\text{CO,ein}} - C_{\text{CO,aus}}} = \frac{Y_i}{U_i} = \frac{C_{n,i}}{U_i} \quad (5.5)$$

Durch die hohe Verdünnung mit Argon können Änderungen des Volumenstroms auf Grund von Molzahländerungen vernachlässigt werden (siehe Anhang A.8).

Mit den Ergebnissen der Gaschromatographie (siehe Anhang A.4) können die definierten Größen berechnet werden.

5.4.2 Mathematische Modellierung

5.4.2.1 Reaktionskinetische Ansätze

Zur mathematischen Beschreibung der experimentellen Ergebnisse muss für jede Reaktion ein reaktionskinetischer Ansatz formuliert werden. In dieser Arbeit wird die auf die Katalysatormasse bezogene Reaktionsgeschwindigkeit $r_{m,i}$ angewendet, die definiert ist als:

$$r_{m,i} = \frac{1}{m_{kat}} \frac{d\xi}{dt} \quad (5.6)$$

mit ξ - Reaktionslaufzahl der Reaktion $i \rightarrow j$; [mol]

Die verwendeten formalkinetischen Ansätze für die Dehydratisierung und die einstufige DME-Synthese sind im Ergebniskapitel 6 aufgeführt.

5.4.2.2 Anpassung der kinetischen Parameter

Für die genaue Angleichung der kinetischen Parameter der beiden Synthesen wurden Differentialgleichungssysteme aufgestellt. Um diese zu erstellen wurde zunächst eine Bilanz um ein differentielles Volumenelement dV (eine Scheibe mit der Dicke dx) des Rohrreaktors aufgestellt.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \underbrace{-\operatorname{div}(C_i \cdot \vec{u}_0)}_{\text{Konvektionsterm}} + \underbrace{\operatorname{div}(D_{i,\text{eff}} \operatorname{grad} C_i)}_{\text{Diffusionsterm}} + \underbrace{\left(\sum_{ij} (v_{i,ij} \cdot r_{ij}) \right)}_{\text{Reaktionsterm}} \frac{dm_{Kat}}{dV} \quad (5.7)$$

mit \vec{u}_0 - Geschwindigkeitsvektor für das Leerrohr; [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$]

$v_{i,ij}$ - Stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i in der Reaktion ij

$D_{i,\text{eff}}$ - Effektiver Diffusionskoeffizient der Komponente i in der Gasmischung
(berücksichtigt molekulare Diffusion in den Katalysatorporen); [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

In einem idealen Strömungrohr mit vorliegender Propfströmung (siehe Anhang A.5) haben der Geschwindigkeitsvektor für das Leerrohr und der Vektor ($\operatorname{grad} C_i$) nur in axialer Richtung einen Wert größer Null. Zusätzlich ist die Dispersion zu vernachlässigen.

Bei stationärem Betrieb eines idealen Rohreaktors spielt der Transportterm nur in Strömungsrichtung, d.h. in axialer Richtung, eine Rolle. Damit ergibt sich aus (5.7) folgender Ausdruck:

$$0 = -\frac{d(C_i u_0)}{dx} + \left(\sum_{ij} (v_{i,ij} \cdot r_{ij}) \right) \frac{dm_{Kat}}{dV} \quad (5.8)$$

Es gelten nachfolgende Beziehungen, die auf Gleichung (5.8) angewandt werden.

$$\begin{aligned} \dot{V} &= u_0 A_{Reaktor} \\ dV &= A_{Reaktor} dx \end{aligned} \quad (5.9)$$

mit u_0 - Leerrohrgeschwindigkeit; [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$]
 $A_{Reaktor}$ - Reaktorquerschnittsfläche; [cm^2]

Somit ergibt sich:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \sum_{ij} (v_{i,ij} \cdot r_{ij}) \quad (5.10)$$

Betrachtungen zur Transporthemmung werden im Anhang A.7 aufgezeigt. Sowohl innere als auch äußerer Stofftransporthemmung kann ausgeschlossen werden.

Hierbei wird neben der normierten Konzentration die definierte modifizierte Verweilzeit τ angewandt. Gelöst werden die *DGL* mit Hilfe eines steifen „*ODE* (Ordinary Differential Equation)-Solvers“ (Matlab^{®5}). Eine *DGL* wird als „steif“ bezeichnet, wenn ein Lösungsverfahren kleine Schrittweiten beansprucht und es sich hieraus große lokale Fehler bei gleichzeitig nur kleiner Änderung der Lösungsfunktion ergeben.

Die Optimierung der Parameter wurde mit Hilfe des Simplex-Verfahrens durchgeführt. Dieses ist ein Optimierungsverfahren der Numerik zur Lösung nicht-linearer Probleme. Der Simplex-Algorithmus ein zuverlässiger Solver mit allerdings langen Optimierungszeiten.

⁵ Matlab ist eine Software zur Lösung mathematischer Probleme und zur grafischen Darstellung der Ergebnisse

Für die Berechnung wurde eine Zielfunktion sos^2 definiert, was der Fehlerquadratsumme entspricht. Sie berechnet sich über der Quadratsumme der absoluten Differenz aus gemessenen und berechneten Konzentrationen. Die Summe addiert sich über alle Versuche und alle darin gemessenen Konzentrationen.

$$sos^2 = \sum_j \sum_i (C_{gem,i,j} - C_{ger,i,j})^2 \quad (5.11)$$

Das Simplex-Verfahren löst durch Optimierung, in dem es die Parameter (k_i , E_A , n , K_i) so lange iterativ variiert, bis die Zielfunktion ein Minimum erreicht. Zur Berechnung der Zielfunktion müssen jedes Mal die *DGL* mit den neu errechneten Parametern gelöst werden. Als Randbedingungen wurden Startwerte für die Geschwindigkeitskonstante und die Aktivierungsenergien vorgegeben.

Die später verwendeten „durchschnittlichen Abweichungen“ ist der Quotient aus dem Mittelwert aller Messwerte und sos

$$\text{Durchschnittlichen Abweichungen} = \frac{\sum_i C_i / n}{sos} \quad (5.12)$$

- mit
- C_i - normierte Konzentration des Stoffes i ; [-]
 - n - Anzahl der Messwerte; [-]

6 Ergebnisse und Diskussion der kinetischen Messungen und Modellierung

Die technische Auslegung eines chemischen Prozesses verlangt u.a. die Kenntnis über Kinetik und Thermodynamik. Aus Ergebnissen von kinetischen Messungen erhält man möglichst mit einfachen kinetischen Ansätzen die Geschwindigkeit der betrachteten Reaktion. Dabei sollten alle auftretenden Produkte im gemessenen Parameterbereich qualitativ und quantitativ mit möglichst geringen Abweichungen beschrieben werden. Ein geeignetes kinetisches Modell kann dann die Prozesssimulation ermöglichen.

In diesem Kapitel werden zunächst die experimentellen Ergebnisse der Dehydratisierung von Methanol und anschließend die der einstufigen DME-Synthese vorgestellt. Die kinetische Modellierung wird am Ende des jeweiligen Kapitels betrachtet.

6.1 Dehydratisierung

Die Reaktionsgleichung der Dehydratisierung von Methanol zeigt Gleichung (4.2). Aus der Literatur ist bekannt, dass mit einem γ -Al₂O₃ als Katalysator die Dehydratisierung nur geringe Anteile an Folge- oder Nebenprodukten bildet und mit sehr guten Ausbeuten verläuft. Dies wurde mit den hier durchgeführten Messungen bestätigt. Es entstand nahezu ausschließlich DME und H₂O, die Beiprodukte CO, H₂ und CO₂ waren nur in Spuren zu erkennen. Aus diesem Grund wird auf eine Darstellung der Reaktorselektivität verzichtet. Die H₂O-Konzentration hatte während der Versuche den gleichen Verlauf wie die des DME. Daher wird im Folgenden die Darstellung des H₂O eingespart und nur die auf Kohlenstoff bezogenen normierten Konzentrationen für Methanol und DME aufgezeigt.

6.1.1 Einfluss der Verweilzeit

Die Reaktionstemperatur für die Dehydratisierung von Methanol zu DME wurde von 250°C bis 350°C bei Drücken von 21 bar bis 51 bar und für zwei unterschiedliche Eingangsvolumenströme variierte. Somit ergaben sich bei einer konstanten Temperatur und einem konstanten Druck zwei Verweilzeiten. Die resultierenden normierten Konzentrationen von Methanol und DME für 250°C bzw. 350°C und $p=51$ bar sind in Abb. 6-1 über den Verweilzeiten aufgetragen.

Wie erwartet erhält man bei Verdopplung der Verweilzeit einen höheren prozentualen Methanolumsatz. Die Umsätze sind bei der niedrigsten Temperatur von 250°C mit 2,2% bzw. 4,3% noch relativ gering. Die Reaktion ist in diesem Falle noch nicht schnell genug, um mehr Methanol umzusetzen. Allerdings erkennt man, dass durch Verdopplung der Verweilzeit der Umsatz nahezu verdoppelt wurde.

Bei 350°C liegt der Methanolumsatz mit 1,2 gs/ml bei 50% während er für 0,4 gs/ml bei ca. 40% liegt. Eine längere Verweilzeit lässt den Umsatz also unterproportional wachsen.

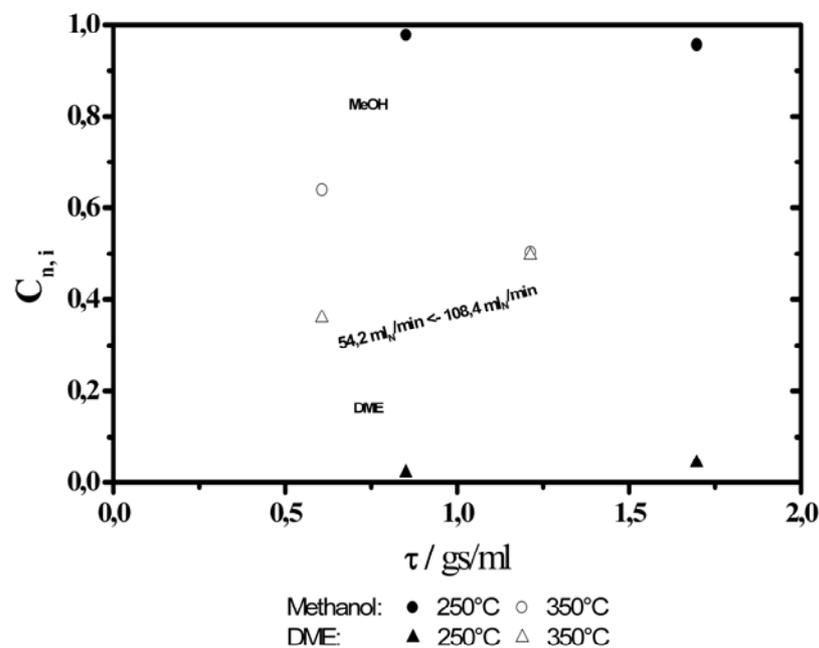


Abb. 6-1: Darstellung der normierten Konzentrationen von Methanol und DME über der Verweilzeit mit bei 250°C bzw. 350°C und einem Druck von $p=51$ bar

Die hohen Temperaturen führen zu schnellen Reaktionsgeschwindigkeiten, möglicherweise auch zu einer verbesserten Adsorption/Desorption. Dies führt dazu, dass trotz geringerer Verweilzeit mehr Methanol abreagieren kann.

Zusammenfassend kann man sagen, dass sich der Umsatz mit dem Herabsetzen des Volumensstromes, d.h. mit Erhöhung der Verweilzeit, steigert. Der Einfluss wird mit steigender Temperatur geringer, was in Kapitel 6.1.3 detailliert besprochen wird.

6.1.2 Einfluss des Reaktionsdruckes

Den Einfluss des Reaktionsdruckes untersuchte man für Werte von 21 bis 51 bar. Dafür wurden verschiedene isobare Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen und Verweilzeiten durchgeführt. Mit unterschiedlichen Drücken führt man dem Katalysator unterschiedliche Partialdrücke, d.h. unterschiedliche Eingangskonzentrationen zu.

Abb. 6-2 zeigt die Ergebnisse der normierten Konzentrationen von Methanol und DME als Funktion des Druckes bei 275°C und zwei verschiedenen Verweilzeiten.

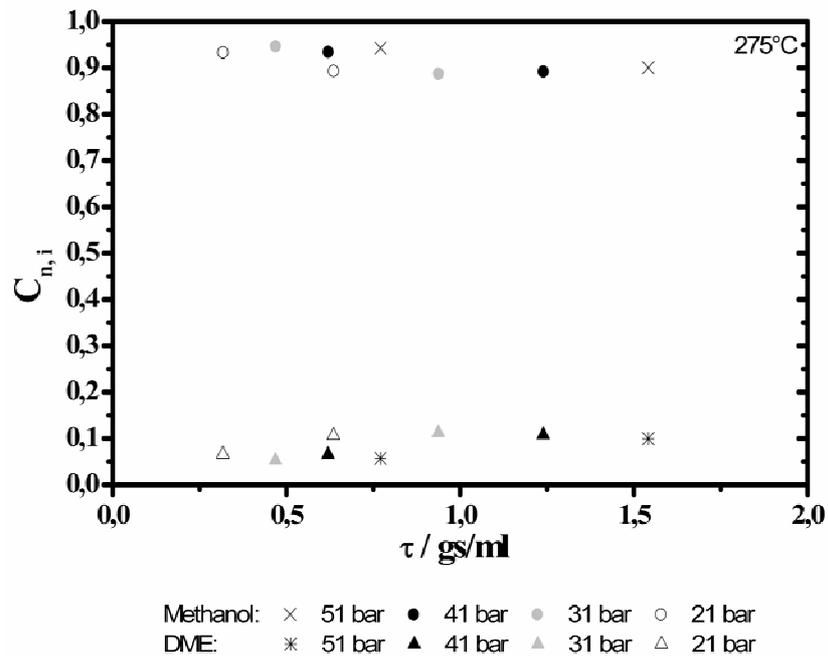


Abb. 6-2: Druckabhängigkeit der normierten Konzentrationen von Methanol und DME bei 275°C und verschiedenen Verweilzeiten

Wie zu erkennen ist, beeinflusst der Druck im gemessenen Bereich den Methanolumsatz. Es ist eine leichte Tendenz zu erkennen, die einen abnehmenden Methanol-Umsatz bei steigendem Druck und konstanter Verweilzeit zeigt. Man sieht im Bereich von 1,0 gs/ml zwischen 31 bar und 51 bar eine relative Umsatzerhöhung von 50%.

Betrachtet man die gesamten Verläufe, so erreicht man bei allen gemessenen Drücken einen maximalen Umsatz von rund 10%, bei 21 bar bereits für eine Verweilzeit von rund 0,6 gs/ml, bei 51 bar erst bei dreifacher Verweilzeit 1,5 gs/ml.

Für Messungen bei einer höheren Temperatur von 325°C (Abb. 6-3) sind diese Tendenzen ebenfalls zu beobachten. Die relativen Methanol-Umsatzänderungen sind allerdings geringer, d.h. der Einfluss des Druckes bzw. der Eingangskonzentrationen ist geringer.

Überblickend dokumentieren die Ergebnisse im gemessenen Bereich einen Druckeinfluss bzw. einen Einfluss der Eingangskonzentration, der aber relativ gering ausfällt. Eine deutlich auftretende Hemmung ist im Diagramm nicht zu erkennen, die mit dem Potenzansatz angepasste Reaktionsordnung $n = 0,32$ (Tab. 6-1, Ansatz B) deutet allerdings auf eine Hemmung durch Methanol hin. Die Kinetik nach Bercic (4.8) geht von einer Hemmung durch die Methanol- und die H_2O -Konzentration aus, welches mit verschiedenen Eingangskonzentrationen näher untersucht werden müsste.

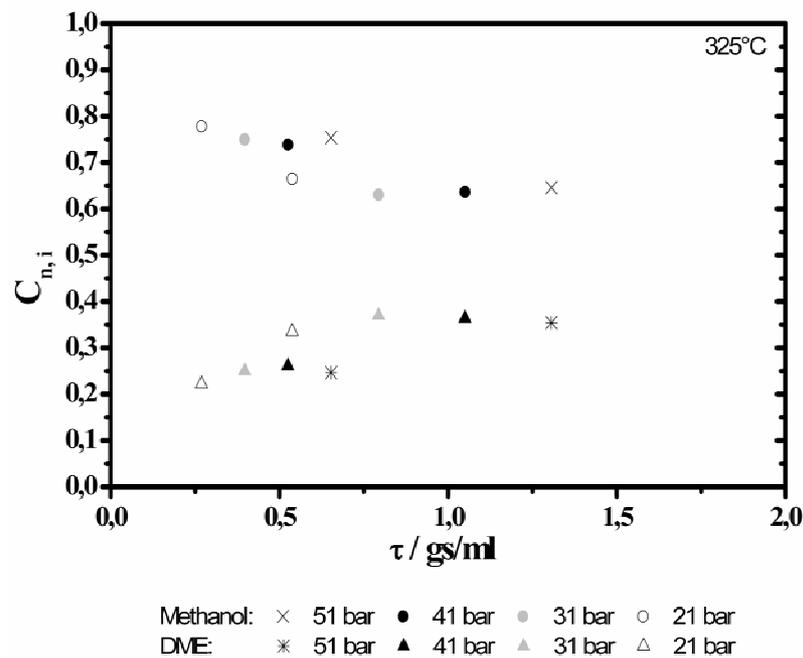


Abb. 6-3: Druckabhängigkeit der normierten Konzentrationen von Methanol und DME bei 325°C und verschiedenen Verweilzeiten

Technisch gesehen ist der geringe Einfluss des Druckes von Vorteil, es kann bei niedrigeren Drücken gearbeitet werden, was beispielsweise die Betriebskosten senken würde. Auch auf die Selektivitäten, die hier nicht aufgeführt sind, hatte die Druckänderung keinen Einfluss.

6.1.3 Abhängigkeit der Temperatur

Die Reaktionstemperatur für die Dehydratisierung von Methanol zu DME wurde von 250°C bis 350°C bei Drücken von 21 bar bis 51 bar und für zwei unterschiedliche Eingangsvolumenströme variierte. Die resultierenden normierten Konzentrationen von Methanol und DME sind in Abb. 6-4 über der Verweilzeit aufgetragen. Der Übersichtlichkeit wegen sind nur Ergebnisse für $p=51$ bar dargestellt.

Wie erwartet steigt mit Erhöhung der Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit und somit der Umsatz von Methanol an. Bei einer modifizierten Verweilzeit von rund 1,2 gs/ml erhöht er sich von rund 2% bei 250°C auf rund 50% bei 350°C. Dies entspricht auch dem maximal gemessenen Methanol-Umsatz. Die DME-Konzentrationen steigen dem Umsatzverlauf entsprechend mit der Temperatur an.

Bei 250°C steigt der Methanolumsatz bei Verdopplung der Verweilzeit um rund 50% von 2,2% auf 4,3% an. Bei der höchsten Temperatur von 350°C ist die Reaktionsgeschwindigkeit höher und somit die Einflussnahme der Verweilzeit geringer. Der relative Methanolumsatzanstieg von 36% bei 0,6 gs/ml auf rund 50% bei 1,2 gs/ml beträgt somit nur noch rund 27%.

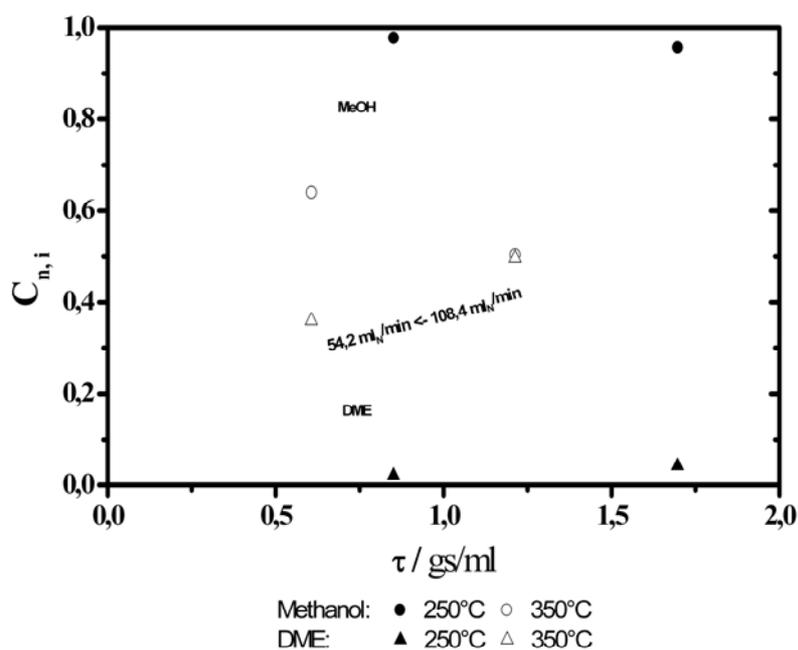


Abb. 6-4: Darstellung der normierten Konzentrationen von Methanol und DME über der Verweilzeit mit variiertem Temperatur bei einem Druck von $p=51 \text{ bar}$

Im gemessenen Bereich ist ein deutlicher Temperatureinfluss auf die Aktivität der Reaktion zu sehen. Betrachtet man bei konstanter Temperatur die Differenz der Methanol-Umsätze zwischen den zwei Verweilzeiten, so wird diese Differenz mit steigender Temperatur geringer. Eine genauere Betrachtung und die Bestimmung der Aktivierungsenergie werden im Modellierungskapitel durchgeführt.

6.1.4 Formalkinetische Betrachtung der Methanol-Dehydratisierung

In diesem Kapitel soll eine erste kinetische Betrachtung durchgeführt werden, die zum einen den aus der Literatur bekannte Geschwindigkeitsansatz nach Bercic (4.8) (Ansatz A) prüft und zum anderen eine Untersuchung für einen eigenen Ansatz B ist. Zusätzlich stellt es eine erste Analyse im Hinblick auf die Kinetik der einstufigen DME-Synthese dar.

Wie aus den Messungen ersichtlich, können bei der Entwicklung eines kinetischen Ansatzes die Folgeprodukte im gemessenen Bereich vernachlässigt werden. Auch die Nebenprodukte aus der Rückreaktion traten nur in so geringen Spuren (CO , H_2 , CO_2) auf, dass bei der Modellierung nur ein Reaktionspfad berücksichtigt (4.2) werden musste. Hierbei betragen die maximalen normierten Konzentrationen $C_{n, \text{CO}}=1,6\%$, $C_{n, \text{H}_2}=3,5\%$ und $C_{n, \text{CO}_2}=1,2\%$.

Bercic geht in seinem Ansatz A wie bereits erwähnt von einer Hemmung der Reaktion durch Methanol und Wasser aus. Für die hier durchgeführten Messungen verwendete man einen

einfachen Ansatz, ein Potenzansatz (Ansatz B). Dabei wurde die Reaktionsordnung n bei der Modellierung freigegeben. Für die mathematische Beschreibung gab es somit nur drei variierte Parameter, die Geschwindigkeitskonstante k_0 , die Aktivierungsenergie E_A und die Reaktionsordnung n . Die verwendeten Differentialgleichungen sind in Tab. 6-1 dargestellt.

Tab. 6-1: Differentialgleichungen zur Lösung der kinetischen Parameter der Dehydratisierung.

Ansatz	Differentialgleichungen
Ansatz A (4.8)	$\frac{dC_{MeOH}}{d\tau} = -\frac{kK_{MeOH}^2 (C_{MeOH}^2 - C_{H_2O} C_{DME} / K)}{(1 + 2(K_{MeOH} C_{MeOH})^{1/2} + K_{H_2O} C_{H_2O})^4}$
Ansatz B	$\frac{dC_{MeOH}}{d\tau} = -k_{B,1} C_{MeOH}^n$

Tab. 6-2 gibt die Minima der errechneten Zielfunktionen bzw. Fehlerquadratsumme sos^2 an, die der absoluten Fehlerquadratsumme über allen Messwerten entspricht. Ergänzt wird die Tabelle um die durchschnittliche Abweichung der gemessenen Werte von Methanol und DME zum jeweiligen Ansatz.

Tab. 6-2: Minima der Fehlerquadratsumme sos^2 und die durchschnittlichen Abweichungen bei der Modellierung der kinetischen Ansätze.

	<u>Ansatz A</u>	<u>Ansatz B</u>
Fehlerquadratsumme sos^2 [$\cdot 10^{-4}$]		
	4,71	80,8
Durchschnittliche Abweichung		
Methanol	0,9%	3,5%
DME	2,5%	13,8

Die durchschnittliche prozentuale Abweichung der DME-Konzentrationen ist im Allgemeinen größer als die der Methanolkonzentrationen. Dies lässt sich mit den sehr kleinen normierten Konzentrationen an DME erklären.

In Abb. 6-5 sind, ergänzend zur Angabe der Fehlerquadrate, die jeweiligen berechneten Werte für die normierten Konzentrationen über den gemessenen Werten für die Ansätze A & B für

alle Reaktionsbedingungen aufgetragen. Diese so genannten Paritätsdiagramme beinhalten zusätzlich zwei gestrichelte Gerade, die die positive und negative Abweichung von 10% eingrenzen.

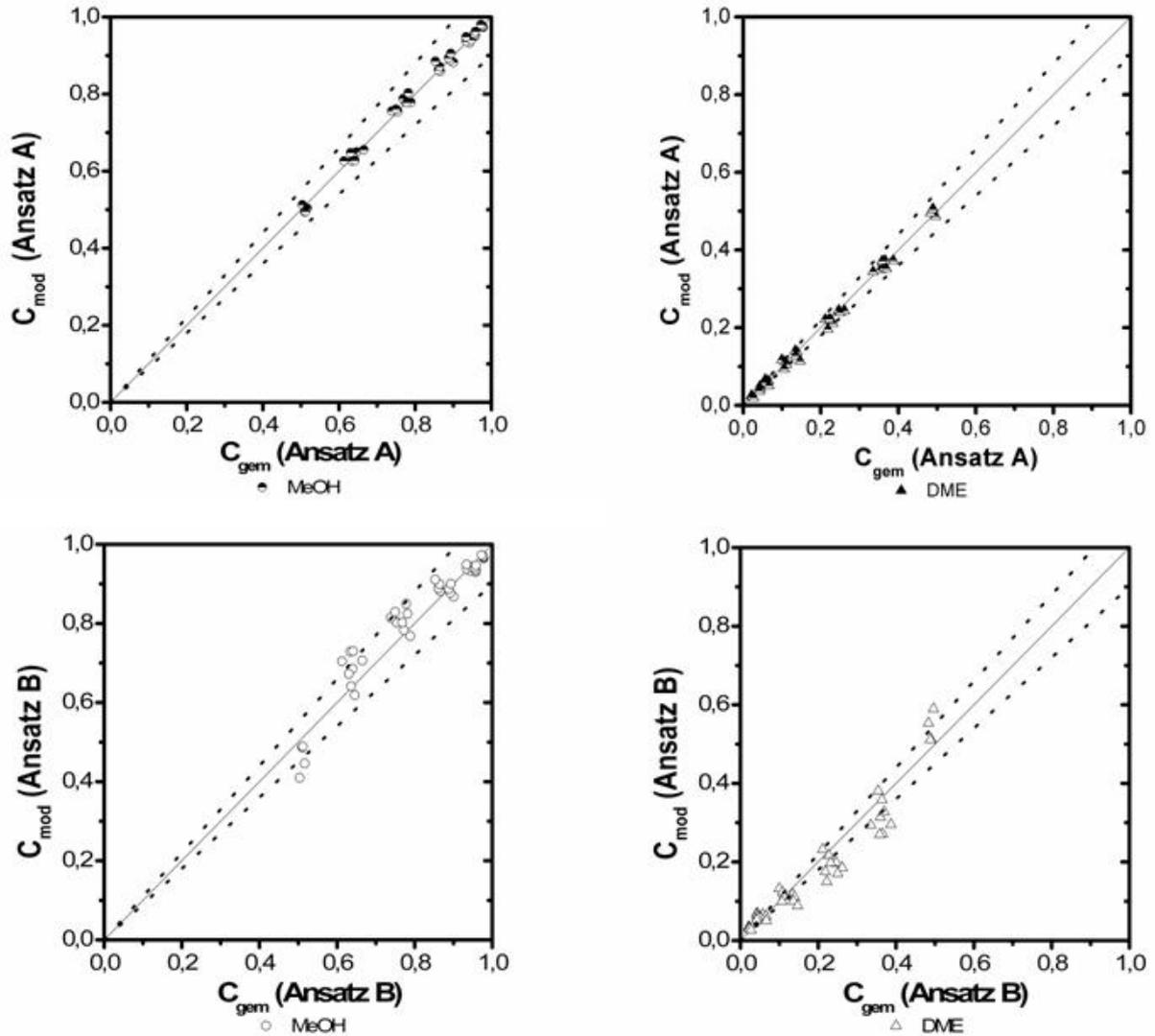


Abb. 6-5: Paritätsdiagramme für Methanol und DME für alle Reaktionsbedingungen für Ansatz A nach Bercic (oben) und dem Ansatz B. Die gestrichelten Geraden entsprechen einer Abweichung $\pm 10\%$

Der Literaturansatz (Ansatz A) liefert auf die hier gemessenen Konzentrationen angewendet genaue Ergebnisse mit geringeren Abweichungen, wie an der Fehlerquadratsumme und in den Paritätsdiagrammen zu sehen ist. Der einfache Potenzansatz (Ansatz B) mit angepasster Reaktionsordnung ergab für die Methanol- und die DME-Konzentrationen eine schlechtere Genauigkeit. Zusätzlich scheint ein systematischer Fehler im Modell vorzuliegen, da eine Abweichung nach oben (Methanol) bzw. nach unten (DME) zu sehen ist. Gegebenenfalls könnte

dieser Fehler durch eine größere Zahl an Messwerten behoben werden, allerdings kann eine stochastische Streuung auch einen systematischen Fehler vortäuschen. In diesem Fall wäre eine Erhöhung der Anzahl an Messpunkten zur Verbesserung nutzlos. Die aus der Modellierung errechneten kinetischen Parameter für das Modell B befindet sich in Tab. 6-3. Die Einheit des präexponentiellen Faktors ist abhängig von der Reaktionsordnung.

Tab. 6-3: Errechnete kinetische Parameter für die Ansätze B

Ansatz B	n	$E_{a,B} /$ $\left(\frac{kJ}{mol} \right)$	$k_0 /$ $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$
	0,32	62	$1,8 \cdot 10^4$

Betrachtet man die Ergebnisse der errechneten Parameter, so zeigt die Reaktionsordnung von $n=0,32$, dass man mit dem Ansatz nicht im linearen Bereich liegt, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Erhöhung der Konzentration steigt. Diese auftretende gebrochene Ordnung kann anschaulich durch eine der Reaktion vorgelagerte Adsorption erklärt werden. Die Ordnung deutet somit auf eine Adsorption/Desorption-Hemmung durch Methanol hin.

Weitere Untersuchungen mit variierten Feed-Konzentrationen könnten die Hemmung durch Methanol verifizieren. Die Aktivierungsenergie von $E_A=62$ kJ/mol ist relativ gering, was, ebenso wie die Geschwindigkeitskonstante, für eine schnelle Reaktion spricht.

Zusammenfassung der Modellierung

Zusammenfassend kann man sagen, dass die Genauigkeit des Ansatzes A nach Bercic mit dem in dieser Arbeit erstellten einfachen Potenzansatz nicht erreicht wurde. Die Differenzen der beiden Ansätze begründen sich zum einen in der Anzahl der modellierten Parameter, d.h. sieben für Ansatz A nach Bercic und drei für den hier verwendeten Ansatz B. Zusätzlich ist die Zahl der hier durchgeführten Messungen nicht ausreichend um die berechneten Parameter k_0 , E_A und die Reaktionsordnung n zu verbessern und den eventuell auftretenden systematischen Fehler zu beseitigen.

6.1.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Die Dehydratisierung von Methanol ist eine einfache Reaktion, bei der im gemessenen Bereich mit hoher Selektivität als Produkte nur DME und H₂O auftreten. Mit steigender Verweilzeit erhöht sich der Methanolumsatz. Der Methanolumsatz wuchs zwischen 250°C und

350°C deutlich an, es konnte ein maximaler Methanol-Umsatz von ungefähr 50% erzielt werden. Hierbei betrug die Reaktortemperatur 350°C, der Reaktordruck $p=51$ bar und der Eingangsvolumenstrom 54,2 ml_N/min, was einer modifizierten Verweilzeit von rund 1,2 gs/ml entspricht. Durch den hohen Umsatz bei kleiner Verweilzeit erkennt man, dass die Dehydratisierung von Methanol zu DME eine sehr schnelle Reaktion ist. Ein geringer Druckeinfluss bzw. einen Einfluss der Eingangskonzentration wurde ebenfalls beobachtet, so stieg der Methanolumsatz leicht an mit Absenkung des Druckes, eine deutliche Hemmung war allerdings nicht zu beobachten.

Zu einer ersten formalkinetischen Untersuchung wurden zwei Ansätze bewertend untersucht. Ein gebrochen-rationaler Literaturansatz nach Bercic und ein einfacher Potenzansatz mit freigegebener Reaktionsordnung. Auf Grund der geringen Zahl an Messwerten und der hohen Zahl an Parametern des Literaturansatzes konnte dessen Qualität mit dem Potenzansatz nicht erreicht werden. Allerdings zeigte sich, dass die richtige Richtung eingeschlagen wurde und mit weiteren Messwerten eine verbesserte und vor allem einfache Kinetik modelliert werden kann. Es ergab sich eine Reaktionsordnung von $n=0,32$, was auf eine Adsorption/Desorption-Hemmung durch Methanol hinweist.

Auf Grund dieser Erkenntnis soll der Ansatz B ebenfalls für die Modellierung der einstufigen DME-Synthese angewendet werden. Weitere Messungen mit unterschiedlichen Eingangskonzentrationen sollten Aufschluss bringen, ob eine Inhibierung vorliegt, wie sie von Bercic angenommen wurden.

Sprechen bei einer industriellen Anwendung die Einfachheit der Reaktion und des Katalysators sowie die sehr gute Ausbeute für einen zweistufigen Prozess, so fordert jedoch die Ökonomie den einstufigen Prozess, um die Kosten eines zweiten Reaktors zu sparen. Höhere Temperaturen bei einer Dehydratisierung liefern allerdings eine bessere Ausbeute und favorisieren daher den zweistufigen Prozess.

6.2 Einstufige Synthese

6.2.1 Allgemeine Ergebnisse der einstufigen DME-Synthese

In Abb. 6-6 sind typische Ergebnisse der einstufigen Synthese von Synthesegas zu DME aufgeführt. Die Ergebnisse entstanden bei einer Reaktionstemperatur von 250°C, einem Reaktorüberdruck von 50 bar, einem Synthesegasverhältnis von $H_2:CO=2:1$ und variierte die Verweilzeit. Das eingeleitete Synthesegasgemisch bestand aus 30% Synthesegas und 70% Argon. Die Kurvenverläufe in diesem und den folgenden Diagrammen in Kapitel 6.2 wurden aus den berechneten Konzentrationen nach Ansatz D erstellt, dessen Modellierung in Abschnitt 6.2.9 erläutert wird.

Abb. 6-6 zeigt die normierten Konzentrationen von Edukt CO und den Produkten DME, CO_2 und MeOH über der Katalysator-Verweilzeit. Wie zu erkennen ist, wird bei diesen Bedingungen ein maximaler CO-Umsatz von ungefähr 65% erreicht. Im Vergleich hierzu erreicht man bei diesen Bedingungen einen CO-Gleichgewichtsumsatz für die einstufige Synthese von fast 90% (Vgl. Abb. 4-1). Der Verlauf der CO-Konzentration flacht bei höheren Verweilzeiten ab und nähert sich einem quasistationären Zustand. Die Konzentrationen von CO_2 und DME steigen bei längeren Verweilzeiten ebenfalls gegen einen konstanten Wert an. Im gemessenen Parameterbereich erzielt man eine DME-Ausbeute von rund $Y_{DME}=42\%$.

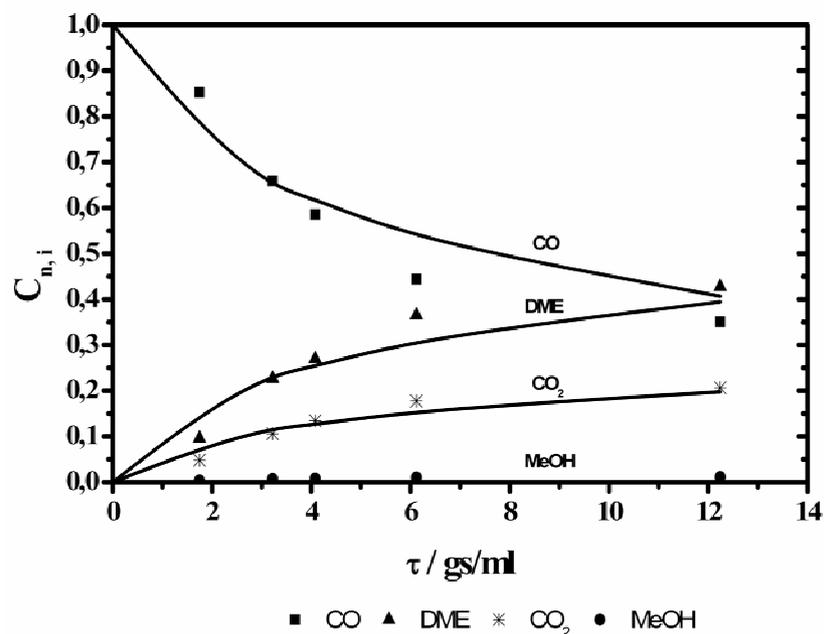


Abb. 6-6: Gemessene normierte Konzentrationen über der Verweilzeit für $T=250^\circ C$, $p=51$ bar und $H_2:CO=2:1$.

Die MeOH-Konzentrationen sind sehr gering und typisch für ein reaktives Zwischenprodukt. Bei kleiner Verweilzeit ist die Bildungsgeschwindigkeit von Methanol größer als die der

Abreaktion zu DME, was zunächst zum leichten Anstieg der Molenbrüche führt. Mit steigender Methanolkonzentration erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit der Dehydratisierung, bis sie der Bildungsgeschwindigkeit gleich wird. Demzufolge bleibt die Methanolkonzentration bei höheren Verweilzeiten quasistationär. Die sehr geringen Konzentrationen des MeOH weisen auf eine schnelle Dehydratisierung hin, d.h. das gebildete Methanol wird sofort zu DME und H₂O umgesetzt.

Abb. 6-7 zeigt die Selektivität von DME, CO₂ und MeOH über dem CO-Umsatz. Das H₂O, welches nach der Reaktionsgleichung in gleichen Mengen wie DME entsteht, setzt sich komplett über die WGS- Reaktion zu CO₂ und H₂ um. Die hohen gemessenen Konzentrationen an CO₂ bestätigen dies. Durch die schnelle Abreaktion des H₂O wird der Einfluss auf die Dehydratisierung zusätzlich verstärkt und der Methanolsatz erhöht. Auch Lee et al. [116] fanden die Methanolbildung bei hohen CO₂-Konzentrationen vernachlässigbar, da die WGS-Reaktion in Konkurrenz steht.

Das H₂O besitzt zwar eine große Affinität gegenüber dem γ -Al₂O₃ (siehe 4.2.2) und blockiert teilweise die aktiven Zentren am Katalysator, was bei Temperaturen ab 250°C allerdings nicht der Fall sein dürfte.

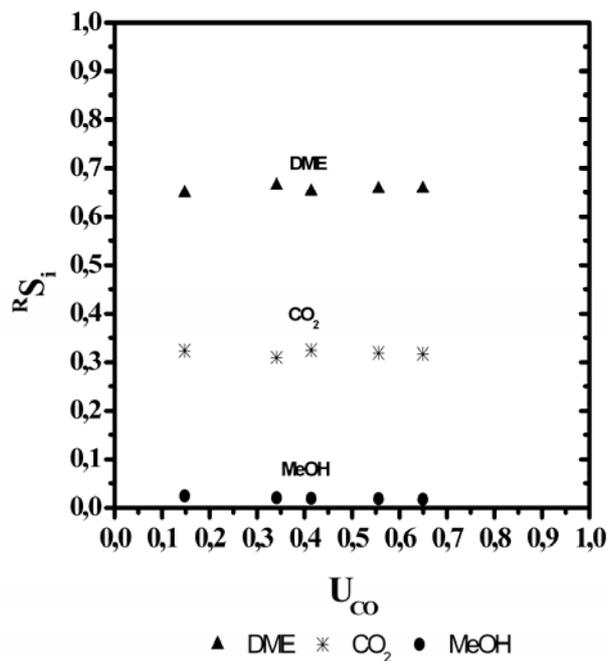


Abb. 6-7: Gemessene Selektivitäten als Funktion des CO-Umsatz für $T=250^{\circ}\text{C}$, $p=51$ bar und $\text{H}_2:\text{CO}=2:1$

Wie an den Verläufen zu erkennen ist, haben alle Selektivitäten im gemessenen Bereich einen nahezu konstanten Wert. Die Selektivität zum Zielprodukt DME ist hier rund 66% und nähert sich dem theoretisch möglichen an. Die Selektivitätswerte für die Methanolbildung sind über den gesamten gemessenen Umsatzbereich sehr klein und nahezu konstant.

Obwohl ein Bereich kleinerer Umsätze von $U_{CO}=15\%$ erreicht wurde, konnte keine Tendenz der Selektivitätswerte erkannt werden. Dem bekannten Reaktionsnetz aus der Literatur (siehe 4.1) folgend, sind Selektivitätswerte von DME und CO_2 von "0" bei weiterem Senken des CO-Umsatzes zu erwarten. Die Methanolsekktivität sollte hierfür im Bereich der CO-Umsatz von "0", den theoretischen Wert "1".

6.2.2 Einfluss des Synthesegasverhältnisses

Das Synthesegas, welches im Karlsruher *Bioliq*-Verfahren aus Biomasse generiert wird, ist CO-reich. Das $H_2:CO$ -Verhältnis schwankt zwischen etwa 1:1 und 1:1,5 und liegt somit nicht im idealen Bereich. Wie in Kapitel 4.1 erwähnt, ist das stöchiometrische Verhältnis von 2:1 ideal für eine reine Methanolsynthese. Kombiniert man es mit einer DME-Abreaktion und der WGS-Reaktion so fällt das ideale stöchiometrische Verhältnis auf 1:1, was einer ungefähren Zusammensetzung eines Reinsynthesegases aus Biomasse entspricht. Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Gaszusammensetzungen bei der einstufigen DME-Synthese mit einem bifunktionalen Katalysator wurden Untersuchungen mit $H_2:CO$ -Verhältnissen von 2:1, 1:1 und 1:1,5 durchgeführt. Zur Darstellung wird eine Messreihe mit der Temperatur von $250^\circ C$ und 51 bar Druck verwendet. Aufgezeigt sind in Abb. 6-8 die normierten Konzentrationen von CO bzw. DME über der Verweilzeit.

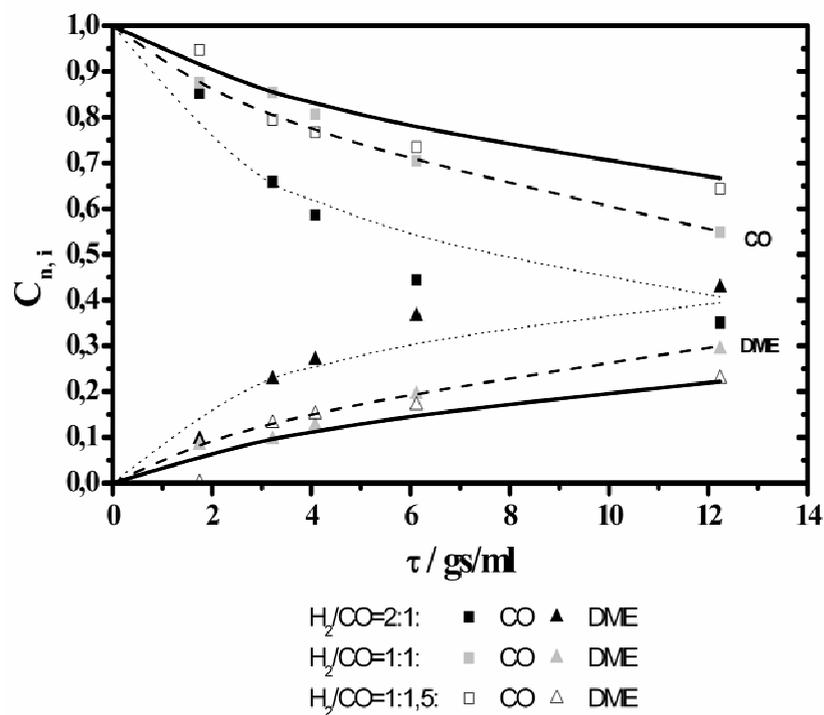


Abb. 6-8: Gemessene normierte Konzentrationen von DME und CO über der Verweilzeit in Abhängigkeit des Synthesegasverhältnisses bei $250^\circ C$ und $p=51$ bar

Wie zu erwarten, hat das Synthesegasverhältnis bei kurzen Verweilzeiten kaum einen Gewichtung, da der Einfluss der Reaktion noch sehr gering ist. Mit der Erhöhung der Verweilzeiten ändert sich dies deutlicher. Das H₂-reiche Synthesegas mit einem Verhältnis von 2:1 erreicht im Verlauf den maximalen CO-Umsatz bei ca. 65% und einer Verweilzeit von 12,2 gs/ml. Für die gleiche Verweilzeit erzielte das 1:1 Vol.-% Eingangsgemisch rund 45% Umsatz von CO. Betrachtet man weiter die Ergebnisse der Messungen mit einem H₂:CO-Verhältnis von 1:1,5 im Vergleich zu 1:1, sind diese sehr ähnlich. Der Einfluss wird erst bei höheren Verweilzeiten deutlich. Der von Peng [20] dargestellte Vorteil der Synergie bei hohem CO-Gehalt wäre eine Erklärung dafür, dass die Ergebnisse der 1:1 und der 1:1,5 Zusammensetzungen ähnlich sind.

Es ergibt sich für die höchste Verweilzeit von 12,2 gs/ml immer noch über 30% Umsatz an CO. Die Konzentrationen des DME steigen entsprechend dem CO-Umsatz an. Der positive Einfluss des H₂ lässt sich möglicherweise durch die Synergie der Reaktionen erklären. Da die Dehydratisierung eine schnelle Reaktion ist und somit die Methanolsynthese auf die Produktseite zieht, wird der Einfluss dieser geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion größer und das ideale Synthesegasverhältnis der Methanolsynthese von 2:1 gewinnt an Bedeutung.

Als Beleg für diese Aussage kann das Diagramm der Methanolkonzentration über der Verweilzeit dienen (Abb. 6-9). Hierbei wird auf eine Darstellung der Modellierung aus dem Ansatz D verzichtet, da auf Grund der kleinen Methanolkonzentrationen keine ausreichend genaue Beschreibung erzielt werden konnte. Die Skalierung wird der Methanol-Konzentrationen im Diagramm angepasst (y-Achse Maximum bei 0,012). Die vergrößerte Darstellung zeigt, dass bei einem Synthesegasverhältnis von H₂:CO=2:1 bis zur vierfachen Menge Methanol gebildet wird. Dies bedeutet, dass die einzeln betrachtete Methanolsynthese dadurch gefördert wurde.

Die schnelle Dehydratisierung setzt MeOH zu DME um, wodurch es zu hohen CO-Umsätzen und zu hohen DME-Konzentrationen kommt. Durch Minderung des H₂-Anteils wird die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer, so dass das Methanol langsamer gebildet wird. Dies wird auch dadurch gefördert, dass die Geschwindigkeitskonstante der Methanolbildung kleiner ist als die der Dehydratisierung. Dadurch lässt sich sagen, dass zwar eine Synergie vorliegt, diese sich hier aber nicht auf die Änderung des idealen Synthesegasverhältnisses auswirkt.

Für die beschriebenen Messreihen wird nun in Abb. 6-10 die Selektivitäten von Methanol und DME über dem Umsatz gezeigt. Die unterschiedlichen Synthesegaszusammensetzungen spiegeln sich bei den Messungen nur in den Umsätzen wieder, die DME-Selektivitäten sind über den gesamten untersuchten Bereich konstant. Auch hier ist gegen kleine Umsätze nur ein geringer Anstieg der Methanolsynthese zu erkennen. Die Beschreibung der Abhängigkeit der einstufigen DME-Synthese vom Synthesegasverhältnis wurde bei einer Temperatur von 250°C dargestellt. Bei der Variation der weiteren Temperaturen wurden ähnliche Verläufe gefunden, die hier nicht graphisch dargestellt sind.

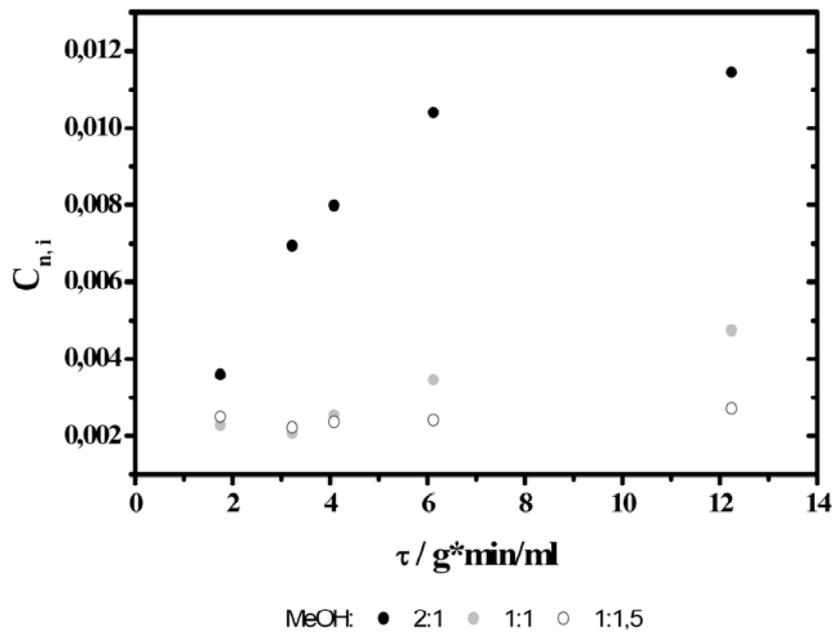


Abb. 6-9: Gemessene normierte Konzentrationen von Methanol über der Verweilzeit in Abhängigkeit des Synthesegasverhältnisses bei 250°C und $p=51$ bar

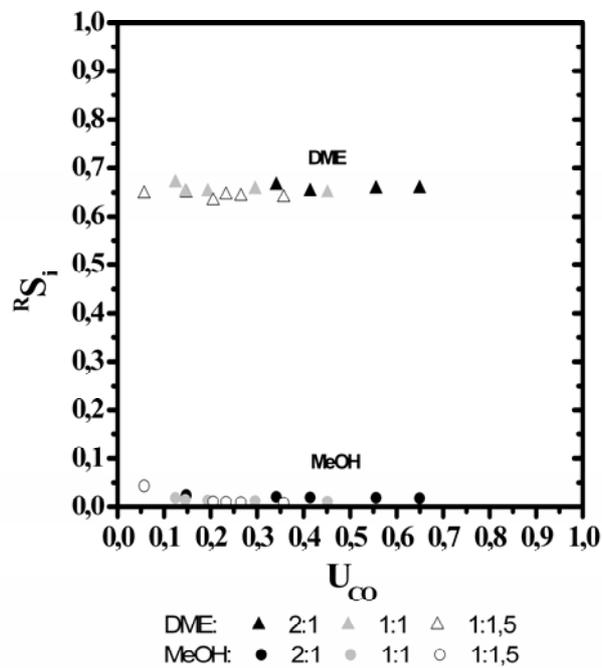


Abb. 6-10: Selektivitäten von DME und Methanol als Funktion des CO-Umsatz in Abhängigkeit des Synthesegasverhältnisses bei 250°C und $p=51$ bar

Ergänzend zu den genannten Ergebnissen wurde noch eine Messreihe bei 51 bar mit einem H₂:CO-Verhältnis von 4:1 und variierten Temperaturen ($200^{\circ}\text{C} \leq T \leq 275^{\circ}\text{C}$) durchgeführt. Hierfür bestand das Synthesegas weiterhin zu 70% aus Argon, mit 24% H₂ und 6% CO, der Eingangsvolumenstrom betrug konstant 100 ml_N/min. Somit lassen sich nur die CO-Umsätze bei jeweils einer gemessenen Temperatur, d.h. spaltenweise, und der dazugehörigen Verweilzeit vergleichen (Tab. 6-4).

Tab. 6-4: Vergleich des gemessenen CO-Umsatzes bei einem variierten Synthesegasverhältnis von H₂:CO= 2:1 und 4:1 und verschiedenen Temperaturen und $p = 51$ bar.

	200°C	225°C	250°C	260°C	275°C
U_{CO} bei H₂:CO= 4:1	17,3%	41,3%	66,6%	67,3%	61,3%
U_{CO} bei H₂:CO= 2:1	7,7%	31,3%	55,6%	56,7%	51,0%
VWZ [gs/ml]	7,7	6,8	6,1	5,92	5,6

Durch die Erhöhung des H₂-Anteils von 2:1 auf 4:1 im Synthesegas zeigt sich ein Anstieg des CO-Umsatzes über alle Bereiche Temperaturen. Diese begründet sich im Einfluss der H₂-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit, die mit H₂ ansteigt. Wäre eine Umsatzabnahme mit Erhöhung des H₂-Anteils beobachtet worden, würde eine Inhibierung durch H₂ vorliegen. Die Methanolkonzentrationen, die nicht aufgeführt sind, stiegen ebenfalls mit erhöhtem H₂-Gehalt (4:1) an, blieben aber auch auf Grund der schnellen Dehydratisierung immer noch sehr gering.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass mit einem H₂-Überschuss mehr Umsatz erzielt wird, obwohl die WGS-Reaktion katalysiert und das ideale Verhältnis somit auf H₂:CO=1:1 verschoben wird. Dies hängt damit zusammen, dass der erste Reaktionsschritt, die Methanolsynthese, geschwindigkeitsbestimmend ist und somit H₂:CO=2:1 dominiert. Außerdem ergibt in der chemischen Kinetik für alle komplexen Reaktionen die ideale Stöchiometrie nicht unbedingt den schnellsten Umsatz. Trotzdem liefert die Synthese auch mit H₂:CO= 1:1 und 1:1,5 sehr gute Ergebnisse, die eine industrielle Anwendung sinnvoll machen. Bei einer Erhöhung der Verweilzeit könnte noch eine weitere Verbesserung des CO-Umsatzes bei CO-reichen Synthesegasverhältnissen auftreten.

6.2.3 Einfluss des Reaktionsdruckes

Um den Einfluss des Reaktionsdruckes auf die einstufige DME-Synthese zu untersuchen, wurde der Überdruck von $p=50$ bar für einige ausgewählte Messungen auf $p=25$ bar halbiert. Der Überblick über die Messparameter findet sich in Tab. 5-3.

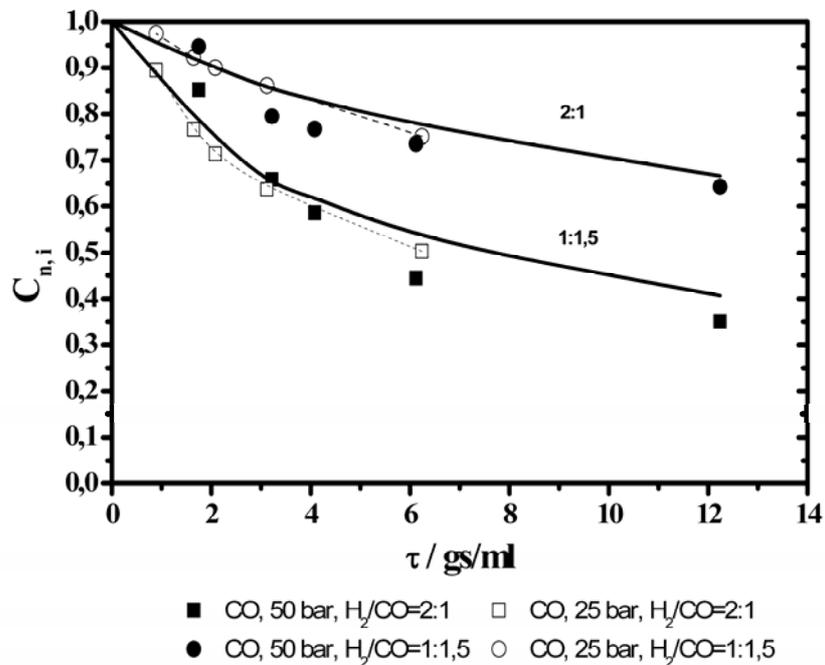


Abb. 6-11: Gemessene normierte Konzentrationen von CO über der Verweilzeit bei $T=250^\circ\text{C}$ und $\text{H}_2:\text{CO}=2:1$ bzw. $1:1,5$

Zur ersten Erläuterung sollen die Messungen bei $T=250^\circ\text{C}$ und einem $\text{H}_2:\text{CO}$ -Verhältnis von 2:1 und 1:1,5 gezeigt werden. Hier variierte die Verweilzeit durch die Veränderung der Eingangsvolumenströme und der Drücke. Aufgetragen sind die normierten CO-Konzentrationen als Funktion der modifizierten Verweilzeit (Vgl. Abb. 6-11). Die CO-Umsätze werden durch die Druckänderung für beide Synthesegasverhältnisse kaum beeinflusst, die Verläufe sind annähernd gleich. Die leicht erhöhten CO-Umsätze bei 26 bar gegen kleinere Verweilzeiten liegen im Bereich der Messschwankungen. Man erzielt einen maximalen CO-Umsatz von rund 50% bei 26 bar, 250°C und einer Verweilzeit von 6 gs/ml.

Weitere Messungen bei 26 bar wurden für einen konstanten Eingangsstrom von $100 \text{ ml}_\text{N}/\text{min}$ und verschiedenen Temperaturen bzw. Synthesegaszusammensetzungen durchgeführt. Zum Vergleich wurden die Ergebnisse bei 51 bar Messung und $190 \text{ ml}_\text{N}/\text{min}$ verwendet, da annähernd gleiche Verweilzeiten vorliegen. In Tab. 6-5 werden zunächst die CO-Umsätze bei $\text{H}_2/\text{CO}=2:1$ mit ähnlichen Verweilzeiten aufgeführt. Eine Temperaturänderung bewirkt das Absinken der Verweilzeiten; es darf zwischen den unterschiedlichen Umsätzen allerdings kein Vergleich gezogen werden, da unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten vorliegen.

Tab. 6-5: Vergleich des gemessenen CO-Umsatzes bei einem variierten Druck von $p= 26$ bar und 51bar, verschiedenen Temperaturen, $H_2:CO=2:1$ und ähnlichen Verweilzeiten [gs/ml]

$H_2:CO=2:1$		200°C	225°C	250°C	260°C
U_{CO} / VWZ	26 bar	5,6% / 3,9	20,6% / 3,5	36,3% / 3,1	36,1% / 3,0
U_{CO} / VWZ	51 bar	4,5% / 4,0	11,7% / 3,6	34,1% / 3,2	39,4% / 3,1

Tab. 6-6: Vergleich des gemessenen CO-Umsatzes bei einem variierten Druck von $p= 26$ bar und 51bar, verschiedenen Temperaturen, $H_2:CO=1:1$ und ähnlichen Verweilzeiten [gs/ml]

$H_2:CO=1:1$		200°C	225°C	250°C	260°C
U_{CO} / VWZ	26 bar	4,0% / 3,9	13,0% / 3,5	20,8% / 3,1	24,0% / 3,0
U_{CO} / VWZ	51 bar	1,8% / 4,0	5,4% / 3,6	14,6% / 3,2	19,6% / 3,1

Tab. 6-7: Vergleich des gemessenen CO-Umsatzes bei einem variierten Druck von $p= 26$ bar und 51bar, verschiedenen Temperaturen, $H_2:CO=1:1,5$ und ähnlichen Verweilzeiten [gs/ml]

$H_2:CO=1:1,5$		200°C	225°C	250°C	260°C
U_{CO} / VWZ	26 bar	2,6% / 3,9	8,1% / 3,5	13,8% / 3,1	15,3% / 3,0
U_{CO} / VWZ	51 bar	2,0% / 4,0	8,1% / 3,6	20,5% / 3,2	22,5% / 3,1

Wie bereits bei der Dehydratisierung von Methanol zu sehen, hat auch hier der Druck fast keinen Einfluss. Die Werte der normierten CO-Umsätze bei einer Temperatur und verschiedenen Drücken, sind annähernd gleich. Im Bereich von 225°C ist eine etwas größere Differenz zu erkennen, die sich allerdings nicht fortsetzt.

In Tab. 6-6 und Tab. 6-7 sind weiterführend die CO-Umsätze wieder bei 100 ml_N/min, verschiedenen Temperaturen und variierten Synthesegaszusammensetzungen aufgezeigt. Es zeigten sich bei den Ergebnissen mit variierten Drücken und einem H₂:CO=1:1 bzw. 1:1,5 Verhältnis ebenso keine konstanten Abweichungen, so dass auch hier davon ausgegangen wird, dass der Druck keinen Einfluss hat.

Auf die Darstellung der DME-Konzentrationen wurden oben verzichtet, nachfolgend sollen jetzt die Selektivitäten über dem CO-Umsatz betrachtet werden. Hierzu werden die Ergebnisse der Messungen in Abb. 6-12 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die DME-Selektivitäten konstant bleiben und sich nur bei sehr geringen Umsätzen kleine Abweichungen zeigen.

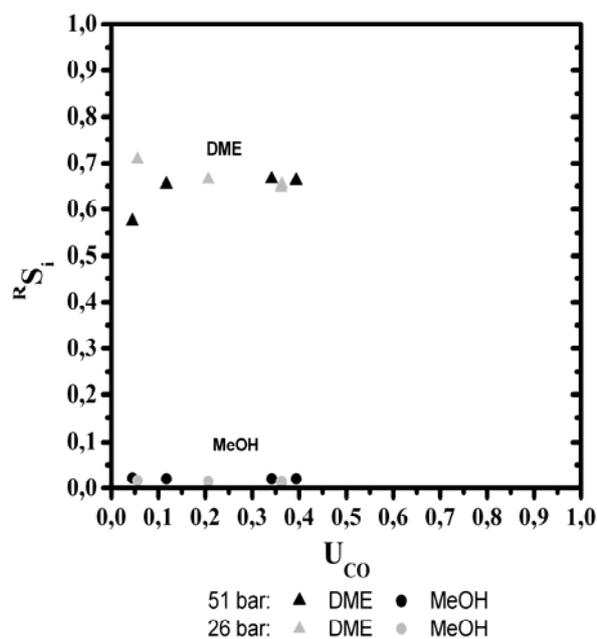


Abb. 6-12: Selektivitäten von DME und Methanol als Funktion des CO-Umsatz in Abhängigkeit des Druckes $p=26$ bar bzw. 51 bar bei $T=250^{\circ}\text{C}$ und $\text{H}_2:\text{CO}=2:1$

Auch hier werden die Neben- oder Folgeproduktbildung nicht gefördert, wie bereits bei der Einzelbetrachtung der Dehydratisierung festgestellt wurde. Geringe Umsatzwerte ergeben ebenso größere Messfehler, was den nach oben abweichenden Messwert erklärt.

Aus den Ergebnissen lässt sich sagen, dass der Druck im gemessenen Bereich keinen Einfluss auf die einstufige DME-Synthese hat. Auch hier deutet sich an, dass die Reaktion gehemmt ist. Dies hat den Vorteil, dass der Prozess auch bei niedrigeren Drücken gefahren werden kann.

6.2.4 Einfluss der Reaktionstemperatur

Um den Einfluss der Temperatur auf die Reaktion der einstufigen DME-Synthese und ihrer Kinetik aufzuzeigen, wurden sie mit $T=200, 225, 250, 260$ und 275°C variiert. Dieser beschränkte Bereich ergab sich aus dem in der Literatur als geeignet beschriebenen Temperaturbereich. Zudem ist laut Firma Südchemie der Arbeitsbereich des Katalysators auf maximal ca. 280°C begrenzt, darüber tritt Sinterung auf. Der Druck wurde für die Darstellung der Temperaturabhängigkeit auf 50 bar Überdruck gehalten. Aufgezeigt sind in Abb. 6-13 die gemessenen und berechneten normierten Verläufe der CO-Konzentrationen über der normierten Verweilzeit.

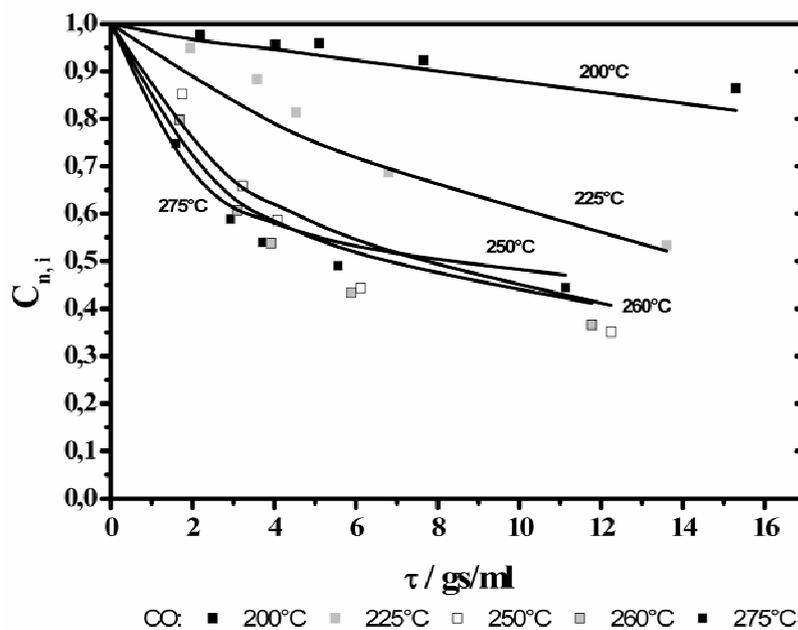


Abb. 6-13: Gemessene normierte Konzentrationen von CO über der Verweilzeit in Abhängigkeit der Temperatur für $p=51$ bar und $\text{H}_2:\text{CO}=2:1$

Das Synthesegas enthielt eine 2:1 Vol.-% Mischung an $\text{H}_2:\text{CO}$ mit 70% Argon und 30% Synthesegasanteil. Wie erwartet, steigt die Aktivität mit Erhöhung der Temperatur und mit ihr auch der CO-Umsatz. Diese Tendenz setzt sich allerdings im Falle der einstufigen DME-Synthese nicht über den gesamten gemessenen Temperaturbereich fort, was auf eine Limitierung hinweist. Bei 200°C wird die Reaktion nur schwach gefördert und man erhält einen geringen und nahezu linearen Anstieg des CO-Umsatzes, der bei hohen Verweilzeiten einen

Wert von ca. 14% erreicht. Bereits bei 225°C ist ein großer Einfluss der Temperatur zu sehen. Der maximale CO-Umsatz beträgt näherungsweise 50%. Die CO-Umsatzverläufe für die weiteren Messungen bei 250°C, 260°C und 275°C sind annähernd gleich. Zwar sind Unterschiede in den Steigungen des Konzentrationsverlaufes zu sehen, dies liegt allerdings im Fehlerbereich der Messungen. Es wurde hier ein maximaler CO-Umsatz von etwa 65% bei einer Verweilzeit von rund 12 gs/ml erzielt. Der Gleichgewichtsumsatz für die vorliegenden Bedingungen beträgt ungefähr 96%. Zum Vergleich können die gemessenen Ergebnisse von Jung et al. [41] genannt werden, die einen ähnlichen Verlauf gemessen haben und zwischen 250°C und 260°C außerdem einen Umsatzabfall beobachten konnten.

Die nicht mehr ansteigenden CO-Umsätze ab 250°C zeigen eine Limitierung durch die Methanolsynthese. Da die Dehydratisierung, wie bei der Untersuchung der Einzelreaktion (Vgl. Kap.6.1) gezeigt wurde, bis 350°C kontinuierlich schneller abläuft, wird diese als Limitierung ausgeschlossen. Die WGS-Reaktion wirkt ebenfalls nicht limitierend, da in diesem Fall mehr H₂O entstanden wäre, was nicht nachgewiesen werden konnte.

Abb. 6-14 zeigt die Selektivitäten von Methanol und DME über dem CO-Umsatz bei den variierten Temperaturen.

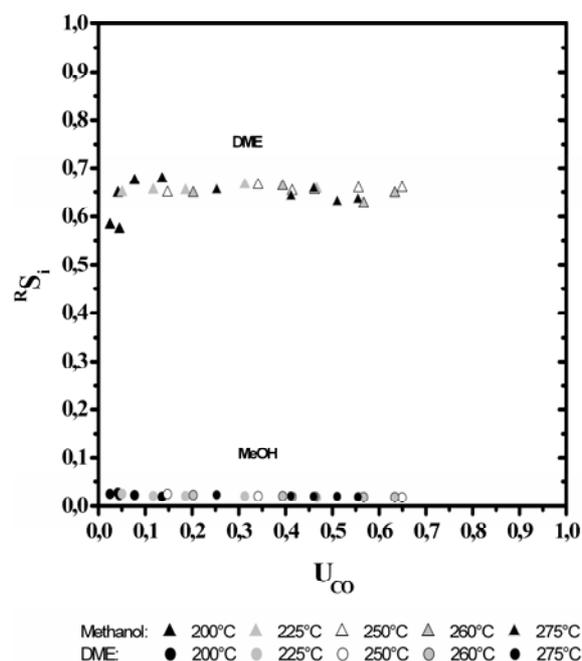


Abb. 6-14: Selektivitäten von DME und Methanol als Funktion des CO-Umsatz in Abhängigkeit der Temperaturen bei $p=51$ bar und $H_2:CO=2:1$

Wie festzustellen ist, sind die Selektivitäten oberhalb eines CO-Umsatzes von rund 5% konstant. Die Temperatur zeigt nur Einflüsse auf den CO-Umsatz, aber nicht auf die Selektivität.

Selbst bei kleineren CO-Umsätzen von unter 10%, wie sie bei der Temperatur von 200°C erzielt werden, erreicht man noch Selektivitäten von ca. 65%.

Diese hohen Werte erklären sich damit, dass man Nebenprodukte nur in Spuren gefunden hat und sie somit keinen Einfluss auf die Selektivität nehmen. Zusätzlich liegt trotz einer niedrigen Temperatur von 200°C eine sehr gute Dehydratisierungsreaktion vor, d.h. das entstehende Methanol aus Synthesegas wird sofort in DME umgesetzt. Gestützt wird diese Behauptung durch die konstant kleinen Konzentrationen und Selektivitäten von Methanol. Die erwartete ansteigende Tendenz der Selektivität von Methanol bei Umsätzen gegen "0" ist kaum zu sehen, nur eine leicht abfallende Tendenz des DME. Eine geänderte Reaktionsabfolge als in Abb. 6-22 wird aber nicht erwartet und wurde in der Literatur ebenfalls nicht beschrieben.

Zusammenfassend brachte die Erhöhung der Temperatur nur im Bereich zwischen 200°C und 250°C einen Anstieg des CO-Umsatzes. Eine weitere Erhöhung auf 260°C bzw. 275°C zeigte kaum Umsatzveränderungen, es trat eine Limitierung auf. In diesem Bereich konnte die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Temperatur den Adsorption/Desorptionvorgängen also nicht Folge leisten. Die Selektivitäten blieben über den gesamten Umsatzbereich konstant mit $R_{S_{DME}}=66\%$. Auch gegen kleinere Umsätze, wie es bei 200°C der Fall war, wurde kein Abfall in der DME-Selektivität beobachtet. Dies ergibt sich aus der hochselektiven und sehr schnellen Dehydratisierungsreaktion.

6.2.5 Einfluss der Katalysatorzusammensetzung

Ein wichtiger Parameter bei der Konzeption eines bifunktionalen Katalysatorsystems ist das Mischverhältnis, in diesem Falle das des Katalysators zur Methanolherstellung zu dem der Dehydratisierung. Mit dem Anteil an Methanolkatalysator wird zusätzlich Einfluss auf die WGS- Reaktion ausgeübt. Für die zuvor gezeigten Messungen wurde ein in der Literatur übliches Verhältnis gleicher Massen benutzt. Da die Dehydratisierung sehr schnell verläuft und die Methanolsynthese der limitierende Schritt ist, wurde der Anteil des Methanolkatalysators Cu/ZnO/Al₂O₃ auf 1,5 g d.h. von 50 auf 75-Gew-% erhöht und die Gesamtmenge des Katalysators mit 2g konstant gehalten. Die Versuchsbedingungen sind in Tab. 5-4 zu sehen. Im Folgenden wird die Katalysatormischung von gleichen Massen mit Kat 1, die mit 1,5g Methanolkatalysator und 0,5g Dehydratisierungskatalysator als Kat 2 bezeichnet.

Vergleichend wurden beide Katalysatormischungen bei $T=250^{\circ}\text{C}$, 51 bar und einem H₂:CO Verhältnis von 1:1 bei variiertem Verweilzeit untersucht.

Wie in Abb. 6-15 zu sehen, ist ein deutlich verbesserter CO-Umsatz für die Messungen mit größerem Methanolkatalysatoranteil zu erkennen. Bei kleineren Verweilzeiten sind die CO-Umsätze nahezu gleich, gegen längere Verweilzeiten erkennt man immer noch eine Differenz, allerdings nur noch eine Abweichung von etwa 15,5%. Der maximale Umsatz für diese Messungen mit Kat 2 liegt bei 65%.

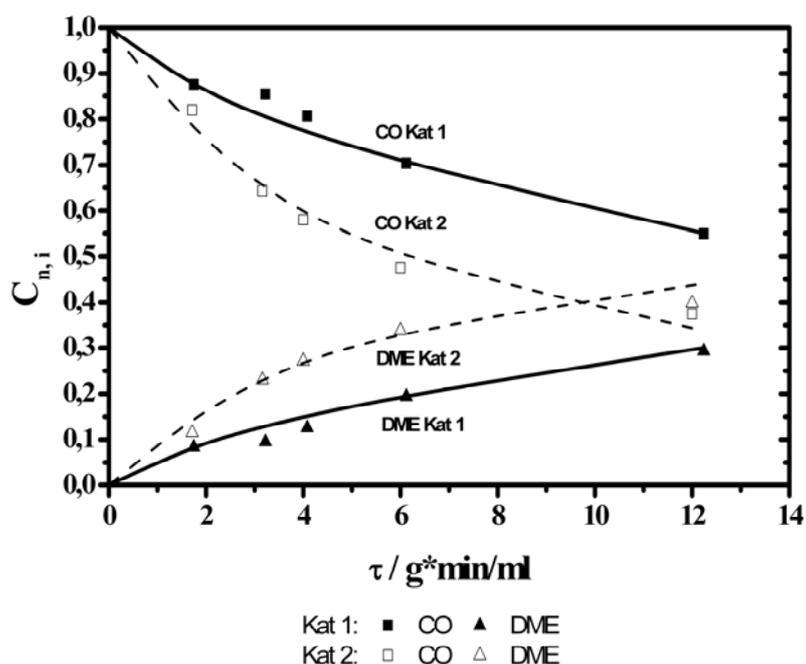


Abb. 6-15: Gemessene normierte Konzentrationen von DME und CO über der Verweilzeit für verschiedene Katalysatormischungen bei $T=250^\circ\text{C}$, $p=51$ bar und $\text{H}_2:\text{CO}=1:1$

Die Erwartung, dass die Reaktion mit mehr Kat 2 verbessert werden kann, wurde bestätigt. Auch an den Verläufen der Methanolkonzentration wird in Abb. 6-16 dies sichtbar. Man erhält weiterhin nur geringe Methanolanteile. Dies zeigt, dass trotz der resultierenden Mehrproduktion an Methanol die Ausbeute an DME erhöht wird. Die schnelle Dehydratisierungsreaktion meistert die Mehrmenge an Methanol trotz weniger Katalysators. Die Verläufe der Methanolkonzentration sind allerdings unterschiedlich. Bei der in gleichen Verhältnissen zusammengesetzten Katalysatormischung läuft die Methanolkonzentration nach anfänglich starkem Anstieg gegen längere Verweilzeiten auf einen stationären Wert. Bei Kat 1 ist ein sprunghafter Anstieg der Konzentration zu sehen. Bei Verweilzeit von 4 bis 6 gs/ml wird ein Maximum erreicht, wie es für ein Zwischenprodukt üblich ist.

Hiernach fällt die Konzentration gegen längere Verweilzeiten leicht ab. Die hohe Produktion ist somit nur bis einem bestimmten Grad der Verweilzeit dominant. Bei längeren Verweilzeiten kann die schnelle Dehydratisierung die größere Menge an Methanol bewältigen und zu DME umsetzen.

In weiteren Messungen wurde für die oben verwendeten Messparameter das $\text{H}_2:\text{CO}$ Verhältnis variiert, wie in Abb. 6-17 aufgezeigt.

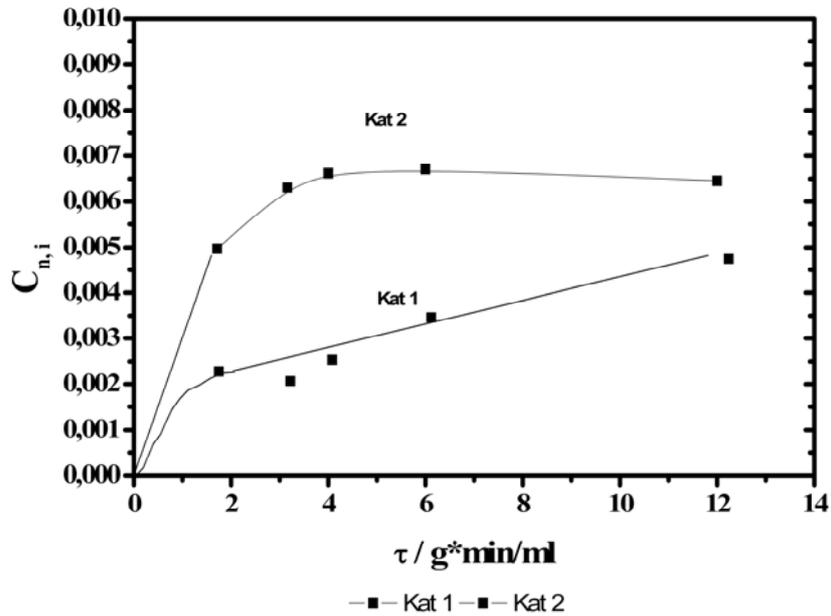


Abb. 6-16: Gemessene normierte Konzentrationen von Methanol über Verweilzeit für verschiedene Katalysatormischungen bei $T=250^\circ\text{C}$, $p=51$ bar und $\text{H}_2:\text{CO}=1:1$

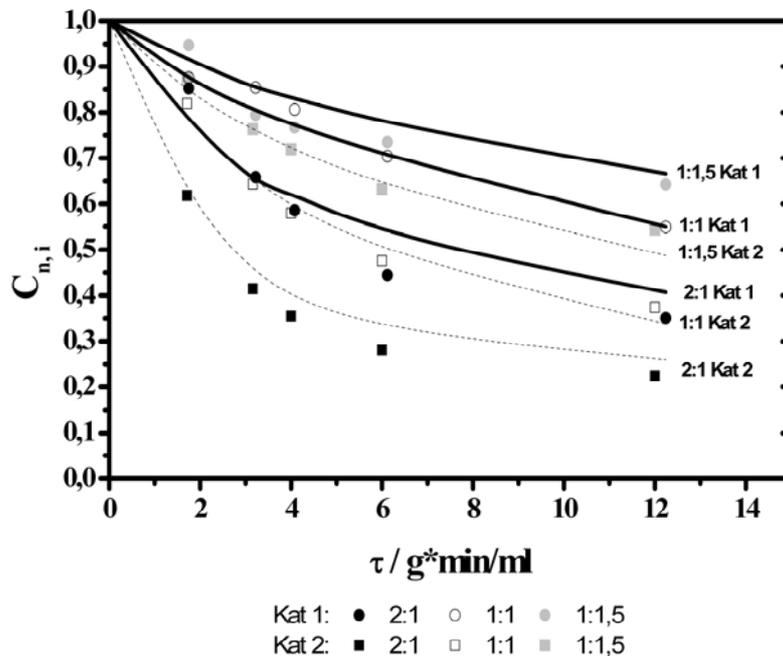


Abb. 6-17: Gemessene normierte Konzentrationen von CO über Verweilzeit in Abhängigkeit vom Synthesegasverhältnis für Kat 1 bzw. 2 und $T=250^\circ\text{C}$ und $p=51$ bar

Mit abnehmendem H₂-Anteil sinkt der CO-Umsatz. Während für Kat 2 die Verläufe für die 2:1 und 1:1 Verhältnisse ähnlich sind, ist bei erhöhtem CO-Gehalt im Synthesegas nur noch ein kleiner Unterschied zu sehen. Des Weiteren ist zu erkennen, dass bei H₂:CO=1:1,5 (Kat 2) mit erhöhtem Methanolkatalysatorgehalt ein maximaler Umsatz von ca. 46% erzielt werden kann, was dem maximal erreichten Umsatz der 1:1 Messung (Kat 1) entspricht. Ebenso erzielt man bei H₂:CO=1:1 mit Kat 2 den gleichen Umsatz wie mit H₂:CO=2:1 im ursprünglichen Masseverhältnis.

Die Selektivitäten sind wie in den vorangegangenen Messungen stabil und nur in den CO-Umsätzen unterschiedlich. Leichte Abweichungen zeigen sich nur bei den Methanolselektivitäten für die Messungen mit erhöhtem Methanolkatalysatoranteil (Abb. 6-18).

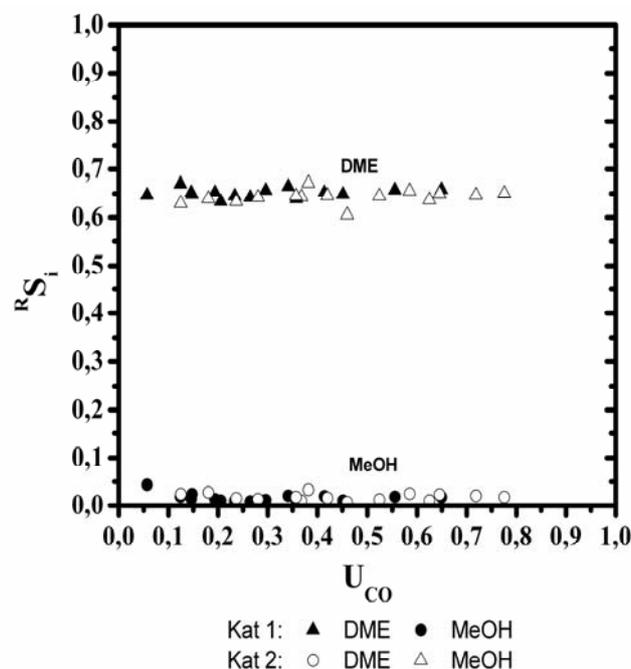


Abb. 6-18: Selektivitäten von DME und Methanol als Funktion des CO-Umsatz in Abhängigkeit der Katalysatormischungen bei T=250°C, p=51 bar und H₂:CO=2:1 für zwei Katalysatormischungen

Der erhöhte Anteil des Methanolkatalysators hat den CO-Umsatz verbessert. Das ideale Mischverhältnis der Katalysatoren wurde wahrscheinlich noch nicht erzielt, es zeigt sich jedoch, dass gerade für Synthesegas aus Biomasse ein solcher Mischkatalysator von Vorteil ist. Es sind weitere Untersuchungen nötig, um zu zeigen, ob mit einer Erhöhung der Methanolkatalysatormenge eine bessere Ausbeute bezüglich CO-reicher Synthesegase zu erzielen ist.

Bei weiteren Messungen wurden Temperatur und Synthesegasverhältnis abgewandelt und der Eingangsstrom mit 100 ml_N/min konstant gehalten. Tab. 6-8 zeigt die CO-Umsätze bei verschiedenen Synthesegasverhältnissen und Temperaturen für Kat 2.

Wie bereits bei ähnlichen vorhergehenden Messungen dürfen die einzelnen Umsätze nur zwischen den H₂:CO-Verhältnissen, nicht bei verschiedenen Temperaturen miteinander verglichen werden.

Tab. 6-8: Vergleich des gemessenen CO-Umsatzes bei variierten H₂:CO-Verhältnissen, einem Druck von $p=51$ bar, verschiedenen Temperaturen für Kat 2

CO Umsatz bei H ₂ :CO	200°C	225°C	250°C
2:1	30%	68%	71%
1:1	15%	40%	52%
1:1,5	10%	28%	36%
VWZ / gs/ml	7,7	6,8	6,1

Bei 200°C erzielt man bei einem Synthesegas mit H₂-Überschuss (H₂:CO=2:1) schon einen relativ hohen CO-Umsatz von 30%. Somit zeigt sich, dass die Methanolsynthese bei dieser niedrigen Temperatur schon gut im bevorzugten Synthesegasverhältnis arbeitet. Bei einem Verhältnis von H₂:CO=1:1,5 resultiert immerhin noch ein CO-Umsatz von 10%. Ebenso zu erkennen, dass man auch bei der Temperaturvariation mit größerem Anteil an Methanolkatalysator verbesserte Ergebnisse erzielt. Mit steigendem H₂:CO-Verhältnis steigt auch der CO-Umsatz, wie es bei den Messungen mit masseäquivalentem Katalysatorgemisch auch zu erkennen war.

Reiner Methanolkatalysator ohne Dehydratisierungskatalysator

Ergänzend wurde eine Messreihe durchgeführt, bei der ausschließlich der Methanolkatalysator als aktive Komponente vorlag. Um die gleiche Raum-Zeit-Geschwindigkeit zu erzielen, benutzte man für das Katalysatorbett die gleiche Katalysatormenge und die gleiche Splitgröße der beiden Komponenten. Allerdings wurden nicht gemischt, sondern so geschichtet, dass das Synthesegas zuerst auf das γ -Al₂O₃, dann auf Cu/ZnO/Al₂O₃ trifft. In diesem Fall hat die erste Schicht, das γ -Al₂O₃, keine katalytische Wirkung auf das Synthesegas, nur der folgende Methanolkatalysator (Vgl. Abb. 6-19).

Für diese Tests betragen der Überdruck 50 bar, die Temperatur 250°C und die Verweilzeit 6,1 gs/ml. Es wurde in zwei Versuchsreihen nur das Synthesegasverhältnis mit H₂:CO=2:1 und 1:1 variiert.

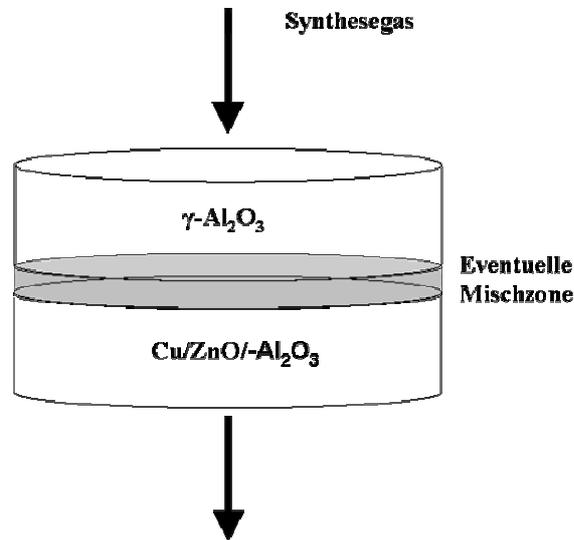


Abb. 6-19: Schema der Katalysatoranordnung im Reaktor

Für beide Synthesegasverhältnisse ergab sich ein halbiertes CO-Umsatz im Vergleich zu den Katalysatormischungen. Für das Verhältnis von H₂:CO=2:1 sank er von 60% auf 28%, für H₂:CO=1:1 von 30% auf 15%. Dies bestätigt den starken Einfluss der integrierten Dehydratisierung.

Die Selektivitäten zu DME und Methanol waren bei der geschichteten Mischung für beide Synthesegasverhältnisse annähernd gleich. Ein Vergleich der Selektivitäten von gemischtem mit geschichtetem Katalysator ist in Tab. 6-9 für ein Verhältnis von H₂:CO=2:1 gezeigt.

Tab. 6-9: Umsatz- und Selektivitätsvergleich zwischen gemischtem und geschichtetem Katalysator für 250°C, 51 bar, 6,1 gs/ml und H₂:CO=2:1

	U _{CO}	R _{SDME}	R _{SMeOH}
Gemischt	60,4%	66,3%	1,9%
Geschichtet	28,2%	43,4%	28,4%

Die Methanolsekktivität nimmt zu, allerdings besitzt die DME-Selektivität trotzdem einen hohen Wert, was auf eine katalysierte Dehydratisierung hinweist. Ein möglicher Grund hierfür sind beim Füllen des Reaktors aufgetretene Vermischungen der Katalysatoren. Die wahrscheinlichste Möglichkeit ist die Förderung der Dehydratisierung durch den Methanolkataly-

sator. Durch das Zerkleinern der Pellets liegt eine größere Oberfläche des Al_2O_3 -Trägers vor, dessen saure Zentren das Methanol eventuell dehydratisieren. Für diese Hypothese spricht auch die doch sehr hohe DME-Selektivität bei allen vorangegangenen Versuchen. Wie gezeigt wurde, brachte die Variation von Temperatur, Druck und Synthesegasverhältnis nur Umsatz-, aber keine Selektivitätsunterschiede. Ein Methanolumsatz durch auftretende Rückvermischungen, die gebildetes Methanol an das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zurückfördern, ist auf Grund des vorliegenden idealen Reaktors auszuschließen.

Da der $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ Katalysator katalytisch aktiv ist, liegt keine 1:1 Gew.-% Katalysatormischung, sondern eine mit höherem Anteil an Dehydratisierungskatalysator vor.

Abschließend kann man sagen, dass eine Erhöhung des Methanolkatalysatoranteils bei konstant gehaltener Katalysatormenge höhere CO-Umsätze und somit DME-Ausbeuten zur Folge hat. Ein Maximum mit der theoretisch maximalen möglichen Ausbeute wurde allerdings nicht erreicht. Allerdings verbesserte sich die Ausbeute deutlich für CO-reiche Synthesegase, was gerade im Hinblick auf die Biosynthesegase ein Vorteil darstellt.

6.2.6 Zugabe von Wasserdampf

Da sich die WGS-Reaktion als sehr schnell erwiesen hat, wurde versucht diese durch Zugabe von Wasserdampf zu fördern. Ziel war für CO-reiche Synthesegase eine Erhöhung des CO-Umsatzes zu erreichen. Leider konnten keine sinnvoll auswertbaren Ergebnisse erzielt werden, da es zu starken Konzentrations- und Kohlenstoffbilanzschwankungen kam. Ein möglicher Grund hierfür ist die schwierige Einspeisung von sehr kleinen Dampfvolumenströmen sowie Eduktzuführung und Probeentnahme, die nicht repräsentativ waren. Chemisch gesehen ist auch denkbar, dass für Wasserdampf kein stationäres Adsorptions-/Desorptions-Gleichgewicht erzielt wurde. Dies führte zu pulsartigen Konzentrationsschwankungen, die am Massenspektrometer zu erkennen waren. Möglichweise kann dies durch höhere Reaktions-temperaturen vermieden werden. Dazu müssten allerdings temperaturstabilere Methanol-Katalysatoren entwickelt werden. Anschließend könnten Untersuchungen mit idealen Mengen an H_2O -Dampf durchgeführt werden, die gegebenenfalls die WGS-Reaktion in Richtung einer H_2 -Bildung fördert. Würde dies problemlos verlaufen, könnte ein WGS-Reaktor eingespart werden.

6.2.7 Nebenprodukte

Das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ stellte sich als sehr selektiv für die Dehydratisierung in der einstufigen DME-Synthese heraus. Die gemessenen Anteile an Methan, Propen und Buten sind vernachlässigbar klein und wurden aus diesem Grund bei der kinetischen Modellierung nicht berücksichtigt. In

Abb. 6-20 sind einige Ergebnisse der Konzentrationsmessungen und Abhängigkeiten zusammengestellt.

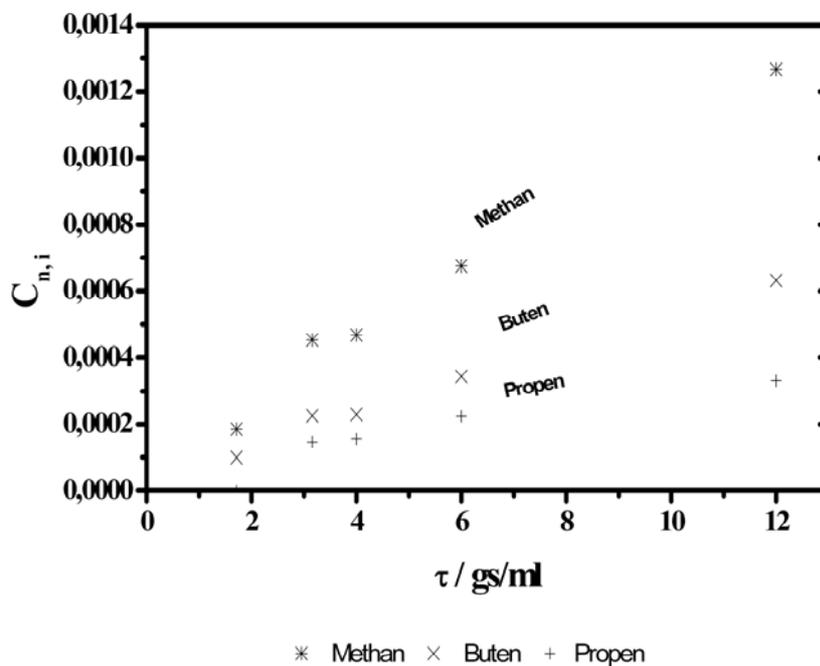


Abb. 6-20: Gemessene normierte Konzentrationen der Nebenprodukte über der Verweilzeit bei $T=250^{\circ}\text{C}$, $p=50$ bar und einem Synthesegasverhältnis von $\text{H}_2:\text{CO}=2:1$.

Methan wird im Vergleich zu den beiden Alkenen in größeren Mengen gebildet. Die Methankonzentration steigt mit den Verweilzeiten linear an. Aus der Tendenz lässt sich allerdings nicht schließen, ob es sich um ein Folgeprodukt des DME handelt oder direkt aus Methanol entsteht. In der Literatur finden sich keine detaillierten Informationen hierzu, beide Reaktionswege werden in Betracht gezogen.

Die gleichen Verläufe der Konzentration über der Verweilzeit zeigen auch Buten und Propen. Hierbei ergibt sich für Propen der größere Anteil.

Mit Erhöhung der Temperatur entstanden mehr Folgeprodukte, waren die Konzentrationen stets sehr gering.

Bei der Variation des Synthesegasverhältnisses ergibt sich bei H_2 -reichen Synthesegasen ein höherer Methangehalt. Dies wurde auch für die Propen- und Butenbildung gefunden.

Bei der Variation der Drücke zeigen sich keine Unterschiede in der Bildung von Methan. Im Gegensatz zum Methan ergeben sich bei der Variation des Druckes Unterschiede in den Konzentrationen der Alkenen. Für beide Olefine zeigt sich eine Druckabhängigkeit, allerdings nur für die Messungen mit $\text{H}_2:\text{CO}=2:1$. Hier erhält man höhere Konzentrationen bei einem niedrigerem Druck von 26 bar.

Bei den Messreihen mit erhöhter Methanolkatalysatormenge bildeten sich bei vergleichbaren Messungen höhere Konzentrationen an Methan und Olefinen. Die maximalsten Werte sind hierbei $C_{n, \text{Methan}}=0,003\%$, $C_{n, \text{Propen}}=0,002\%$ und $C_{n, \text{Buten}}=0,0008$.

6.2.8 Deaktivierung

Zur Betrachtung einer möglichen Deaktivierung des Katalysators wurden durchgehende Messungen über eine Dauer von 900 h durchgeführt. Hierzu führte man Versuche bei $T=250^\circ\text{C}$, $p=51$ bar und einem Synthesegasverhältnis von $\text{H}_2:\text{CO}=2:1$ durch. In Abb. 6-20 ist der CO-Umsatz über der Zeit aufgezeigt.

Wie man am Sprung erkennt, verliert der frisch aktivierte Katalysator anfangs sehr schnell an Aktivität und deaktiviert dann im Verlaufe kontinuierlich (Ausgleichsgerade). Im Bereich zwischen rund 10 h und 350 h wurden die formalkinetischen Messungen durchgeführt. In diesem Zeitraum beträgt der Umsatzunterschied nur rund 1%, so dass man den Aktivitätsverlust für diesen Bereich vernachlässigen kann. Allerdings ist es wahrscheinlich, dass der Kupfer-Katalysator bei der höheren Temperatur von 275°C schneller deaktiviert.

Eine übermäßige Zunahme an Nebenproduktbildung konnte bei den Langzeitversuchen über 900 h nicht beobachtet werden.

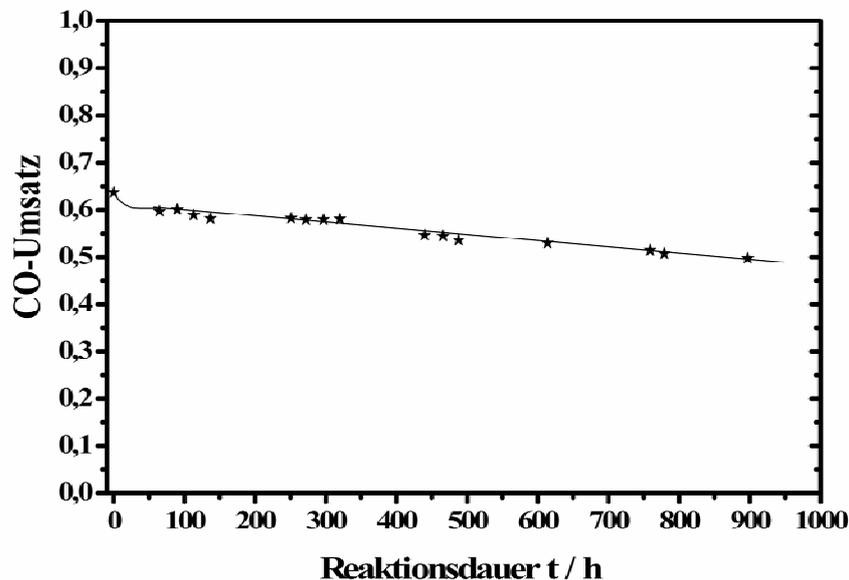


Abb. 6-21: CO-Umsatz bei Langzeitversuch

6.2.9 Formalkinetische Beschreibung der einstufigen DME-Synthese

Für die Modellierung der einstufigen DME-Synthese wendet man das Reaktionsnetz aus Abb. 6-22 an. Für alle Reaktionsgleichungen wurden die Hin- und die Rückreaktion miteinbezogen.

Die Synthesegaskomponenten reagieren in einem ersten Schritt zu MeOH. Dieses wird im zweiten Schritt zu DME und H₂O dehydratisiert. Das H₂O reagiert in den hier durchgeführten Messungen vollständig mit dem CO zu CO₂ und H₂. Letzteres reagiert dann mit CO zu MeOH.

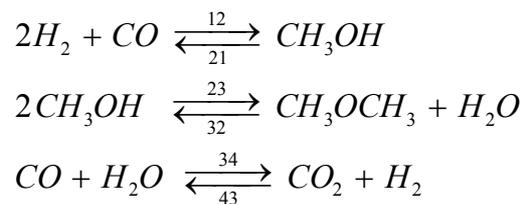


Abb. 6-22: Reaktionsnetz der einstufigen Synthese von Synthesegas zu DME

Aus den Messungen konnte die WGS-Reaktion eindeutig nachgewiesen werden. Die Methanol-Selektivitäten zeigten trotz kleiner CO-Umsätze nicht unbedingt den Verlauf eines Zwischenproduktes, aus der Literatur ging dies allerdings eindeutig hervor, weswegen das gezeigte Reaktionsnetz gerechtfertigt ist.

Die Bildung von Methanol aus CO₂ und H₂ wurde hier nicht berücksichtigt. Als Begründung dienen wie bereits erwähnt die Ergebnisse von Mier et al. [59], die zeigen, dass diese Reaktion auf Grund der sehr langsamen Geschwindigkeit vernachlässigt werden darf. Zusätzlich haben die hier gemessenen CO₂-Konzentrationen den gleichen Verlauf wie das DME, es reagiert somit nicht merklich schneller ab, als das MeOH gebildet wird.

Die mathematische Beschreibung der einstufigen DME-Synthese ist etwas komplexer als die Dehydratisierung, da mehrere Reaktionen beteiligt sind ((4.1), (4.2) und (4.4)). Die Modellierung wurde mit einem einfachen Potenzansatz durchgeführt, was sich durch erste Untersuchungen bei der Dehydratisierung bereits als sinnvoll erwiesen hat. Zunächst modellierte man mit festgelegten (**Ansatz C**) dann mit freigegebenen Reaktionsordnungen (**Ansatz D**), hierbei führte man die Bezeichnungen der Ansätze der Dehydratisierung fort.

Tab. 6-10: Formalkinetische Ansätze zur Beschreibung der einstufigen DME-Synthese.

Ansatz C	Ansatz D
$r_{12} = k_{12} C_{CO} C_{H_2}^2$	$r_{12} = k_{12} C_{CO}^a C_{H_2}^b$
$r_{21} = k_{21} C_{MeOH}$	$r_{21} = k_{21} C_{MeOH}^c$
$r_{23} = k_{23} C_{MeOH}^2$	$r_{23} = k_{23} C_{MeOH}^d$
$r_{32} = k_{32} C_{DME} C_{H_2O}$	$r_{32} = k_{32} C_{DME}^e C_{H_2O}^f$
$r_{34} = k_{43} C_{CO} C_{H_2O}$	$r_{34} = k_{43} C_{CO}^g C_{H_2O}^h$
$r_{43} = k_{34} C_{CO_2} C_{H_2}$	$r_{43} = k_{34} C_{CO_2}^i C_{H_2}^j$

Hieraus ergibt sich folgendes gekoppeltes Differentialgleichungssystem. Die Neben- und Folgeprodukte wurden nicht berücksichtigt:

$$\frac{d(C_{CO})}{d\tau} = -r_{12} + r_{21} + r_{34} - r_{43} \quad (5.13)$$

$$\frac{d(C_{H_2})}{d\tau} = -2r_{12} + 2r_{21} - r_{34} + r_{43} \quad (5.14)$$

$$\frac{d(C_{MeOH})}{d\tau} = r_{12} - r_{21} - 2r_{23} + 2r_{32} \quad (5.15)$$

$$\frac{d(C_{DME})}{d\tau} = r_{23} - r_{32} \quad (5.16)$$

$$\frac{d(C_{H_2O})}{d\tau} = r_{23} - r_{32} - r_{34} + r_{43} \quad (5.17)$$

$$\frac{d(C_{CO_2})}{d\tau} = r_{34} - r_{43} \quad (5.18)$$

In der Literatur findet sich nur der Ansatz nach Mier et al. [59] (siehe 4.2.4). Dieser wird allerdings nicht mit den in dieser Arbeit modellierten Ansätzen verglichen, da die Kohlenwasserstoffbildung hier nicht berücksichtigt und die Hin- und Rückreaktion getrennt modelliert

wurde. Ferner sind die Messungen für diese Ansätze teils bei Temperaturen deutlich oberhalb der industriellen Betriebsbedingungen durchgeführt worden.

Die Genauigkeit und die Entwicklung der beiden Ansätze werden mit Hilfe der errechneten durchschnittlichen Abweichungen der DME-Konzentration beschrieben. Diese berechnet sich aus dem Quotienten der Zielfunktion so_s und dem Mittelwerte aller DME-Konzentrationen. Zusätzlich werden entsprechenden Paritätsdiagrammen aufgezeigt.

Beim einfachsten Potenzansatz (**Ansatz C**) entsprechen die Reaktionsordnungen den stöchiometrischen Koeffizienten. Die durchschnittliche Abweichung der absoluten Werte der DME-Konzentration ist mit ca. 32,7% relativ hoch, die Anzahl der Parameter reichen noch nicht aus, um exakter zu modellieren. Bei der Beschreibung der Dehydratisierung (**Ansatz B**) wurden bereits die Reaktionsordnungen freigegeben. Wendet man dies bei der mathematischen Modellierung (**Ansatz D**) der einstufigen DME-Synthese an, so halbiert sich die durchschnittliche DME-Abweichung auf rund 11,3%.

Tab. 6-11: Minima der Zielfunktion so_s^2 sowie durchschnittliche Abweichungen bei Modellierungen der verschiedenen kinetischen Ansätze.

	Ansatz C	Ansatz D
Fehlerquadratsumme so_s^2 [10^{-4}]		
	11,5	1,2
Durchschnittliche Abweichung		
DME	32,7 %	11,3%

Im Paritätsdiagramm für den **Ansatz C** (Abb. 6-23) zeigt sich für höhere CO-Konzentrationen bereits eine gute Anpassung, d.h. sie liegen innerhalb der $\pm 10\%$ Abweichung, einige wichen jedoch stärker ab. Bei den kleineren DME-Konzentrationen treten ebenfalls unregelmäßige Streuungen auf, die ober- und unterhalb der $\pm 10\%$ liegen.

Bei der Darstellung von **Ansatz D** zeigt sich die erwartete Verbesserung der Modellierung deutlich. Die CO-Konzentrationen liegen alle innerhalb der 10% Abweichungsmarkierung. Auch die Ergebnisse der kleinen DME-Konzentrationen liegen nahe an der Ursprungsgeraden.

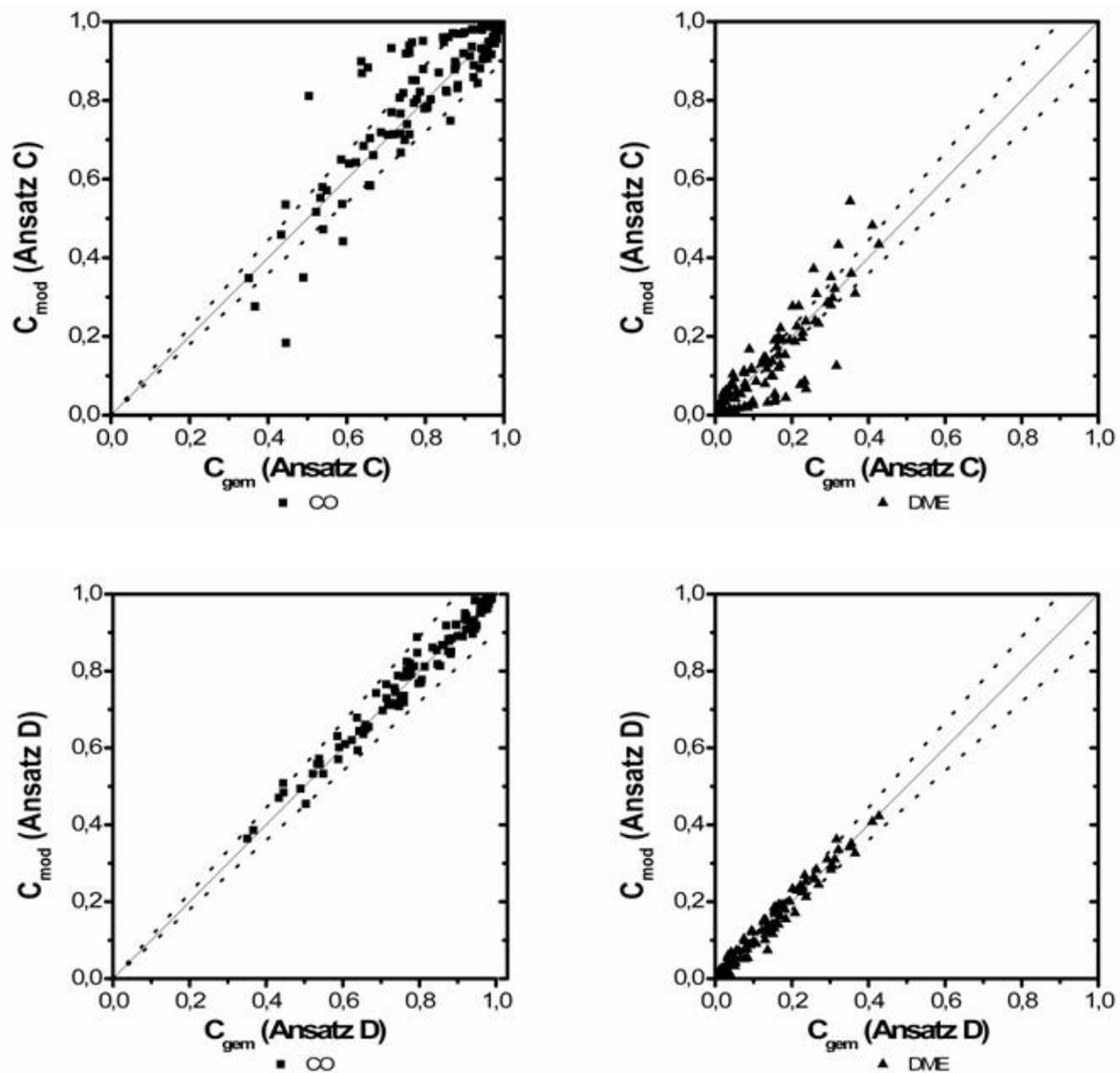


Abb. 6-23: Paritätsdiagramme für Ansätze C (oben) und D (Unten) für alle Reaktionsbedingungen

In Tab. 6-12 sind nun die modellierten kinetischen Parameter, Aktivierungsenergien E_A und Geschwindigkeitskonstante k_0 des **Ansatzes D** aufgeführt. Betrachtet man die Ergebnisse der Modellierung, so fallen die geringen Aktivierungsenergien auf, speziell die Werte von $E_{A,D, 23}$ und $E_{A,D, 34}$. Dem Gesetz der mikroskopischen Reversibilität folgend sollte die Differenz zwischen den Aktivierungsenergien der Hin- und Rückreaktion etwa der Reaktionsenthalpie entsprechen. Dies ist mit der vorliegenden Modellierung aus den gemessenen Daten nicht der Fall bzw. nicht erzielt worden.

Tab. 6-12: Kinetische Parameter nach **Ansatz D**

$k_{m, 0,12} /$ $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$k_{m, 0,21} /$ $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$k_{m, 0,23} /$ $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$k_{m, 0,32} /$ $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$k_{m, 0,34} /$ $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$k_{m, 0,43} /$ $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$
$1,4 \cdot 10^{13}$	$1,1 \cdot 10^{11}$	$5,1 \cdot 10^1$	$8,6 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^4$	$2,6 \cdot 10^9$
$E_{a,D} /$ kJ/mol					
138	44	~0	31	0,2	107

Auf Grund der geringen Umsätze spielen allerdings die Rückreaktionen sowohl im Experiment als auch in der Modellierung eine untergeordnete Rolle. Diese sind also im vorgestellten Fall sehr langsam.

Im Modell ergibt sich somit für die Parameter der geringen Rückreaktionen nur eine sehr geringe Genauigkeit. Dies bedeutet, dass durch den Satz der Anpassungsparameter insgesamt zwar formal eine gute Anpassung an die Messdaten gelungen ist, die aber nicht alle, insbesondere nicht die Aktivierungsenergien der Rückreaktionen, genau genug wiedergibt. Aus diesem Grund wurde keine detaillierte Interpretation versucht, d.h. sowohl die k_0 -Werte, als auch die Aktivierungsenergien wurden nicht direkt miteinander verglichen. Auch auf die Darstellung eines Arrhenius-Diagramms verzichtete man. Trotzdem lässt sich festhalten, dass die Ergebnisse der Modellierung, mit einem einfachen Potenzansatz und freigegebenen Ordnungen zur numerischen Beschreibung der Reaktionskinetik der einstufigen DME-Synthese aus Synthesegas gut geeignet ist. Sowohl bei den durchschnittlichen Abweichungen der Messwerte als auch in den Paritätsdiagrammen spiegelt sich dies wider, auf systematische Fehler gab es keine Hinweise. Dass die Experimente mit den verschiedenen Ansätzen befriedigend beschrieben werden können, spricht dafür, dass das Datenmaterial in sich konsistent ist. Die ermittelten Parameter sollten nur als gesamte Parametersätze betrachtet werden, die Betrachtung der Einzelparameter als Interpretationshilfe sollte nur mit äußerster Vorsicht erfolgen. Weitere Messungen mit einem erweiterten Parameterfeld wird das Modell weiter verbessern und eine Interpretation zulassen.

Tab. 6-13 zeigt die modellierten Reaktionsordnungen des **Ansatzes D**. Bei den Reaktionsordnungen < 1 ließe sich von einer Hemmung sprechen. Eine dabei auftretende gebrochene Reaktionsordnung kann anschaulich mit einer der Reaktion vorgelagerten Adsorption erklärt werden.

Tab. 6-13: Modellierte Reaktionsgeschwindigkeiten nach Ansatz D

$$\begin{aligned}
 r_{12} &= k_{12} C_{H_2}^{1,0} C_{CO}^{0,5} \\
 r_{21} &= k_{21} C_{MeOH}^{2,4} \\
 r_{23} &= k_{23} C_{MeOH}^{1,1} \\
 r_{32} &= k_{32} C_{DME}^{1,2} C_{H_2O}^{1,0} \\
 r_{34} &= k_{34} C_{CO}^{0,2} C_{H_2O}^{1,3} \\
 r_{43} &= k_{43} C_{H_2}^{0,4} C_{CO_2}^{0,2}
 \end{aligned}$$

Die modellierten Werte sollen aber auf Grund der physikalischen Diskrepanz ebenfalls nicht weiter interpretiert werden. Auch sie stellen ausschliesslich numerisch sinnvolle Parameter dar.

Der kinetische Ansatz D wurden ungeachtet der Erkenntnisse zusätzlich auf einen **systematische Fehler** untersucht werden. Weichen die Fehler statistisch verteilt über der Ursprungsgerade, also den idealen Werten ab, so verfolgt die mathematische Beschreibung den richtigen Weg.

Zur Darstellung markierte man im Paritätsdiagramm des **Ansatzes D** zum einen die Werte mit unterschiedlichen Drücken (unten), zum anderen die mit unterschiedlichen Temperaturen (oben) (Vgl. Abb. 6-24). In den vorangegangenen Diagrammen (Abb. 6-23) wurden keine systematischen Abweichungen erkannt.

Wie man an den Illustrationen mit unterschiedlichen Parametern erkennt, weisen diese auf keinen systematischen Fehler hin. Die verschieden eingefärbten Messpunkte verteilen sich ohne auffällige Abweichung nach unten oder oben.

Der vorliegende **Ansatz D** zeigt somit neben einer guten Genauigkeit auch durch das Ausbleiben eines systematischen Fehlers, dass der richtige Ansatz gewählt worden ist. Ebenso lässt sich aussagen, dass die Anzahl und die Wahl der Messparameter für eine erste Modellierung sinnvoll gewählt wurden. Es schließt aber nicht aus, den Ansatz, wie bereits erwähnt, mit weiteren Messungen zu verbessern. Diese könnten mit einem breiterem Feld an variierten Prozessparametern eine Verringerung des Ansatzfehlers bewirken.

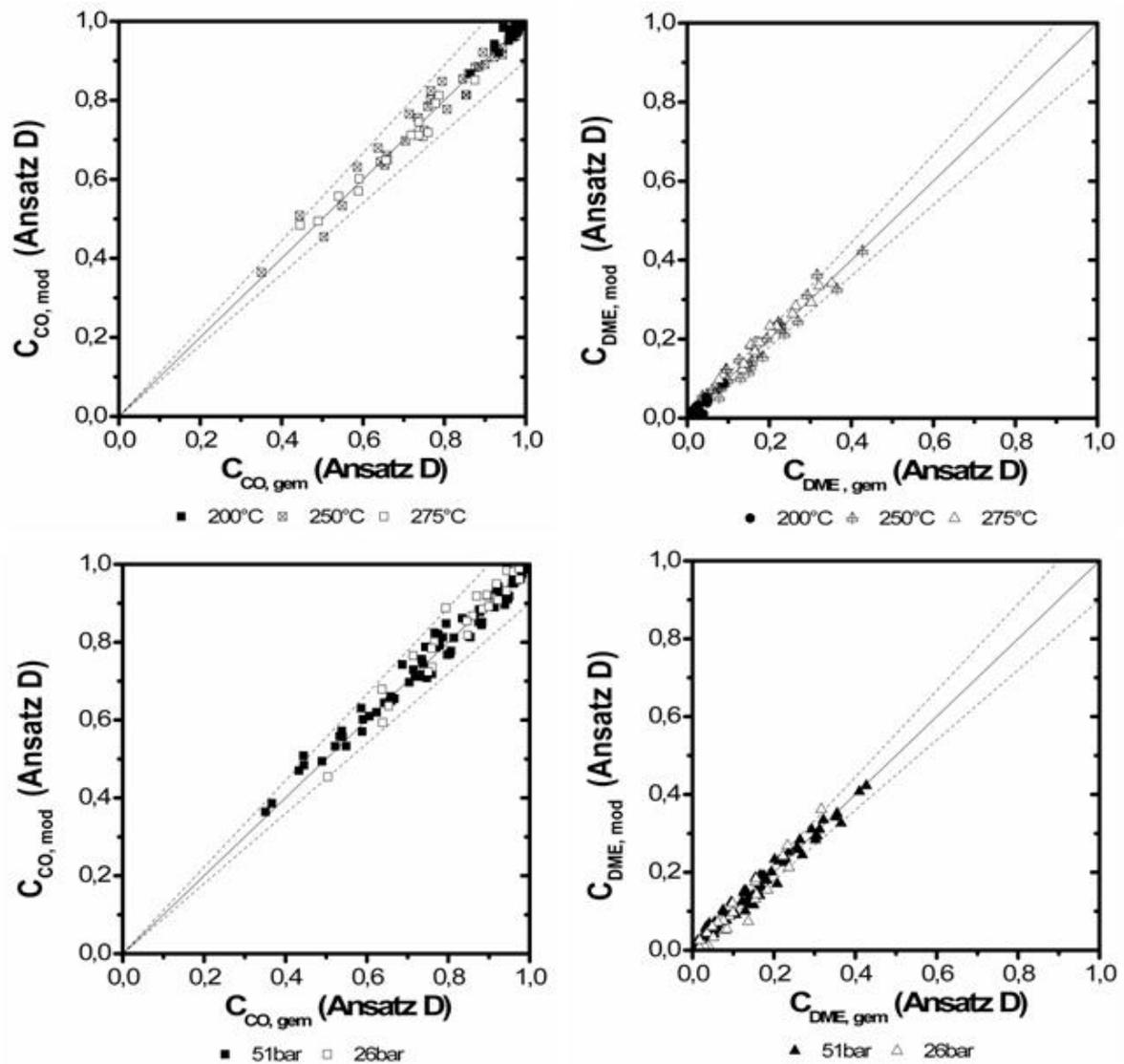


Abb. 6-24: Paritätsdiagramme zur Untersuchung eines systematischen Fehlers im Ansatz D

Kinetische Beschreibung mit Berücksichtigung einer weiteren Katalysatormischung

Für die in Kapitel 6.2.5 dargestellten Ergebnisse mit einer 1,5g Methanol- und 0,5g Dehydratisierungskatalysatormischung (Kat 2) wurde der kinetische **Ansatz D** modifiziert und zwei zusätzliche Parameter eingeführt. Diese Parameter p_1 und p_2 fungierten nur als antiproportionaler Multiplikator. Die Reaktionsgeschwindigkeiten r_{12} , r_{21} , r_{34} , und r_{43} wurden mit p_1 multipliziert, um den Einfluss der Methanolkatalysatormenge zu berücksichtigen. Die Dehydratisierungsreaktionen r_{23} , und r_{32} belegte man mit dem Faktor p_2 .

Tab. 6-14: Formalkinetische Ansätze (Ansatz D modifiziert) zur Beschreibung der einstufigen DME-Synthese.

Modifizierter Ansatz D
$r_{12} = p_1 k_{12} C_{CO}^a C_{H_2}^b$
$r_{21} = p_1 k_{21} C_{MeOH}^c$
$r_{23} = p_2 k_{23} C_{MeOH}^d$
$r_{32} = p_2 k_{32} C_{DME}^e C_{H_2O}^f$
$r_{34} = p_1 k_{43} C_{CO}^g C_{H_2O}^h$
$r_{43} = p_1 k_{34} C_{CO_2}^i C_{H_2}^j$

Man nahm zu Beginn der mathematischen Modellierung einen Zusammenhang zwischen dem Faktor und der Katalysatormenge an und gab sie zum Modellierungsstart mit $p_1=1,5$ und $p_2=0,5$ vor. Dies bestätigte sich allerdings nicht, nach der Modellierung ergaben sich $p_1=3,23$ und $p_2=0,23$, Spekulationen hierüber wurden nicht angestellt.

Der auftretende Fehler, d.h. die durchschnittliche Abweichung für die modellierten DME-Konzentrationen von den gemessenen, erhöhte sich wie erwartet im Vergleich zum nicht-modifizierten Ansatz von 11,3% auf rund 16,0%. Eine Erklärung hierfür ist die geringere Anzahl an Messwerten, die mit einem anderen Katalysatorsystem gemessen, allerdings mit einem einzigen kinetischen Ansatz modelliert worden sind. Die kinetischen Ergebnisse dieser Modellierung sind im Anhang A.11 aufgeführt. Auch hierbei handelt es sich ausschliesslich um numerisch sinnvolle Ergebnisse. In fortführenden Messungen sollten diese Faktoren weiter untersucht werden, um mit verschiedenen Katalysatormischungen in den Vorfaktoren einen eventuellen Zusammenhang zu erkennen.

6.2.10 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Die hier untersuchte einstufige DME-Synthese aus Synthesegas an einem bifunktionalen Katalysator wurde zum wesentlichen Teil mit einer Mischung aus Methanolkatalysator und γ - Al_2O_3 -Katalysator mit gleichen Masseanteilen durchgeführt.

Veränderte Synthesegaszusammensetzungen ($H_2:CO=2:1$, $1:1$ und $1:1,5$), die ein Synthesegas aus Biomasse simulieren sollten, zeigten für einen H_2 -Überschuss von $H_2:CO=2:1$ die besten CO-Umsätze von 65%, während für $H_2:CO=1:1$ und $1:1,5$ die Umsätze mit 35% bzw. 25% bei $T=250^\circ C$ und $p=51$ bar annähernd gleich waren und geringer ausfallen.

Die Variation des Druckes hatte im untersuchten Bereich, d.h. bei $p=26$ bar und 51 kaum Einfluss auf die DME-Ausbeute. Die Ergebnisse bei 26 bar und 51 bar waren annähernd gleich, was auf eine eventuelle Hemmung hinweist.

Bei ansteigender Temperatur stieg auch der CO-Umsatz von 200°C bis 250°C an, weitere Erhöhungen bis 275°C zeigten keine Verbesserungen. Die Methanolsynthese als geschwindigkeitsbestimmender Schritt hemmte eine weitere Verbesserung im CO-Umsatz. Die Variation der Temperatur ergab einen maximalen CO-Umsatz von rund 65% bei $T=250^{\circ}\text{C}$ mit einer DME-Selektivität von 66%.

Da die Methanolbildung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, wurde der Anteil dieses Katalysators von 1:1 Gew.-% auf 3:1 Gew.-% bei konstanter Katalysatorgesamtmasse von 2g erhöht. Dies führte zwar zu keiner Änderung in der DME-Selektivität, der CO-Umsatz erhöhte sich aber bei einem Synthesegas aus Biomasse üblichen Verhältnis von $\text{H}_2:\text{CO}=1:1$ von 45% auf 65%.

Die Kinetik lässt sich mit einem einfachen Potenzansatz mit freigegebenen Reaktionsordnungen gut beschreiben. Allerdings wurde festgestellt, dass es sich um numerisch, nicht aber um physikalisch sinnvolle Modellierungsergebnisse handelt. Die Differenz der errechneten Aktivierungsenergien ergab nicht den ungefähren Wert der Reaktionsenthalpie, wie es nach der mikroskopischen Reversibilität der Fall sein sollte. Aus diesem Grund wurde auf eine detaillierte Interpretation verzichtet. Der Ansatz ergab dennoch eine ausreichende Genauigkeit, sowohl bei den durchschnittlichen Abweichungen, als auch in den Paritätsdiagrammen war dies zu erkennen. Bei genauerer Betrachtung wurde ebenso kein systematischer Fehler erkannt.

7 Schlussfolgerung zum einstufigen DME-Prozess und Prozessvergleich

7.1 Ergebnisse zur einstufigen DME-Synthese

Aus den Messergebnissen dieser Arbeit lässt sich ableiten, dass eine industrielle Synthese von DME direkt aus Synthesegas möglich und sinnvoll ist. Man erzielt schon bei kurzen Verweilzeiten ansprechende Umsätze. Auch die Produktselektivität, die bei vielen Prozessen ein größeres Problem darstellt, hat hier konstant gute und hohe Werte.

Der Syntheseprozess kann im Temperaturbereich von ungefähr 200°C bis ca. 280°C ablaufen. Limitiert ist die Temperatur im unteren Bereich durch zu niedrigen Umsatz. Eine Möglichkeit besteht darin, den Prozess mit Rückführung zu fahren, so dass schon Umsätze von 5-10%, wie sie bei 200°C erzielt werden können, ausreichend sind. Mit 250°C sind aber bereits Umsätze von 50% möglich. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur limitiert die thermische Stabilität des Methanolkatalysators die Prozesstemperatur.

Weitere Messungen mit variierten Drücken sollten außerdem Aufschluss geben, welcher Prozessdruck sinnvoll ist. Dabei sollte sich die Synthese im Falle des *Bioliq*-Verfahrens am Prozessdruck des Flugstrom-Druckvergasers orientieren. Die hier durchgeführten Messungen zeigen keinen Unterschied bei 25 bar und 50 bar Prozessdruck.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen zudem, dass der DME-Prozess ohne eine vorgeschaltete WGS-Stufe betrieben werden kann. Bei der längsten Verweilzeit wurden bei einem Synthesegas-Verhältnis von $H_2:CO=1:1$ rund 27% CO umgesetzt, bei 1:1,5 noch rund 23%. Mit einer Rückführung würde sich somit ebenfalls ein Prozess rechnen.

Wählt man einen Festbettreaktor, so muss die Wärmetönung beachtet werden. Allerdings existieren industrielle Prozesse in Festbettreaktoren, die deutlich exothermer sind. Daher könnte die einstufige DME-Synthese in einem Rohrbündelreaktor problemlos ohne Hot-Spot-Bildung gefahren werden, was durch eine Reaktorsimulation untersucht werden müsste. Die Wärmetönung wird zudem geringer, wenn die Reaktion bei geringeren Umsätzen abläuft. Gleichzeitig würde eine Verdünnung des Synthesegases mit einem inerten Gas bessere Wärmeabfuhr bedeuten, wobei allerdings die Mehrkosten für die Trennung berücksichtigt werden müssen.

7.2 Unterschiede der einstufigen und zweistufigen DME-Synthese

Ein direkter und sinnvoller Vergleich der beiden Prozesse ist weit reichend und schwierig. Es existieren viele industrielle Prozessvarianten, da z.B. Rückführungen und Abtrennstufen verschieden eingesetzt werden können. Aus diesem Grund soll im Folgenden kein direkter Vergleich der beiden Prozesse aufgeführt, sondern verschiedene Prozess- und Verfahrensvarianten

ten für die einstufige bzw. zweistufige DME-Synthese skizziert und ihre Vor- und Nachteile beleuchtet werden.

Prozesse und Verfahrensmöglichkeiten

Bevor ein Prozess gewählt und ausgelegt wird, muss zunächst betrachtet werden, welche Synthesegaszusammensetzung vorliegt (Upstream). Im Falle des *Biolig*-Verfahrens ist das $H_2:CO$ -Verhältnis zwischen 1:1 und 1:1,5 (siehe Kapitel 3.4). Von diesen Synthesegaszusammensetzungen ausgehend gibt es verschiedene Prozessüberlegungen, beginnend damit, ob mit oder ohne WGS-Reaktor gefahren wird. Welche Volumenströme bei der Biomasseumsetzung anfallen, ist noch nicht bekannt.

Betrachtet man die zweistufige Synthese mit der Annahme, dass ein industriell üblicher Methanolprozess verwendet wird, so würde aus dem zweistufigen ein dreistufiger Prozess, da ein WGS-Reaktor zur Konditionierung integriert werden muss. Hieraus ergibt sich die am häufigsten verwendete Variante, bei der ein WGS-Reaktor, eine Methanolsynthese mit Rückführung und die Dehydratisierung in Reihe geschaltet sind. Die Rückführung ist notwendig, da das Gleichgewicht der Methanolsynthese den Umsatz limitiert. Gegebenenfalls könnte man eine Rückführung auch vollständig um den Gesamtprozess herumleiten, d.h. nach der Dehydratisierung und der Abtrennung der Produkte würde das restliche Synthesegas wieder dem WGS-Reaktor zugeführt werden.

Das gleiche Prinzip gilt für die einstufige DME-Synthese mit vorgeschaltetem WGS-Reaktor. Auch hier könnte eine Rückführung von der Produktabtrennung zurück zur WGS eingebracht werden. Dies ist aber nicht unbedingt notwendig, da die einstufige Synthese einen hohen Umsatz aufweist.

Betrachtet man nun die zweistufige bzw. einstufige Prozessvariante ohne vorgeschaltete Gaskonditionierung mit WGS-Reaktor, so würde dies im Falle des zweistufigen Prozesses zu sehr geringen Umsätzen führen. Eine Rückführung brächte auf Grund der hohen CO -Konzentrationen im Eduktgas eine Akkumulation des CO , was eine weitere Verschlechterung der Synthese bedeuten würde. Diese könnte mit einer Zuführung von externem H_2 gelöst werden, was jedoch weder eine ökologische noch eine ökonomische Alternative darstellen würde.

Die einstufige DME-Synthese hingegen zeigt auch ohne WGS-Reaktion hohe Umsätze und stellt eine sinnvolle Verfahrensvariante dar.

Weitere Untersuchungen müssten zeigen, ob diese Variante ohne Rückführung auskommen könnte und eventuell restliches Synthesegas z.B. besser verstromt wird. Polygeneration wie in 3.4.2 gezeigt, besteht ebenfalls die Möglichkeit einer WGS-Reaktion nach der eigentlichen

Synthese einzubinden und so das Synthesegas vollständig zu nutzen. Auch hier muss sichergestellt werden, dass keines der vorliegenden Gase bei der Kreislaufführung akkumuliert.

Vor- und Nachteile der beiden Verfahrensvarianten

Der dominierende Einsatz der zweistufigen DME-Synthese begründet sich vermutlich damit, dass die Methanolproduktion ein ausgereiftes Verfahren ist. Die Dehydratisierung kann als ökonomisch günstige (rund 10% der Gesamtinvestitionskosten) und technisch leicht realisierbare Stufe den Prozess ergänzen. Außerdem hat man mit produziertem Methanol viele Optionen bezüglich der Zielprodukte und kann sich der Marktsituation jederzeit flexibel anpassen. Diese Flexibilität begründet auch den Bau von sehr großen Methanolanlagen, z.B. das MegaMethanol-Verfahren von Lurgi. Zusätzlich wird eine Anlage billiger, je größer sie gebaut wird („Gesetz der Massenproduktion“ bzw. „Economies of Scale“). Chemisch betrachtet haben zwei Reaktoren den Vorteil, dass unterschiedliche Prozessparameter gewählt werden können und die Reaktionen bei optimalen Bedingungen ablaufen. Die geeignete Betriebstemperatur der Dehydratisierung liegt bei über 300°C, während eine Methanolsynthese besser bei ca. 200°C gefahren wird. Dies wirkt sich auch positiv auf die Katalysatorhaltbarkeit aus, denn gerade ein Cu-Methanolkatalysator deaktiviert sehr stark bei Temperaturen oberhalb 280°C. Der Dehydratisierungskatalysator zeigt auch bei höheren Temperaturen keine Alterungerscheinungen.

Nachteilig bei einer zweistufigen Verfahrensweise ist neben den Kosten eines zweiten Reaktors der niedrige Umsatz der Methanolsynthese, der eine Rückführung notwendig macht. Zusätzlich muss bei einem zweistufigen Verfahren ein WGS-Reaktor vorgeschaltet sein, beim einstufigen Prozess nicht notgedrungen.

Die einstufige DME-Synthese zeigt deutlich höhere CO-Umsätze, auch ohne WGS-Reaktor, so dass die Möglichkeit besteht, ohne Rückführung auszukommen. Auch bei CO-reichem Synthesegas, wie es bei der Vergasung von Biomasse im Flugstrom-Druckvergaser anfällt, sind Umsätze um 30% möglich. Ökonomisch gesehen wären somit kleinere Anlagen wirtschaftlicher. Dies ist besonders in ländlichen Gegenden der Fall, wo DME als Hauptprodukt z.B. als Kraftstoff oder LPG-Ersatz verwendet wird.

Ein Nachteil besteht darin, dass das Katalysatorsystem noch nicht ausgereift ist, gerade bezüglich der Temperaturempfindlichkeit. Außerdem ist der einstufige Prozess noch nicht Stand der Technik, so dass der Bau einer Anlage aufwändiger ist.

7.3 Fazit

Zusammenfassend kann man sagen, dass der zweistufige Prozess der DME-Herstellung als Prozessvariante eindeutige Vorteile aufweist. Die einstufige Synthese bringt ebenfalls Vorteile mit sich, verlangt aber noch nach Forschung und Weiterentwicklung. Fordert der Markt zukünftig mehr DME und setzt es sich als Produkt durch, so könnte sich diese Variante gerade in kleineren Produktionsstätten Erfolg haben.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die einstufige DME-Synthese mit Synthesegas an einem bifunktionalen Katalysator aus $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ untersucht. Um das System zuverlässig beschreiben zu können, wurden die Daten zur Dehydratisierung von Methanol zu Dimethylether (DME) an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in separaten Untersuchungen ermittelt. Der experimentelle Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf (1) der Durchführung von kinetischen Messungen bei verschiedenen Betriebsbedingungen und (2) der Modellierung der Reaktionskinetiken. In einem ergänzenden Abschnitt wurde die Reinigung eines Biomasse-Rohsynthesegases mit integrierter einstufiger DME-Synthese erörtert. Die DME-Synthese könnte ein angegliederter Prozess-Schritt für das Karlsruher *Bioliq*-Verfahren darstellen, bei dem über eine Schnellpyrolyse mit anschließender Flugstrom-Druckvergasung Biorohsynthesegas erzeugt wird. Unter Berücksichtigung einer Synthesegasreinigung wurde abschließend ein Prozessvergleich zwischen der einstufigen und der zweistufigen DME-Synthese aus Synthesegas erörtert.

Begonnen wurde mit Untersuchungen zur sauer katalysierten **Methanol-Dehydratisierung** zu DME in einem isothermen Festbettreaktor, da diese mechanistisch einfacher zu behandeln ist als die einstufige DME-Synthese. Der Rohrreaktor hatte einen Innendurchmesser von 16,1 mm und 300 mm Länge. Nach Einbringen des pulverförmigen, hydrophilen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ war vor den Messungen ein Ausheizen zum Aktivieren des Katalysators notwendig, um H_2O von den aktiven Zentren zu desorbieren. Das Eduktgas bestand aus gasförmigem Methanol verdünnt mit Inertgas.

Bei den Experimenten entstanden vorwiegend DME und H_2O . Die Beiprodukte CO , H_2 und CO_2 waren nur in Spuren vorhanden und konnten daher beim Erstellen der Formalkinetik vernachlässigt werden. Für die kinetischen Messungen zur Dehydratisierung wurden die Temperatur von 250°C über 300°C bis 350°C , der Druck von 21 über 31, 41 bis 51 bar und der Eingangsvolumenstrom mit 54,2 mlN/min und 108,4 mlN/min variiert. Eine Erhöhung der Reaktortemperaturen resultierte in einem über den ganzen Temperaturbereich deutlich ansteigenden Methanolumsatz. Ein maximaler Wert von 50% Methanolkonversion ergab sich bei der Verweilzeit von 1,2 gs/ml und 350°C . Diese modifizierte Verweilzeit τ ist der Quotient aus der Katalysatormasse und dem Volumenstrom unter Reaktionsbedingungen. Halbte man die Verweilzeit, so erbrachte dies eine Abnahme des Methanolumsatzes. Der bereits erwähnte Umsatzmaximalwert von 50% sank bei einer Verweilzeithalbierung zu 0,6 gs/ml auf 40%. Bei einer Variation des Reaktionsdrucks zeigte sich nur ein geringer Einfluss. Zwischen 21 bar und 51 bar ergab sich nur ein geringer Umsatzabfall, was eventuell auf eine Hemmung der Reaktion hinweist. Wie aus der Literatur bekannt, zeigte sich das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als hochselektiver Katalysator und man setzte ihn daher auch bei den Experimenten zur einstufigen DME-Synthese ein.

Bei der formalkinetischen Auswertung wurden zwei Ansätze bewertend untersucht. Ansatz A ist ein gebrochen-rationales Zeitgesetz aus der Literatur, das neben den Geschwindigkeitskon-

stanten und Konzentrationen auch Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichtskonstanten K_i enthält. Ansatz B ist ein einfacher Potenzansatz mit freigegebener Reaktionsordnung. Auf Grund der geringen Zahl an Messwerten und der vielen Parameter des Literaturansatzes konnte die Qualität von Ansatz A mit Ansatz B nicht erreicht werden. Im Vergleich ergaben sich deutliche größere Abweichungen in der Fehlerquadratsumme. Die Paritätsdiagramme, in denen die modellierten Konzentrationen über den gemessenen aufgetragen werden, deuteten zusätzlich noch einen systematischen Fehler an. Im idealen Fall liegen alle Werte auf der Ursprungsgeraden.

Die modellierte Reaktionsordnung von $n=0,32$ ist niedrig und weist auf eine Adsorptions-/Desorptions-Hemmung durch Methanol während der Reaktion hin. Dennoch wurde auf Grund dieser ersten Information zur Dehydratisierung der hier verwendete einfache kinetische Potenzansatz mit freigegebener Ordnung auch bei der Modellierung der einstufigen DME-Synthese beibehalten.

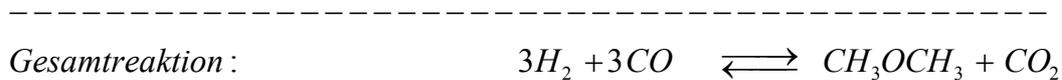
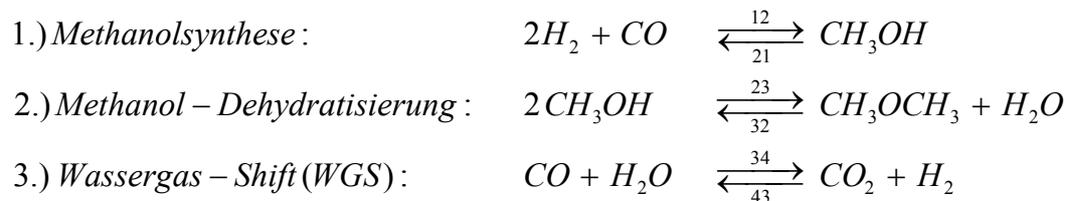
Die experimentellen Untersuchungen zur **einstufigen DME-Synthese** aus Synthesegas wurden ebenfalls im isothermen Festbettreaktor durchgeführt. Die Methanolsynthese und die Dehydratisierung von Methanol erreichte man in einer Stufe nebeneinander. Das Katalysatorsystem war ein gemischter bifunktionaler Katalysator von 2g aus einem industriellen Methanolkatalysator Cu/ZnO/Al₂O₃ und dem bereits untersuchten γ -Al₂O₃ von je 1g. Nach Ablauf der industriell vorgegebenen Aktivierung des Methanolkatalysators durch Reduktion mit H₂ war es ferner notwendig, den Katalysator im Zeitraum von ca. 6 h einzufahren. In einem Langzeitversuch zeigte sich, dass in diesem Zeitraum der Umsatzunterschied nur rund 1% beträgt, so dass man den Aktivitätsverlust für diesen Bereich vernachlässigen kann.

Die kinetischen Messungen führte man mit einem Synthesegas/Argon-Gemisch in der Zusammensetzung 30 vol.-% / 70 vol.-% durch. Bei verschiedenen Verweilzeiten wurden die Temperatur von 200, 225, 250, 260 bis 275°C und der Druck von 26 auf 51 bar variiert. Hinzu kamen unterschiedlichen Synthesegaszusammensetzungen von H₂:CO=2:1, 1:1 und 1:1,5. Diese unterschiedlichen Synthesegaszusammensetzungen sollten vor allem zeigen, ob eine einstufige DME-Synthese speziell an eine Flugstrom-Druckvergasung von Biomasse, die kleinere H₂:CO-Verhältnisse von 1:1 bis 1:1,5 liefert, direkt angegliedert werden kann.

Als Hauptprodukte entstanden DME, CO₂ und Methanol, wobei über alle Messbereiche sehr geringe Methanolkonzentrationen um $C_n=0,02$ gefunden wurden. Die Konzentrationen an H₂O lagen nur knapp über der Nachweisgrenze und wurden in den weiteren kinetischen Betrachtungen vernachlässigt. Ebenso zeigten sich sehr kleine Konzentrationen der Folgeprodukte Methan, Propen und Buten unter $C_n=0,003$, die für die Modellierung ebenfalls nicht in Betracht gezogen werden mussten. Die Ergebnisse der Dehydratisierungsmessungen zeigten γ -Al₂O₃ bereits als einen sehr selektiven Katalysator. Aus den Messungen zur einstufigen DME-Synthese ließ sich entnehmen, dass neben der Methanolsynthese und der Dehydratisie-

rung von Methanol zusätzlich die Wassergas-Shift-Reaktion (WGS) katalysiert wurde und im gleichen Reaktionsraum ablief. Das bei der Dehydratisierung entstandene H_2O setzte sich mit CO nahezu vollständig zu CO_2 und H_2 um. Die WGS-Reaktion findet, wie aus der Literatur bekannt, auf dem Methanolkatalysator statt.

Für das Reaktionsnetz und somit für die kinetische Modellierung bedeutete dies die Berücksichtigung von insgesamt je drei Hin- und Rückreaktionen:



Das stöchiometrische Verhältnis der Gesamtreaktion liegt bei $H_2:CO=1:1$.

Bei Änderung der Temperatur zeigte sich ein Anstieg der CO -Umsätze zwischen $200^\circ C$ und $250^\circ C$. Eine weitere Erhöhung auf $260^\circ C$ bzw. $275^\circ C$ erbrachte keine weiteren Umsatzverbesserungen, es war vielmehr ein leichter Abfall zu erkennen. Die Methanolsynthese wirkte hier limitierend auf die Gesamtreaktion. Der maximale CO -Umsatz von 65% ergab sich bei $250^\circ C$. Die DME-Selektivitäten blieben über den gesamten Umsatzbereich konstant mit 66%. Auch bei kleineren Umsätzen, die beispielsweise bei $200^\circ C$ gemessen wurden, war kein Abfall in der Selektivität zu beobachten. Dies ergibt sich als Folge der hochselektiven Dehydratisierungsreaktion. Eine Verminderung des Druckes von 51 bar auf 26 bar zeigte kaum einen Unterschied im CO -Umsatz und der DME-Ausbeute. Auch hier deutet sich an, dass die Reaktion gehemmt ist. Bei der Variation der Synthesegaszusammensetzung führte der H_2 -Überschuss zu den höchsten CO -Umsätzen.

Das stöchiometrische Verhältnis für die einstufige Synthese liegt bei $H_2:CO=1:1$. Da die Methanolsynthese aber den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, liegt das ideale Verhältnis bei dem für die Methanolsynthese üblichen $H_2:CO=2:1$. Bei der Variation des Synthesegasverhältnisses ($H_2:CO=2:1$; $1:1$; $1:1,5$) ergaben sich durchgängig gute CO -Umsätze. Obgleich bei $H_2:CO=2:1$, wie bereits erwähnt, die besten CO -Umsatzergebnisse gemessen wurden, so ergaben sich mit $H_2:CO=1:1$ bzw. $1:1,5$ Werte von 35% bzw. 25% bei gleichen Bedingungen ($250^\circ C$, 51bar). Ebenso waren die DME-Selektivitäten konstant hoch bei ca. 66%. Dies ist gerade im Hinblick auf die Umsetzung von Biomassesynthesegas zu DME mit geringerem H_2 -Gehalt von großer Bedeutung. Aus ökonomischer Sicht spricht dies für eine großtechnische Prozessanwendung.

Nach der Feststellung, dass die Methanolsynthese der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, wurden weitere Experimente mit einem höheren Anteil an Methanolkatalysator in der Katalysatormischung durchgeführt.

Der als Kat 2 bezeichnete Katalysator setzte sich aus 1,5g Cu/ZnO/Al₂O₃ und 0,5g γ -Al₂O₃ zusammen. Die Erhöhung des Anteils an Methanolkatalysator hatte eine positive Auswirkung auf die CO-Umsätze und die DME-Ausbeute. Der zuvor maximale Umsatz bei 250°C, 51 bar und H₂:CO=2:1 erhöhte sich von 50% auf rund 80% bei 12 gs/ml, was nur noch wenig unter dem Gleichgewichtsumsatz von etwa 95% liegt. Bei den CO-reichen Synthesegasen (H₂:CO=1:1 und 1:1,5) verbesserte sich der Umsatz deutlicher. So erzielte man bei 250°C, 51bar und H₂:CO=1:1 für Kat 2 mit rund 60% den gleichen CO-Umsatz wie bei 250°C, 51bar einem H₂:CO=2:1 Verhältnis für Kat 1. Trotz des größeren Methanolkatalysatoranteils blieben auch die MeOH-Selektivitäten annähernd konstant, wodurch nochmals die sehr selektive Dehydratisierung hervorgehoben wird.

Danach wurde eine weitere Untersuchung mit reinem Methanolkatalysator durchgeführt, um zu erkennen, wie gut dieser selbst die Dehydratisierung katalysiert. Es ergaben sich bei 250°C, 51 bar, 6,1 gs/ml und H₂:CO=2:1 eine maximale DME-Selektivitäten von rund 43%. Dieser Wert steht im Vergleich zu 66% DME-Selektivität bei gleichen Bedingungen und einem gemischten Katalysator. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich der Träger Al₂O₃, der durch das Zerkleinern in die Splitfraktion dem System mehr saure Zentren zur Methanol-Dehydratisierung anbietet. Auf Grund dieser Erkenntnisse lassen sich sowohl die durchgehend hohen DME-Selektivitäten als auch die geringen Methanolkonzentrationen erklären.

Zur Modellierung wurden für den oben dargestellten Reaktionsablauf zwei kinetische Ansätze geprüft. Die experimentellen Abhängigkeiten, wie Umsatzänderungen durch Druck, Temperatur und Verweilzeit wurden mathematisch modelliert. Zunächst untersuchte man einfache Potenzansätze für die sechs Reaktionen, deren Reaktionsordnungen mit den stöchiometrischen Koeffizienten gleichgesetzt wurden (Ansatz C). Hierfür ergaben sich durchschnittliche Fehlerabweichungen, aber eine breitere Streuung in den Paritätsdiagrammen. Zur Verbesserung des Ansatzes gab man die Reaktionsordnungen als weitere Parameter frei (Ansatz D). Daraus resultierten sehr gute Genauigkeiten in der Fehlerquadratsumme, eine durchschnittliche Abweichung der DME-Konzentration und deutlich geringere Streuungen in den Paritätsdiagrammen. Betrachtet man die Ergebnisse dieses Ansatzes D genauer, so fielen die geringen Aktivierungsenergien auf, speziell die Werte für die Rückreaktionen von Dehydratisierung und WGS. Dem Gesetz der mikroskopischen Reversibilität folgend sollte die Differenz zwischen den Aktivierungsenergien der Hin- und Rückreaktion der Reaktionsenthalpie entsprechen. Dies ist mit der vorliegenden Modellierung aus den gemessenen Daten nicht erzielt worden. Auf Grund der geringen Umsätze spielen allerdings die Rückreaktionen sowohl im Experiment als auch in der Modellierung eine untergeordnete Rolle. Diese sind also im vorgestellten Fall sehr langsam. Im Modell ergibt sich somit für die Parameter der geringen Rückreaktionen nur eine sehr geringe Genauigkeit. Dies bedeutet, dass durch den Satz der Anpas-

sungsparameter insgesamt zwar formal eine gute Anpassung an die Messdaten gelungen ist, die aber nicht alle, insbesondere nicht die Aktivierungsenergien der Rückreaktionen, genau genug wiedergibt. Aus diesem Grund wurde keine detaillierte Interpretation versucht. Trotzdem lässt sich festhalten, dass die Ergebnisse der Modellierung, mit einem einfachen Potenzansatz und freigegebenen Ordnungen zur numerischen Beschreibung der Reaktionskinetik der einstufigen DME-Synthese aus Synthesegas gut geeignet ist. Sowohl bei den durchschnittlichen Abweichungen der Messwerte als auch in den Paritätsdiagrammen spiegelt sich dies wider, auf systematische Fehler gab es keine Hinweise. Dass die Experimente mit den verschiedenen Ansätzen befriedigend beschrieben werden können, spricht dafür, dass das Datenmaterial in sich konsistent ist. Die ermittelten Parameter sollten nur als gesamte Parametersätze betrachtet werden, die Betrachtung der Einzelparameter als Interpretationshilfe sollte nur mit äußerster Vorsicht erfolgen. Ansatz D wurde ebenso zur Darstellung der Kurvenverläufe in den Diagrammen genutzt.

Für die abwandelte Katalysatorzusammensetzung, Kat 2, wurde der kinetische Ansatz um zwei weitere Faktoren ergänzt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion der Methanolsynthese und der WGS-Reaktion multiplizierte man mit einem Faktor p_1 , die Dehydratisierung mit p_2 . Damit ließ sich der alte Modellansatz auf das neue Katalysatorsystem übertragen.

In einer über die Synthese hinausgehenden Betrachtung wurde eine dem Karlsruher *Bioliq*-Verfahren nachgeschaltete Synthesegasreinigung mit integrierter einstufiger DME-Synthese geprüft. Zur Gasreinigung werden Partikelfilter (Gewebe-Filter/Elektrofilter) und eine Gaswäsche mit H_2O eingesetzt. Die erforderliche CO_2 -Wäsche und gleichzeitig effiziente Entfernung von weiteren Verunreinigungen bis in den Spurenbereich, wären mit einer Rectisol-Anlage durchführbar. Anschließend kann die weitere Feinreinigung zur Entfernung von Spuren von S-, Cl- und N-Verbindungen mit Adsorbentien, so genannten Polzeifiltern, erfolgen. Danach folgt der Festbettreaktor zur Durchführung der einstufigen DME-Synthese. Das nicht umgesetzte Synthesegas kann nach einer Auskondensation der Produkte DME und Methanol, zurückgeführt werden. Um das nicht-abreagierte CO zu nutzen und gleichzeitig seine Akkumulation zu vermeiden, wurde ein WGS-Reaktor im Anschluss an die Synthese eingeplant. Die Gasrückführung nach der WGS wird über die CO_2 -Wäsche geführt. Stickstoff im Synthesegas würde ebenfalls akkumulieren, so dass ein Splitstrom nach der Destillationskolonne zur Verstromung entnommen wird. Simulationen ergaben, dass mit einem Splitstrom von 10 Vol.-% nur 10 Vol.-% N_2 akkumulieren würden.

Der Vorteil dieser Prozessvariante ist, dass der für diese Art von Prozessen übliche WGS-Reaktor nicht im Hauptstrom, sondern im Rückführungsstrom liegt und somit kleiner und kostengünstiger gebaut und betrieben werden kann. Dies wird durch Experimente gestützt, die zeigen, dass gute CO-Umsätze in der einstufigen DME-Synthese auch bei hohen CO-Anteilen im Synthesegas erzielt werden.

Als wesentliches Ergebnis aus dem Prozessvergleich zwischen dem einstufigen und zweistufigen Verfahren lässt sich festhalten, dass die zweistufige Variante flexibler ist. Dies ergibt sich auf Grund der Möglichkeit beide Reaktoren bei verschiedenen Temperaturen zu fahren, was zu einer Optimierung hinsichtlich Ausbeute und der Katalysatorlebensdauer führt. Die einstufige Synthese könnte sich aber aus folgenden Gründen trotzdem behaupten. Wie sich aus den Messungen bei $H_2:CO=1:1$ und $1:1,5$ zeigte, ist sie im Anschluss an eine Flugstromvergasung mit niedrigem $H_2:CO$ -Verhältnis sinnvoll. Es wurden durchgehend hohe DME-Selektivitäten erreicht, zusätzlich lagen die CO-Umsätze in Bereichen, die eine einstufige Synthese ohne vorgeschalteten WGS-Reaktor zweckmäßig erscheinen lassen. Allerdings wäre hierzu eine Weiterentwicklung des Katalysators notwendig. Temperaturbeständigere Methanolkatalysatoren würden höhere Ausbeuten versprechen, da mit steigender Temperatur mehr Methanol dehydratisiert wird, wie in den Messungen gezeigt wurde. Bei der einstufigen DME-Synthese wurde für den CO-Umsatz ab etwa $250^\circ C$ eine Limitierung festgestellt. Würde man allerdings einen Mischkatalysator mit größeren Methanolkatalysatoranteilen einsetzen, wären auch höhere Temperaturen noch sinnvoll. Bei diesen Mischkatalysatoren gilt es ein geeignetes Verhältnis zwischen Methanolbildung und Dehydratisierungsrate zu finden. Kennt man das Ratenverhältnis, kann man versuchen, einen typischen Kupferkatalysator mit $\gamma-Al_2O_3$ als Träger herzustellen, der insgesamt als reiner einstufiger Katalysator fungiert. Voraussetzung dafür ist, dass die hohe Dehydratisierungsaktivität des $\gamma-Al_2O_3$ erhalten bleibt. Eine zusätzliche Möglichkeit für die Katalysator- und Prozessweiterentwicklung bestände darin, auch noch die WGS-Reaktion optimal zu integrieren. Für diesen Katalysator könnte dann ein formalkinetisches Modell erstellt werden, welches helfen kann, einen einstufigen DME-Synthesereaktor ideal an das niedrige $H_2:CO$ -Verhältnis einer Flugstromvergasung von Biomasse anzupassen.

Literaturverzeichnis

- 1 Henrich, E. Dinjus; D., Meier, E.: Flugstromvergasung von flüssigen Pyrolyseprodukten bei hohem Druck - Ein neues Konzept zur Biomassenutzung -. DGMK-Tagungsband Velen, Energetische Nutzung von Biomassen. 2002-2, S.95-102
- 2 Liebner, W.: Lurgi's Outlook on DME technologies and market. Präsentation 2nd International DME Conference (DME2) Paris. 2006
- 3 Ohno, Y.: A new DME Production Technology and operation results. NKK Corporation, www.vs.ag/ida/ohno.pdf. 2001
- 4 Europäische Union: Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen oder anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor. Richtlinie 2003/30EG. 2003, L123/42
- 5 Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit: Erneuerbare Energien in Zahlen - nationale und internationale Entwicklung -Stand Juni 2007-. BMU KI 1 - Daten EE. 2007, S.1-15
- 6 Leible, L.; Kälber, S.; Kappler, G.; Nieke, E.; Proplesch, P.; Wintzer, D.; Fürniß, B.: Kraftstoff, Strom und Wärme aus Stroh und Waldholz – Eine systematische Untersuchung. Hrsg.: Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 7170: 2007. S.17
- 7 Bürke, T.; Wengenmayr, R.: Das Karlsruher Verfahren bioliq. Erneuerbare Energie, Weinheim, Wiley VCH, 2007, S.59-63
- 8 Bandi, A.: Verfahrensübersicht: Gasreinigungsverfahren. FVS Fachtagung, Stuttgart. 2003, S.124-131
- 9 Bridger, G.W.; Spencer, M.S.: Catalysis Handbook. Twigg, M.V.: Chapter 9, Frome, England, Wolfe Publishing Ltd, 1989, S.111-138
- 10 Hansen, J.B.: Handbook of Heterogeneous Catalysis. Ertl, G.; Knösinger, H.; Weitkamp, J.: Vol. 4 Part B. 1997, Weinheim, WILEY-VCH Verlag, S.1856 - 1876
- 11 Spath, P.L.; Dayton, D.D.: Preliminary Screening - Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas. NREL/TP-510-34929. 2003, S.1-142
- 12 Köppel, W.; Bajohr, S.; Reimert, R.: Rohgaskonditionierung bei hoher Temperatur - Stand der Technik, eine Übersicht. DGMK-Tagungsbericht 2004-1, S.161-168
- 13 Boerrigter, H.; den Uil, H.: Green diesel from biomass via Fischer-Tropsch synthesis: new insights in gas cleaning and process design. Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste Expert Meeting. 2003, S.371-383

-
- 14 Hartmann, H.; Kaltschmitt, M.: Energie aus Biomasse - Grundlagen, Techniken und Verfahren. Springer Verlag, Berlin, 2001, S.155-196
- 15 <http://www.vt.tuwien.ac.at/Biobib/biobib.html>
- 16 Wolf, B.: Wasserstoff aus Biomasse. BWK 54 (12). 2002, S.57-63
- 17 Rudloff, M: The case of the Choren Carbo V gasifier. 1st European Summer School on Renewable Motor Fuels. 2005, S.1-4
- 18 Fritz, W.; Kern, H.: Reinigung von Abgasen. Vogel Buchverlag Würzburg. 1992
- 19 Löffler, F.: Staubabscheidung. Georg Thiem Verlag. 1988
- 20 Peng, X.-D.: Kinetic understanding of the syngas-to-dme reaction system and its implications to process and economics . United States Department of Energy DE-FC22-94 PC93052. 2002, S.1-52
- 21 Wang, Z.; Wang, J.; Ren, F.; Han, M.; Jin, Y.: Thermodynamics of the single-step synthesis of dimethyl ether from syngas. Tsinghua Science and Technology 9 (2). 2004, S.169-176
- 22 Winnacker; Küchler: Chemische Technik Prozesse und Produkte. 5. Auflage. Wiley-VCH 2005
- 23 Wender, I.: Reactions of synthesis gas. Fuel Processing Technology 48. 1996, S.189-297
- 24 Kern, C.; Jess, A.: Verkokung und Koksabbrand in heterogenen Katalysatoren. Chemie Ingenieur Technik 78 (8). 2006, S.1033-1048
- 25 Genger, T.: Mikrokinetische Untersuchungen zur Methanol-Synthese an Cu-Trägerkatalysatoren. Dissertation Universität Bochum. 2000,
- 26 Klier, K.: Methanol Synthesis. Advanced Catalysis 31. 1981, S.243-313
- 27 Sheffer, G.R.; King, T.S.: Potassium's promotional effect of supported copper catalysts for methanol synthesis. Journal of Catalysis 115. 1989, S.376-387
- 28 Fujitani, T.; Saito, M.; Kanai, Y.; Kakumoto, T.; Watanabe, T.; Nakamura, J.; Uchijima, T.: The role of metal oxides in promoting a copper catalyst for methanol synthesis. Catalysis Letters 25. 1994, S.271-276
- 29 Chinchin, G.C.; Denny, P.J.; Parker, D.G.; Spencer, M.S.; Whan, D.A.: Mechanism of methanol synthesis from CO₂:CO/H₂ mixtures over copper/zinc oxide/alumina catalysts: use of ¹¹C-labelled reactants. Applied Catalysis 30. 1987, S.333-338
- 30 Chinchin, G.C.; Waugh, K.C.; Whan, D.A.: The activity and state of the copper surface in methanol synthesis catalyst. Applied Catalysis 25. 1986, S.101-107

-
- 31 Waugh, K.C.: Methanol synthesis. *Catalysis Today* 15. 1992, S.51-75
- 32 Muhler, M.; Törnqvist, E.; Nielsen, L.P.; Clausen, B.S.; Topsøe, H.: On the role of adsorbed atomic oxygen and CO₂ in copper based methanol synthesis catalysts. *Catalyst Letters* 25. 1994, S.1-10
- 33 Chinchin, G.C.; Denny, P.J.; Jennings, J.R.; Spencer, M.S.; Waugh, K.C.: Synthesis of methanol: Part1. Catalysts and Kinetics. *Applied Catalysis* 36. 1988, S.1-65
- 34 Denny, P.J.; Whan, D.A.: The heterogeneously catalysed hydrogenation of carbon monoxide. *Catalysis* 2. 1978, S.46-86
- 35 Vanden Bussche, K.M.; Froment, G.F.: A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the Water Gas Shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Catalysis* 161 . 1996, S.1-10
- 36 Ki-Won Jun; Hye-Soon Lee; Hyun-Seog Roh; Sang-Eon Park: Catalytic dehydration of Methanol to Dimethyl Ether over Solid-Acid catalysts. *Bull. Korean Chem. Soc.* 23 (6). 2002, S.803-806
- 37 Falbe, J.; Regitz, M.: *Römpp Chemie Lexikon*. 9. Auflage. Thieme Verlag Stuttgart, 1989
- 38 Aguayo, A.T., Erena, J., Sierra, I., Olazar, M., Bilbao, J.: Deactivation and regeneration of hybrid catalyst in the single-step synthesis of dimethyl ether from syngas and CO₂. *Catalysis Today* 106. 2005, S.265-270
- 39 Xu, M.; Lunsford, J.H.; Goodman, D.W.; Bhattacharyya, A.: Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid acid catalysts. *Applied Catalysis A: General* 149. 1997, S.289-301
- 40 Ramos, F.S.; Duarte de Farias, A.M.; Borges, L.E.P.; Monteiro, J.L.; Fraga, M.A.; Sousa-Aguiar, E.F.; Appel, L.G.: Role of dehydration catalyst acid properties on one-step DME synthesis over physical mixtures. *Catalysis Today* 101. 2005, S.39-44
- 41 Joo, O-S.; Jung, K.D.; Han, S.-H.: Modification of H-ZSM-5 and gamma-Alumina with Formaldehyde and its Application to the Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas. *Bull. Korean Chem. Soc.* 23 (8). 2002, S.1103-1105
- 42 Fu, Y., Hong, T., Chen, J., Auroux, A., Shen, J.: Surface acidity and the dehydration of methanol to dimethyl ether. *Thermochimica Acta* 434. 2005, S.22-26
- 43 Jun, K.-W.; Baek, S.C.; Lee, Y.-J.; Kim, M.J.; Yoo, I.S.; Park, S.-E.: Effect of gamma-alumina content on catalytic performance of modified ZSM-5 for dehydration of crude methanol to dimethyl ether. *Applied Catalysis A: General* 309. 2006, S.139-143
- 44 K.L. Ng, D. Chadwick, B.A. Toseland: Kinetics and modelling of dimethyl ether synthesis from synthesis gas. *Chemical Engineering Science* 54 (15). 1999, S.3587-3592

-
- 45 Knözinger, H.; Ress, E.: Die Dehydratisierung von Alkoholen an Aluminiumoxid III. Kinetik und Mechanismus der Ätherbildung aus Äthanol. Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge 54. 1967, S.136-149
- 46 Kalló, D. Knözinger, H.: Zur Deyhydratisierung von Alkoholen an Aluminiumoxid V. Mitt. über Kinetik und Mechanismus der Äther-Bildung aus Methanol. Chemie-Ingenieur-Technik 39 (11). 1967, S.676-680
- 47 Dabrowski, J.E.; Butt, J.B.; Bliss, H.: Monte Carlo simulation of a catalytic surface: Activity and Selectivity of gamma-alumina for dehydration. Journal of Catalysis 18. 1970, S.297-313
- 48 Shi, B.; Davis, B.: Alcohol dehydration: Mechanism of ether formation using a alumina catalyst. Journal of Catalysis 157. 1995, S.359-367
- 49 Lowenthal, H.C.; Foley, S.; Schwarz, E.E.: Surface chemistry of rh-mo/gamma-Al₂O₃: An analysis of surface acidity . Journal of Catalysis 156. 1995, S.96-105
- 50 Figuras, F.; Nohl, A.; De Mourgues, L.: Dehydration of methanol and tert-butyl alcohol on silica-alumina. Transaction of the Faraday Society. 1970, S.230-237
- 51 Schiffino, R.S.; Merrill, R.P.: A mechanistic study of the methanol dehydration reaction on gamma-alumina catalyst. Journal of Physical Chemistry 97. 1993, S.6425-6435
- 52 Chen, J.L.; Falconer, B.: Alcohol decomposition by reverse spillover. Journal of Catalysis 144. 1993, S.214-226
- 53 Bercic, G.; Levec, J.: Intrinsic and global reaction rate of methanol dehydration over gamma-Al₂O₃ pellets. Ind. Eng. Chem. Res. 31. 1992, S.1035-1040
- 54 Newsome, D.: The Water-Gas-Shift Reaction. Catal. Rev.-Sci. Eng. 21(2). 1980, S.275-318
- 55 Jia, G.; Tan, Y.; Han, Y.: Synthesis of Dimethyl Ether from CO hydrogenation: a thermodynamic analysis of the influence of water gas shift reaction. 2005, Journal of Natural Gas Chemistry 14. S.47-53
- 56 Salmi, T.; Hakkarainen, R.: Kinetic study of the low-temperature water-gas shift reaction over a Cu-ZnO catalyst. Applied Catalysis 49. 1989, S.285-306
- 57 Van Herwijnen, T.; De Jong, W.A.: Kinetics and mechanism of the CO shift on Cu/Zn. Journal of Catalysis 63. 1980, S.83-93
- 58 Sofianos, A.C.; Scurrall, M.S.: Conversion of Synthesis Gas to Dimethyl Ether over Bi-functional Catalytic Systems. Ind. Eng. Chem. Res. 30. 1991, S.2372-2378
- 59 Aguayo, A.T.; Erena, J.; Mier, D.; Arandes, J.M.; Olazar, M.; Bilbao, J.: Kinetic modeling of dimethyl ether synthesis in a single step on a CuO-ZnO-Al₂O₃/g-Al₂O₃ catalyst. Ind. Eng. Chem. Res.. 2007, 46 (17), S.5522-5530

-
- 60 Boll, W.Liebner, W.: Lurgi's outlook on DME technologies. Präsentation 2nd International DME Conference (DME2) Paris. 2006
- 61 Morita, Y.: Marketability of GTL from Natural Gas. Institute of Energy Economics (Japan) report. 2001
- 62 Fleisch, T.: DME: Progress oppertunities and challenges. Präsentation 2nd International DME Conference (DME2) Paris. 2006
- 63 Ogawa, T.; Inoue, N.; Shikada, T.; Ohno, Y.: Direct Dimethyl Ether (DME) synthesis from natural gas. Studies in Surface Science and Catalysis 147. 2004, S.379-384
- 64 Mestier de Bourg, H.: Future Prospective of DME. 23rd World Gas Conference Amsterdam. 2006, S.1-100
- 65 Udengaard, N.: DME - A new clean fuel for the 21st century: Oppertunities and Challenges. Chemical Week 2nd Annual Monetizing Naturla Gas Conference. 2005
- 66 <http://www.aboutdme.org>.
- 67 Zheng, H.: An overview of DME activities in China. Präsentation 2nd International DME Conference (DME2) Paris. 2006
- 68 Seung Nam, G.: Potenzial markets of DME in Korea. Präsentation 2nd International DME Conference (DME2) Paris. 2006
- 69 Nasr; M. J.: Iran and DME. Präsentation 2nd International DME Conference (DME2) Paris. 2006
- 70 Ekbohm, T.; Berglin, N.; Lögberg, S.: Black Liquor gasification with motor fuel production - BLGMF II. 2005,
- 71 Gardmark, L.: DME in Vaxjö. Präsentation First International DME Conference (DME1) London. 2004
- 72 Suzuki, S.: The outline of DME and the R&D Projects od DME utilization technology supported by the programs of JOGMEC. Präsentation 2nd International DME Conference (DME2) Paris. 2006
- 73 Sousa-Aguiar, E.; de Freitas Sugaya, M.; Coutinho, D.S.; Fraga, M.A.; Appel, L.G.: Could DME be an alternative fuel for Brazil. Präsentation 2nd International DME Conference (DME2) Paris. 2006
- 74 Semeslberger, T.A. ; Borup, R.L. ; Greene, H.L. : Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. Journal of Power Souces 156 (2). 2006, S.497-511
- 75 Armbruster, H.: Fuel Conversion on -board a vehicle: DME from Methanol for diesel engines. Dissertation Nr. 14388 ETH Zürich. 2001

-
- 76 <http://www.umweltdatenbank.de/lexikon>
- 77 Alternative Diesel: DME-the diesel alternative which is easy to dismiss, but hard to beat. Designer Diesel. 2006, S.29-30
- 78 Semelsberger, T. A.; Ott, K.C.; Borup, R.L.; Greene, H.L. : Generating hydrogen-rich fuel-cell feeds from dimethyl ether (DME) using Cu/Zn supported on various solid-acid substrates. Applied Catalysis A: General 309. 2006, S.210-223
- 79 Good, D.A.; Francisco, J.S.; Jain, A.K.; Wuebbles, D.J.: Lifetimes and global warming Potentials for dimethyl ether and for fluorinated ethers: CH₃OCF₃ (E143a), CHF₂OCHF₂ (E134), CHF₂OCF₃. Journal of Geophysical Research-Atmospheres 103 (D21). 1998, S.28181-28186
- 80 Rouhi, A.M.: Amoco, Haldor Topsoe Develop Dimethyl Ether as Alternative Diesel Fuel. Chemical & Engineering News. 1995, S.37-39
- 81 Lee, S.-W.; Satio, Y.: Experimental investigations of the characteristics of an NO_x reduction system for a dimethyl ether engine. Proc. Instn Mech. Engrs. 219 Part D: J. Automobile Engineering. 2005, S.89-96
- 82 Hansen, J.; Joensen, F.: High conversion of synthesis gas into oxygenates. Natural Gas Conversion. 1991, S.457-467
- 83 Hayashi, H.; Todoroki, A.; Yasuto, A.; Ohno, Y.: NKK DME diesel vehicle development and fleet test in japan. 4th International Symposium on Alcohol Fuels Phuket Thailand. 2002, S.1-100
- 84 Lee, S.-W. ; Murata, Y. ; Daisho, Y.: Spray and combustion characteristics of dimethyl ether fuel. Proc. IMechE. 219 Part D: J. Automobile Engineering. 2004, S.97-102
- 85 Tanaka, H.: Path to the introduction of commercial DME vehicles by CO-OP. CO-OP Eco Vehicle Development. Präsentation First International DME Conference (DME1) London. 2004
- 86 Zhang, G.D.; Liu, H.; Yang, Q.L.: Study on the injection process of direct-injection diesel engine fuelled with dimethyl ether. Proc. Instn Mech. Engrs. 218 Part D: J. Automobile Engineering. 2004, S.1341-1347
- 87 Song, J.; Huang, Z.; Qiao, X.; Wang, W.: Performance of a controllable premixed combustion engine fueled with dimethyl ether. Energy Conversion and Management. 2004, S.2223-2232
- 88 Jingjing, L.; Xing, Z.; DeLaquil, P.; Larson, E.D.: Biomass energy in China and its potential. Energy for Sustainable Development 5 (4). 2001, S.66-80

-
- 89 Kowalewicz, A.; Wojtyniak, M.: Alternative fuels and their application to combustion engines. Proc. Instn Mech. Engrs. 219 Part D: J. Automobile Engineering. 2005, S.103-125
- 90 Bek, B.H.; Sorensen, S.C.: A mixing based Model for Di -methyl Ether combustion in Diesel Engines. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power 123. 2001, S.627-632
- 91 Sorensen, S.C.: Dimethyl Ether in Diesel Engines: Progress and Perspectives. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power 123. 2001, S.652-658
- 92 Arkharov, A.M., Glukhov, S.D.; Grekhov, L.V.; Zherdev, A.A.; Ivashchenko, N.A.; Kalinin, D.N.; Sharaburin, A.V.; Aleksandrov, A.A.: Use of Dimethyl Ether as a motor fuel and a refrigerant . Chemical and Petroleum Engineering 39 (5-6). 2003, S.330-336
- 93 Cocco, D.; Tola, V.; Cau, G.: Performance evaluation of chemically recuperated gas turbines (CRGT) power plants fuelled by di-methyl-ether. Energy 31. 2006, S.1446-1458
- 94 Fleisch, T.: IDA-The international DME Association Prospects for DME as a Multi-Purpose Fuel., IBC Gas to Liuids Conference Milan, 2002
- 95 Ando, Y.: JFE's activities on demonstration of DME utilization technology and 4WM Gas-turbine. Präsentation 2nd International DME Conference (DME2) Paris. 2006
- 96 Ozawa, M.; Matsumo, R.; Higuchi, N.; Hayashi, Y.; Uematsu, H.; Suita, Y.: DME-fired Water-tube Boilder - A R&D study. JSME International Journal Series B 49 (2). 2006, S.253-259
- 97 Jin, Y.; Asaoka, S.; Li, X.; Asami, K.; Fujimoto, K.: Synthesis of liquified petroleum gas via methanol/dimethyl ether from natural gas. Fuel Processing Technology 85. 2004, S.1151-1164
- 98 Asami, K.; Zhang, Q.; Li, X.; Asaoka, S.; Fujimoto, K.: Hydrogen production from partial oxidation and reformation of DME. Catalysis Letters 102 (3-4). 2005, S.197-200
- 99 Zhao, T.-S.; Takemoto, T.; Yoneyama, Y.: Selective conversion of Dimethyl Ether to propylene and light olefines over modiefied H-ZSM-5. Chemistry Letters 34 (7). 2005, S.970
- 100 Keil, F.: Methanol-to-hydrocarbons: process technology. Microporous and Mesoporous Materials 18. 1999, S.49-66
- 101 Kvisle, S.; Reier Nilsen, H.; Fuglerud, T.; GrØnvold, A.; Vora, B. V.; Pujadó, P. R.; Barger, P. T. ; Andersen, J. M. : Methanol to Olefins (MTO): State of the Art and Perspectives. Erdöl, Erdgas, Kohle 118 (7-8). 2002, S.361-365
- 102 Duprat, F.; Cruz Morales, V.: Modifications of ZSM-5 zeolite catalyst for dimethyl ether conversion to olefins. Indian journal of chemical technology 8 (6). 2001, S.482-486

-
- 103 Liu, Z.; Sun, C.; Shi, R.; Chang, Y.; Cai, G.: Light alkenes from syngas via dimethyl ether. *Applied Catalysis A: General* 125 (1). 1995, S.29-38
- 104 Koempel, H.; Liebner, W.; Rothaermel, M.: Progress report on MTP with focus an DME. *AIChE Spring National Annual Meeting*. 2004, S.369-376
- 105 Chikamatsu, N.: DME applications to fuels & chemicals. *Präsentation First International DME Conference (DME1) London*. 2004
- 106 Takeishi, K.; Suzuki, H.: Steam reforming of dimethyl ether. *Applied Catalysis A: General* 260 (1). 2004, S.111-117
- 107 Kawabata, T.; Matsuoka, H.; Shishido, T.; Li, D.; Tian, Y.; Sano, T.; Takehira, K.: Steam reforming of dimethyl ether over ZSM-5 coupled with Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst prepared by homogeneous precipitation. *Applied Catalysis, A: General* 308. 2006, S.82-90
- 108 Yu, J.-H. ; Choi, H.-G. ; Cho, S. M.: Performance of direct dimethyl ether fuel cells at low temperature. *Electrochemistry Communications* 7. 2005, S.1385-1388
- 109 Perry Murray, E.; Harris, S.J.; Liu, J.; Barnett, S.A.: Direct Solid oxide fuel cell operation using dimethyl ether/air fuel mixture. *Electrochemical and Solid-State Letters* 8 (10). 2005, S.A531-A533
- 110 G. Kerangueven; C. Coutanceau; E.Sibert; J.M. Léger; C. Lamy: Methoxy methane (dimethyl ether) as an alternative fuel for direct fuel cells. *Journal of Power Sources* 157. 2005, S.318-324
- 111 Volkova, G. G.; Plyasova L. M.; Shkuratova L. N.; Budneva A. A.; Paukshtis E. A.; Timofeeva M. N.; Likholobov, V. A. : Solid superacids for halide-free carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate. *Natural gas conversion symposium No7* 147,. 2004, S.403-408
- 112 Huang, X.M.; Yide, X.; Shen, W.J.: Selective conversion of Dimethyl Ether to formaldehyde over supported MoO_x and VO_x catalysts. *Chinese Journal of Catalysis* 25 (4). 2004, S.267-271
- 113 Liu, J.; Chen, J.; Lu, X.; Chen, Z.: Potential of Dimethyl Ether (DME) used as refrigerant. *6th Gustav Lorentzen Natural Working Fluids Conference Glasgow*. 2004, S.1-100
- 114 Jung, D.: Evaluation of supplementary/retro refrigerants for automobile air-conditioners charged with CFC12. *International Journal of Refrigeration* 22. 1999, S.558-568
- 115 Zhong, H.: Simulation and experimental research on dimethyl ether to replace R12 in domestic refrigerator. *Journal of Chongqing Jianzhu university* 21 (3). 1996, S.50-55

116 Lee, S., Sardesai, A.: Liquid phase methanol and dimethyl ether synthesis from syngas.
Topics in Catalysis 32 (3-4). 2005, S.197-207

117 VDI Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, VDI-Verlag, GmbH,
6.Auflage, 1991.

Anhang A.

A.1. Prozesssimulation

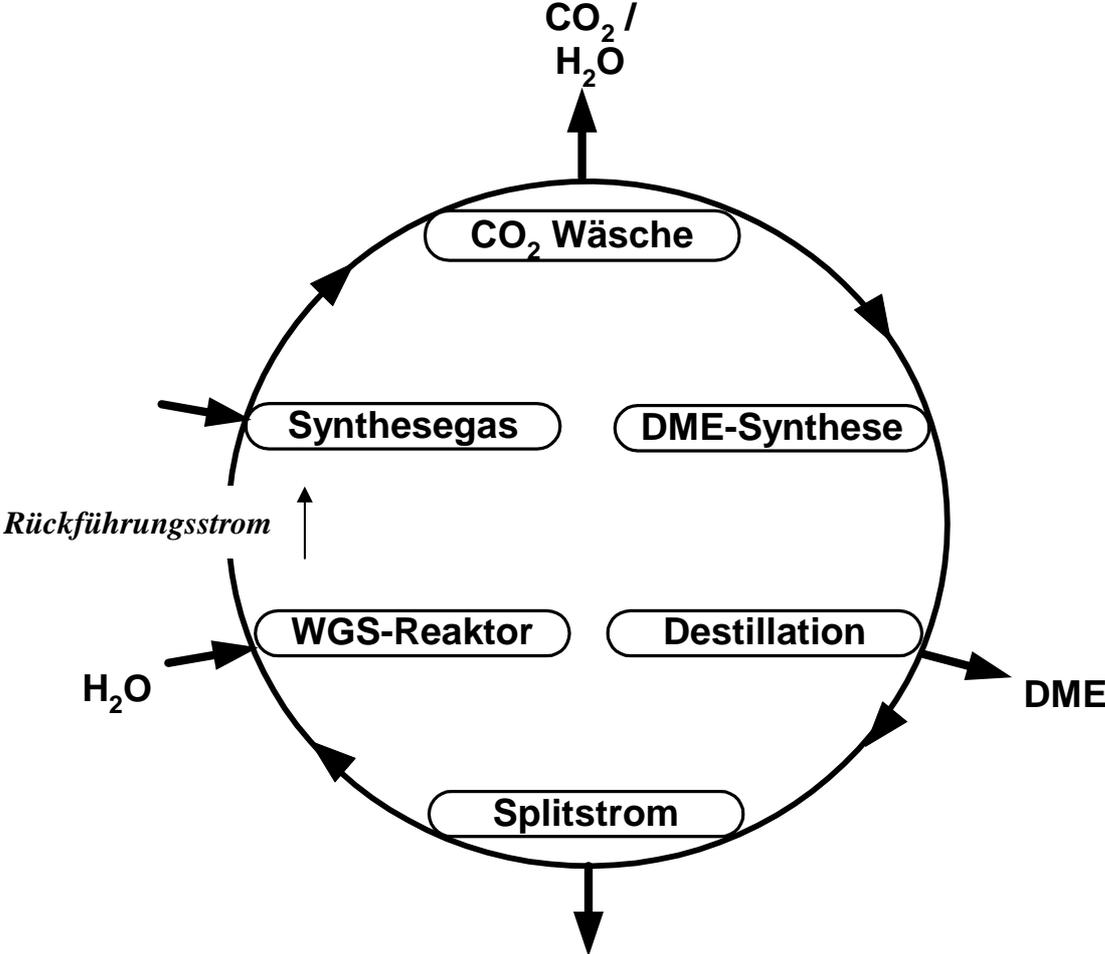


Abbildung 1: Vereinfachtes Simulationsschema zur Erklärung des Kreislaufes

Simulation der Stoffströme

Die Aspen® Simulation wurde mit Strömen in kmol/h durchgeführt, die im Ergebniskapitel vereinfacht in Prozente umgerechnet wurden.

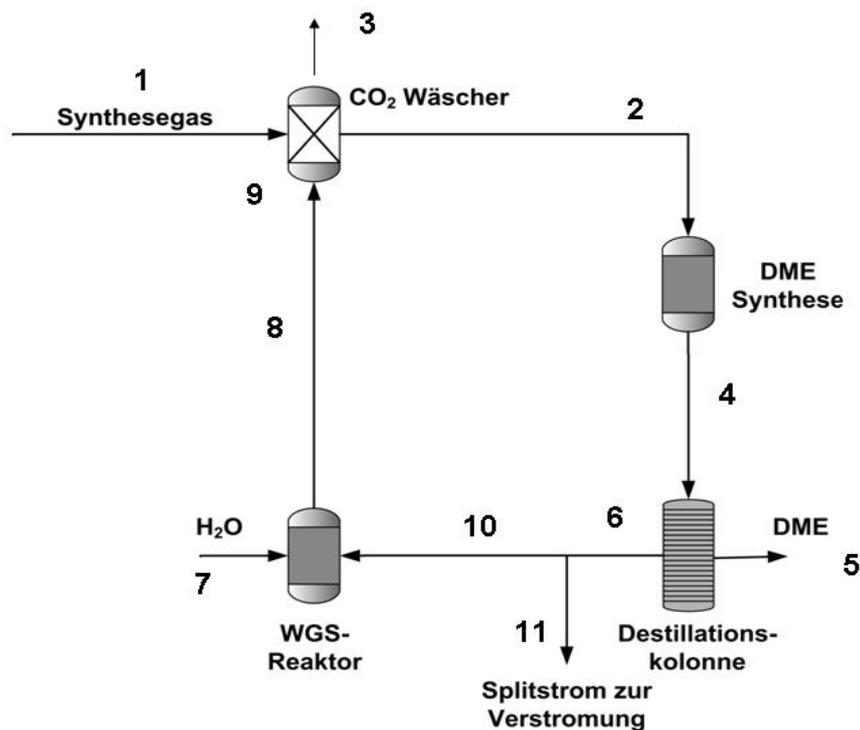


Abbildung 2: Schema mit Stromnummern

Fall 1 (5% Split)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
T /°C	200,00	226,39	226,39	250,00	250,00	250,00	200,00	250,00	226,39	250,00	250,00
P / bar	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
Mol Flow / Kmol/h	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Mass Flow / kg/h	110,47	155,22	70,09	102,49	13,18	89,31	30,00	114,84	225,31	84,84	4,47
Vol.	2285,56	2880,81	2104,98	2880,81	607,32	2273,48	540,46	2700,22	4985,78	2159,81	113,67

Flow / m³/h											
delet	87,51	133,20	52,53	89,82	10,20	79,08	0,86	99,27	186,82	75,12	3,95
Mol Flow) Kmol/h	-3,13	-1,36	-5,12	-2,16	-0,53	-1,63	-1,95	-3,35	-6,48	-1,55	-0,08
H₂											
CO	28,10	56,50	0,00	16,95	0,00	16,95	0,00	28,40	56,50	16,10	0,85
CO₂	52,77	58,04	0,00	18,49	0,00	18,49	0,00	5,27	58,04	17,57	0,92
N₂	7,60	0,33	32,40	13,51	0,00	13,51	0,00	25,13	32,73	12,83	0,68
H₂O	2,00	39,98	0,00	39,98	0,00	39,98	0,00	37,98	39,98	37,98	2,00
DME	20,00	0,38	37,68	0,38	0,00	0,38	30,00	18,07	38,07	0,36	0,02

Fall 2 (10% Split)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
T /°C	200,00	223,88	223,88	250,00	250,00	250,00	200,00	250,00	223,88	250,00	250,00
P / bar	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
Mol Flow / Kmol/h	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Mass Flow / kg/h	110,47	133,89	69,12	82,37	12,88	69,49	30,00	92,55	203,02	62,55	6,95
Vol. Flow / m³/h	2285,56	2316,87	2060,34	2316,87	593,37	1723,50	540,46	2091,65	4377,21	1551,15	172,35
delet	87,51	114,67	51,32	71,83	9,96	61,39	0,86	79,09	166,87	55,25	6,14
Mol Flow) Kmol/h	-3,13	-1,39	-5,03	-2,17	-0,52	-1,66	-1,95	-3,29	-6,42	-1,49	-0,17
H₂											
CO	28,10	55,20	0,00	16,56	0,00	16,56	0,00	27,10	55,20	14,90	1,66
CO₂	52,77	58,00	0,00	19,36	0,00	19,36	0,00	5,23	58,00	17,42	1,94
N₂	7,60	0,32	31,36	13,20	0,00	13,20	0,00	24,07	31,67	11,88	1,32
H₂O	2,00	20,00	0,00	20,00	0,00	20,00	0,00	18,00	20,00	18,00	2,00
DME	20,00	0,38	37,77	0,38	0,00	0,38	30,00	18,15	38,15	0,34	0,04

Fall 3 (20% Split)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
T /°C	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00	10,00	11,00
P / bar	200,00	221,81	221,81	250,00	250,00	250,00	200,00	250,00	221,81	250,00	250,00
Mol Flow / Kmol/h	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
Mass Flow / kg/h	1,00	1,00	0,93	1,00	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Vol. Flow / m³/h	110,47	121,01	67,26	72,01	12,25	59,76	30,00	77,81	188,28	47,81	11,95
delet	2285,56	2025,67	1969,42	2025,67	564,39	1461,28	540,46	1709,53	3995,09	1169,02	292,26
Mol Flow) Kmol/h	87,51	103,48	46,39	62,67	9,48	52,77	0,86	65,83	153,74	42,21	10,55
H₂	-3,13	-1,41	-4,89	-2,15	-0,49	-1,66	-1,95	-3,12	-6,25	-1,32	-0,33
CO											
CO₂	28,10	52,50	0,00	15,75	0,00	15,75	0,00	24,40	52,50	12,60	3,15
N₂	52,77	57,83	0,00	21,08	0,00	21,08	0,00	5,06	57,83	16,86	4,22
H₂O	7,60	0,29	29,15	12,55	0,00	12,55	0,00	21,84	29,44	10,04	2,51
DME	2,00	10,00	0,00	10,00	0,00	10,00	0,00	8,00	10,00	8,00	2,00

Fall 4 (30% Split)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
T /°C	200,00	220,51	220,51	250,00	250,00	250,00	200,00	250,00	220,51	250,00	250,00
P / bar	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00	50,00
Mol Flow / Kmol/h	1,00	1,00	0,85	1,00	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Mass Flow / kg/h	110,47	114,57	65,52	68,19	11,59	56,60	30,00	69,62	180,09	39,62	16,98
Vol. Flow /	2285,56	1917,91	1876,75	1917,91	534,15	1383,75	540,46	1509,09	3794,66	968,63	415,13

m ³ /h											
delet	87,51	97,83	41,68	59,39	8,97	50,03	0,86	58,52	146,48	35,02	15,01
Mol Flow) Kmol/h	-3,13	-1,41	-4,74	-2,11	-0,47	-1,64	-1,95	-2,94	-6,07	-1,15	-0,49
H ₂											
CO	28,10	49,69	0,00	14,91	0,00	14,91	0,00	21,59	49,69	10,44	4,47
CO ₂	52,77	57,55	0,00	22,77	0,00	22,77	0,00	4,78	57,55	15,94	6,83
N ₂	7,60	0,27	26,79	11,87	0,00	11,87	0,00	19,46	27,06	8,31	3,56
H ₂ O	2,00	6,67	0,00	6,67	0,00	6,67	0,00	4,67	6,67	4,67	2,00
DME	20,00	0,39	38,73	0,39	0,00	0,39	30,00	19,12	39,12	0,27	0,12

Energiebilanz

Prozentuale Anteile der einzelnen Stoffe in den Strömen 1- 11 für **Fall 3**.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
H ₂	25,4%	43,4%	0,0%	21,9%	0,0%	26,4%	0,0%	31,4%	27,9%	26,4%	26,4%
CO	47,8%	47,8%	0,0%	29,3%	0,0%	35,3%	0,0%	6,5%	30,7%	35,3%	35,3%
CO ₂	6,9%	0,2%	43,3%	17,4%	0,0%	21,0%	0,0%	28,1%	15,6%	21,0%	21,0%
N ₂	1,8%	8,3%	0,0%	13,9%	0,0%	16,7%	0,0%	10,3%	5,3%	16,7%	16,7%
H ₂ O	18,1%	0,3%	56,7%	0,5%	0,0%	0,6%	100,0%	23,8%	20,5%	0,6%	0,6%
DME	0,0%	0,0%	0,0%	17,0%	100,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%

Spezifische Wärmekapazität

T	p	H ₂	CO	CO ₂	N ₂	H ₂ O	DME
°C	bar	kJ/kmol-K	kJ/kmol-K	kJ/kmol-K	kJ/kmol-K	kJ/kmol-K	kJ/kmol-K
40,0	50,0	28,9	29,2	38,0	29,1	33,6	67,9
43,2	50,0	28,9	29,2	38,2	29,1	33,7	68,3
46,5	50,0	28,9	29,2	38,3	29,1	33,7	68,8
49,7	50,0	28,9	29,2	38,5	29,1	33,7	69,3
52,9	50,0	28,9	29,2	38,6	29,1	33,7	69,7
56,2	50,0	29,0	29,2	38,8	29,1	33,7	70,2
59,4	50,0	29,0	29,2	38,9	29,2	33,8	70,7

62,6	50,0	29,0	29,2	39,1	29,2	33,8	71,1
65,9	50,0	29,0	29,2	39,2	29,2	33,8	71,6
69,1	50,0	29,0	29,2	39,4	29,2	33,8	72,1
72,3	50,0	29,0	29,2	39,5	29,2	33,8	72,5
75,6	50,0	29,0	29,2	39,6	29,2	33,9	73,0
78,8	50,0	29,1	29,2	39,8	29,2	33,9	73,5
82,0	50,0	29,1	29,2	39,9	29,2	33,9	73,9
85,3	50,0	29,1	29,2	40,1	29,2	33,9	74,4
88,5	50,0	29,1	29,2	40,2	29,2	33,9	74,9
91,7	50,0	29,1	29,2	40,3	29,2	34,0	75,3
94,9	50,0	29,1	29,2	40,4	29,2	34,0	75,8
98,2	50,0	29,1	29,3	40,6	29,2	34,0	76,2
101,4	50,0	29,1	29,3	40,7	29,2	34,0	76,7
104,6	50,0	29,1	29,3	40,8	29,2	34,1	77,1
107,9	50,0	29,2	29,3	41,0	29,2	34,1	77,6
111,1	50,0	29,2	29,3	41,1	29,2	34,1	78,1
114,3	50,0	29,2	29,3	41,2	29,2	34,1	78,5
117,6	50,0	29,2	29,3	41,3	29,2	34,2	79,0
120,8	50,0	29,2	29,3	41,4	29,2	34,2	79,4
124,0	50,0	29,2	29,3	41,6	29,2	34,2	79,9
127,3	50,0	29,2	29,3	41,7	29,3	34,3	80,3
130,5	50,0	29,2	29,3	41,8	29,3	34,3	80,8
133,7	50,0	29,2	29,4	41,9	29,3	34,3	81,2
137,0	50,0	29,2	29,4	42,0	29,3	34,3	81,7
140,2	50,0	29,2	29,4	42,1	29,3	34,4	82,1
143,4	50,0	29,2	29,4	42,2	29,3	34,4	82,5
146,7	50,0	29,2	29,4	42,3	29,3	34,4	83,0
149,9	50,0	29,2	29,4	42,4	29,3	34,5	83,4
153,1	50,0	29,3	29,4	42,5	29,3	34,5	83,9
156,4	50,0	29,3	29,4	42,6	29,3	34,5	84,3
159,6	50,0	29,3	29,5	42,8	29,3	34,5	84,7
162,8	50,0	29,3	29,5	42,9	29,3	34,6	85,2
166,1	50,0	29,3	29,5	43,0	29,4	34,6	85,6

169,3	50,0	29,3	29,5	43,1	29,4	34,6	86,0
172,5	50,0	29,3	29,5	43,2	29,4	34,7	86,4
175,8	50,0	29,3	29,5	43,3	29,4	34,7	86,9
179,0	50,0	29,3	29,5	43,4	29,4	34,7	87,3
182,2	50,0	29,3	29,6	43,4	29,4	34,8	87,7
185,5	50,0	29,3	29,6	43,5	29,4	34,8	88,1
188,7	50,0	29,3	29,6	43,6	29,4	34,8	88,6
191,9	50,0	29,3	29,6	43,7	29,4	34,9	89,0
195,2	50,0	29,3	29,6	43,8	29,5	34,9	89,4
198,4	50,0	29,3	29,6	43,9	29,5	34,9	89,8
201,6	50,0	29,3	29,7	44,0	29,5	35,0	90,2
204,8	50,0	29,3	29,7	44,1	29,5	35,0	90,6
208,1	50,0	29,3	29,7	44,2	29,5	35,0	91,1
211,3	50,0	29,3	29,7	44,3	29,5	35,1	91,5
214,5	50,0	29,3	29,7	44,4	29,5	35,1	91,9
217,8	50,0	29,3	29,7	44,5	29,5	35,1	92,3
221,0	50,0	29,3	29,8	44,6	29,6	35,2	92,7
224,2	50,0	29,3	29,8	44,6	29,6	35,2	93,1
227,5	50,0	29,3	29,8	44,7	29,6	35,2	93,5
230,7	50,0	29,3	29,8	44,8	29,6	35,3	93,9
233,9	50,0	29,3	29,8	44,9	29,6	35,3	94,3
237,2	50,0	29,3	29,9	45,0	29,6	35,3	94,7
240,4	50,0	29,3	29,9	45,1	29,6	35,4	95,1
243,6	50,0	29,3	29,9	45,2	29,7	35,4	95,5
246,9	50,0	29,3	29,9	45,2	29,7	35,4	95,9
250,1	50,0	29,3	29,9	45,3	29,7	35,5	96,3
253,3	50,0	29,3	29,9	45,4	29,7	35,5	96,7
256,6	50,0	29,3	30,0	45,5	29,7	35,5	97,1
259,8	50,0	29,3	30,0	45,6	29,7	35,6	97,5
263,0	50,0	29,3	30,0	45,6	29,8	35,6	97,9
266,3	50,0	29,3	30,0	45,7	29,8	35,7	98,3
269,5	50,0	29,3	30,1	45,8	29,8	35,7	98,7
272,7	50,0	29,3	30,1	45,9	29,8	35,7	99,0

276,0	50,0	29,3	30,1	46,0	29,8	35,8	99,4
279,2	50,0	29,3	30,1	46,0	29,8	35,8	99,8
282,4	50,0	29,3	30,1	46,1	29,9	35,8	100,2
285,7	50,0	29,3	30,2	46,2	29,9	35,9	100,6
288,9	50,0	29,3	30,2	46,3	29,9	35,9	101,0
292,1	50,0	29,3	30,2	46,4	29,9	35,9	101,3
295,4	50,0	29,3	30,2	46,4	29,9	36,0	101,7
298,6	50,0	29,3	30,2	46,5	29,9	36,0	102,1
301,8	50,0	29,3	30,3	46,6	30,0	36,1	102,5
305,1	50,0	29,3	30,3	46,7	30,0	36,1	102,9
308,3	50,0	29,3	30,3	46,7	30,0	36,1	103,2
311,5	50,0	29,3	30,3	46,8	30,0	36,2	103,6
314,7	50,0	29,3	30,4	46,9	30,0	36,2	104,0
318,0	50,0	29,3	30,4	47,0	30,1	36,2	104,3
321,2	50,0	29,3	30,4	47,0	30,1	36,3	104,7
324,4	50,0	29,3	30,4	47,1	30,1	36,3	105,1
327,7	50,0	29,3	30,4	47,2	30,1	36,3	105,5
330,9	50,0	29,3	30,5	47,3	30,1	36,4	105,8
334,1	50,0	29,3	30,5	47,3	30,2	36,4	106,2
337,4	50,0	29,3	30,5	47,4	30,2	36,5	106,5
340,6	50,0	29,3	30,5	47,5	30,2	36,5	106,9
343,8	50,0	29,3	30,6	47,5	30,2	36,5	107,3
347,1	50,0	29,3	30,6	47,6	30,2	36,6	107,6
350,3	50,0	29,3	30,6	47,7	30,3	36,6	108,0
353,5	50,0	29,3	30,6	47,8	30,3	36,6	108,3
356,8	50,0	29,3	30,7	47,8	30,3	36,7	108,7
360,0	50,0	29,3	30,7	47,9	30,3	36,7	109,1
364,0	50,0	29,3	30,7	48,0	30,3	36,8	109,5
368,0	50,0	29,3	30,7	48,1	30,4	36,8	109,9
372,0	50,0	29,3	30,8	48,2	30,4	36,9	110,4
376,0	50,0	29,3	30,8	48,2	30,4	36,9	110,8
380,0	50,0	29,3	30,8	48,3	30,4	37,0	111,2
384,0	50,0	29,4	30,9	48,4	30,5	37,0	111,7

388,0	50,0	29,4	30,9	48,5	30,5	37,0	112,1
392,0	50,0	29,4	30,9	48,6	30,5	37,1	112,5
396,0	50,0	29,4	30,9	48,7	30,5	37,1	113,0
400,0	50,0	29,4	31,0	48,7	30,6	37,2	113,4
404,0	50,0	29,4	31,0	48,8	30,6	37,2	113,8
408,0	50,0	29,4	31,0	48,9	30,6	37,3	114,2
412,0	50,0	29,4	31,1	49,0	30,7	37,3	114,6
416,0	50,0	29,4	31,1	49,1	30,7	37,4	115,0
420,0	50,0	29,4	31,1	49,2	30,7	37,4	115,5
424,0	50,0	29,4	31,2	49,2	30,7	37,5	115,9
428,0	50,0	29,4	31,2	49,3	30,8	37,5	116,3
432,0	50,0	29,4	31,2	49,4	30,8	37,6	116,7
436,0	50,0	29,4	31,2	49,5	30,8	37,6	117,1
440,0	50,0	29,4	31,3	49,6	30,8	37,7	117,5
444,0	50,0	29,4	31,3	49,6	30,9	37,7	117,9
448,0	50,0	29,4	31,3	49,7	30,9	37,8	118,3
452,0	50,0	29,4	31,4	49,8	30,9	37,8	118,7

Tabelle a: Energiemengen der einzelnen Wärmetauscher

	WT1	WT2	WT3	WT4	WT5	WT6	WT7
Ein / kJ/h	2,2E+06	1,27E+06	1,10E+06	3,50E+06	1,65E+06	4,80E+05	1,50E+06
Aus / kJ/h	1,2E+06	1,06E+06	3,5E+06	1,9E+06	8,74E+05	8,6E+05	7,95E+05
Differenz	9,67E+05	2,17E+05	-2,40E+06	1,623E+06	7,74E+05	-3,80E+05	7,08E+05

Energieabgabe \sum Energie(WT1,WT2,WT4,WT5,WT7) = **4,3E+06 kJ/h**

Energiezugabe \sum Energie(WT3, WT6) = **2,8E+06 kJ/h**

$$\left(\frac{\text{Energieabgabe}}{\text{Energiezugabe}} \right) = \frac{2,8\text{E}+06 \text{ kJ/h}}{4,3\text{E}+06 \text{ kJ/h}} \approx 65\% \quad (1.1)$$

A.2. Fotografien der Anlage und des Reaktors



Abbildung 3: Reaktor der Laboranlage ohne Isolation der Flansche

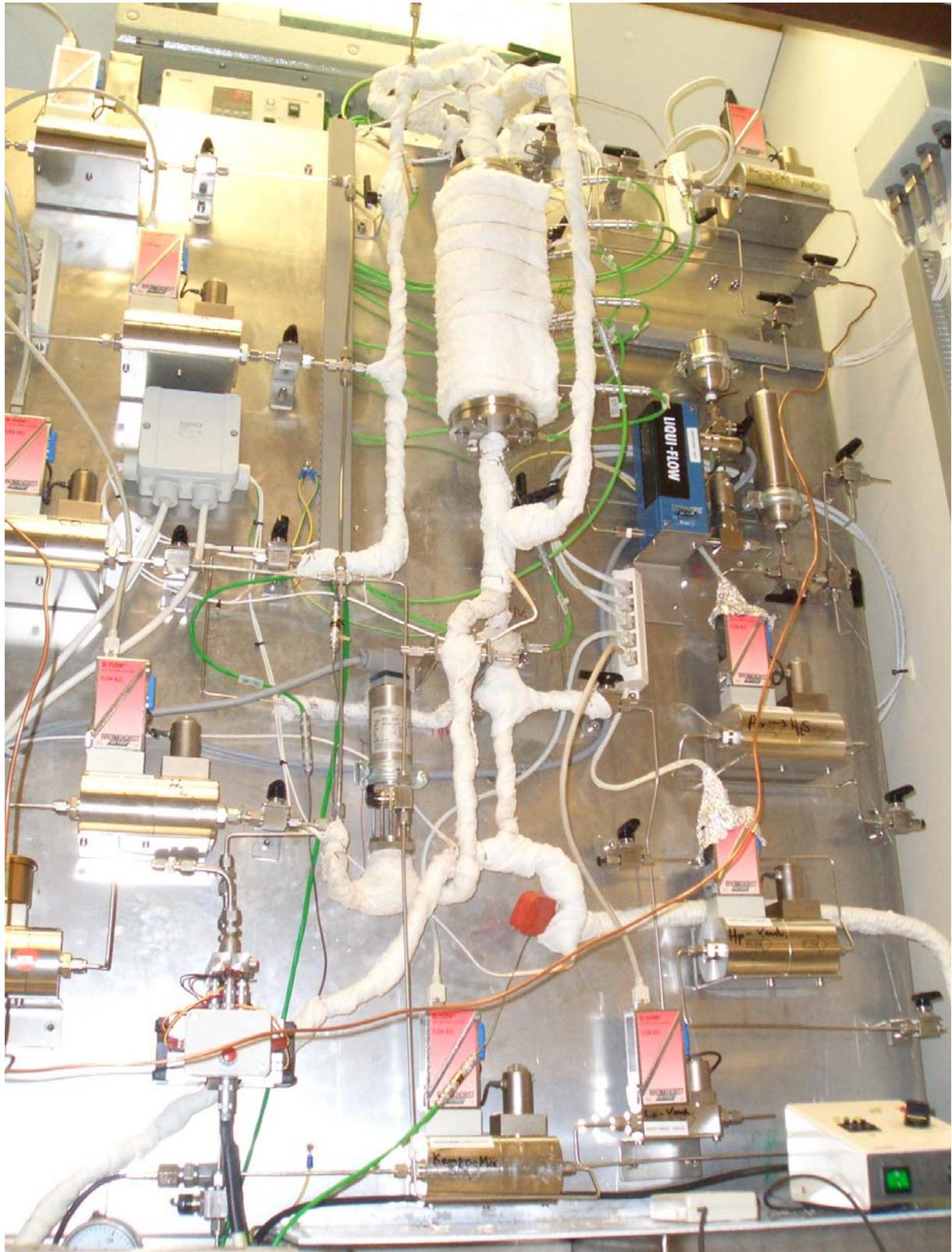


Abbildung 4: Fotografie der Laboranlage

A.3. Partikelgrößenverteilung des SiC

Größe x_i / mm	Anteil Q_i / %
0,715	4,275%
0,565	56,320%
0,475	22,119%
0,425	15,242%
0,3775	1,487%
0,335	0,372%
0,2825	0,186%

Spezifisches Gewicht 3,2 g/cm³

A.4. Gasanalyse

Die Gasanalyse erfolgte mit dem in Kapitel 5.1 beschriebenen Reaktor. Das Temperaturprogramm ist dort ebenfalls zu sehen:

Tabelle b: Temperaturprogramm zur Auftrennung der Reaktionsspezies

Temperatur / °C	Rampe / °C/min	Dauer / min
70	0	2
70	10	8

Die Schaltung der beiden Ventile erfolgte nach folgendem Prinzip:

Tabelle c: Schaltung der Ventile 1 und 2

Zeitpunkt / min	Ventil	Setpoint
0	1	On
0.1	2	On
0.5	1	Off
1.5	2	Off
2.32	2	On
7.0	2	Off

Tabelle d: Betriebsbedingungen des Gaschromatographen

Gaschromatograph Hewlett Packard, HP 6890 Series	
1. Säule	Molekularsiebsäule (HP 5Å/25m x 0.32mm)
2. Säule	HP-Plot U Säule (HP 10µm/30m x 0,32mm).
Detektoren	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) Flammenionisationsdetektor (FID).
Injektor-, Detektortemperatur	200°C
Säulenvordruck	5 kPa
Gase	
Trärgase	Ar
Splitverhältnis	20:1
Gasdurchsatz Detektor	H ₂ = 33 ml/min Synthetische Luft = 33 ml/min He = 33 ml/min

A.5. Reaktormodell

Der verwendete Festbettreaktor wurde für die mathematische Beschreibung der Konzentrationsverläufe als ideales Strömungsrohr betrachtet. Die Bodensteinzahl Bo gibt Aufschluss ob dies gerechtfertigt ist. Sie ist definiert als das Verhältnis aus stofflicher Konvektion zu stofflicher Dispersion.

$$Bo = \frac{u_0 L}{D_{ax}} \quad (\text{A.2})$$

mit

- L - Länge der Katalysatorschüttung; [m]
- D_{ax} - Axialer Dispersionskoeffizient; [m²/s]
- u_0 - Leerrohr Strömungsgeschwindigkeit; [m/s]

Bei $Bo > 100$ kann der Einfluss der axialen Dispersion vernachlässigt werden. Die Berechnung des Dispersionskoeffizienten erfolgt über die Peclet-Zahl Pe , die sich wie folgt berechnet.

$$Pe = \frac{u_0 d_p}{D_{ax}} \quad (\text{A.3})$$

Der Zusammenhang zwischen Pe und Bo lautet:

$$Bo = Pe \frac{L}{d_p} \quad (\text{A.4})$$

mit

$$\frac{1}{Pe_{ax}} = \frac{0,3}{Re_p Sc} + \frac{0,5}{1 + \frac{3,8}{(Re_p Sc)}} \quad (\text{A.5})$$

$$Re = \frac{u_{frei} d_p}{\nu} \quad (\text{A.6})$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{12}} \quad (\text{A.7})$$

mit

- d_p - Partikeldurchmesser; [m]
- ν - kinematische Viskosität des Gases; [m²/s]
- D_{12} - binärer Diffusionskoeffizient; [m²/s]

Die Berechnungen der Bo-Zahl wurden für ein Argon:CO-Gasgemisch durchgeführt. Als Reaktionsparameter wurde 250°C, 50 bar und ein Gasvolumenstrom von 50 ml_N/min angenommen.

Mit einer Bodenstein-Zahl von **513** ist in dem verwendeten Festbettreaktor im untersuchten Druck- und Temperaturbereich die Annahme des idealen Strömungsrohres gerechtfertigt.

Des Weiteren sollte, um **Randgängigkeit** zu vernachlässigen, der Quotient aus dem Reaktordurchmesser und dem Partikeldurchmesser >10-20 sein. Dieser Faktor beträgt hier (16mm/0,5mm)=32.

Tabelle e: Stoffdaten zur Berechnung der Bodensteinzahl

T_{Reaktor}	K	523
p_{Reaktor}	bar	50
T_{norm}	K	273
p_{norm}	bar	1
Volumenstrom \dot{V}	ml _N /min	50
Partikeldurchmesser d_p	cm	0,05
Porosität ε	-	0,4
Querschnittsfläche A	cm ²	2,01
Reaktorvolumenstrom V_p [50bar; 523K]	cm ³ /s	0,032
Leerrohrgeschwindigkeit u₀	cm/s	0,039
Länge Reaktoreingang – Katalysatorbett L	cm	12
Molmasse M_{CO}	g/mol	28
Molmasse M_{Ar}	g/mol	40
Diffusionsvolumen ω_{Ar}	-	16,1
Diffusionsvolumen ω_{CO}	-	18,9
Dyn. Viskosität η_{Ar}	Pa s	3,6*10 ⁻⁵
Kin. Viskosität ν_{Ar}	cm ² /s	0,01

Dichte ρ_{Ar}	kg/m ³	45,4
Binärer Diffusionkoeffizient D_{12}	cm ² /s	0,035
Sc	-	0,23
Re	-	0,62
Pe	-	2,1
Bo	-	513

A.6. Aktivierung des Methanolkatalysators

Die Aktivierung verläuft nach einer Applikation der Fa. Südchemie. Hierzu wurden unterschiedliche Temperaturrampen bei zwei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen verwendet:

- (1) 50 ml_N/min 2% H₂ in Ar
- (2) 50 ml_N/min reines H₂

Tabelle f: Temperatur- und Volumenstromprogramm der Methanolkatalysatoraktivierung

Gas	Starttemperatur / °C	Rampe / °C/h	Dauer / h	Endtemperatur / °C
(1)	25	31,25	4	150
(1)	150	5	10	200
(1)	200	2	20	240
(1)	240	0	8	240
(2)	240	10	1	250
(2)	250	0	5	250

A.7. Abschätzung der Temperaturerhöhung und der Transporteinflüsse

Berechnung von β und $\alpha_{\text{außen}}$

Auf Grund der Verdünnung des Synthesegases mit Argon wurden vereinfachend die Abschätzungen nur mit Argon-Stoffdaten durchgeführt. Die Daten finden sich im VDI-Wärmeatlas [117].

Der Zusammenhang zwischen Wärme- und Stofftransport berechnet sich mit:

$$\beta = \frac{\alpha_{\text{außen}} Le^{-2/3}}{\rho_{Ar} c_{p,Ar}} \quad (\text{A.8})$$

$$\beta = \frac{\alpha_{\text{außen}} Le^{-2/3}}{\rho_{Ar} c_{p,Ar}} \quad (\text{A.9})$$

mit

$$Le = \frac{\kappa_{Ar}}{D_{12}}$$

(A.10)

$$= \frac{\lambda_{Ar}}{\rho_{Ar} c_{p,Ar} D_{12}} \quad (\text{A.11})$$

mit

Le	- Lewiszahl; [-]
ρ_{Ar}	- Dichte von Argon; [kg/m ³]
$c_{p,Ar}$	- Wärmekapazität von Argon; [kJ/kg K]
λ_{Ar}	- Wärmeleitfähigkeit von Argon; [W/(m K)]
κ_{Ar}	- Temperaturleitfähigkeit von Argon; [cm ² /s]
D_{12}	- Binärer Diffusionskoeffizient von Ar und CO; [cm ² /s]

Der binäre Diffusionskoeffizient berechnet sich nach der folgenden Korrelation nach Giddings [117]:

$$D_{12} = \frac{10^{-3} T^{1,75} \left(\frac{M_{CO} + M_{Ar}}{M_{CO} M_{Ar}} \right)^{0,5}}{p \left((\omega_{Ar})^{0,33} (\omega_{CO})^{0,33} \right)^2} \quad (\text{A.12})$$

mit	M_i	- Molmasse der Komponente i; [g/mol]
	ω_i	- Diffusionsvolumen der Komponente i; [-]
	T	- Temperatur; [K]
	p	- Druck; [Pa]

Die Katalysatorschüttung wurde idealisiert als Kugelschüttung angenommen mit einem Kugeldurchmesser von $d_p=0,5\text{mm}$. Der Wärmeübergangskoeffizient berechnet sich hierfür wie folgt [117]:

$$\alpha_{\text{au\ss en}} = Nu_{\text{au\ss en}} \frac{\lambda_{Ar}}{d_p} \quad (\text{A.13})$$

mit	λ_{Ar}	- Wärmeleitfähigkeit von Argon; [W/(m ² K)]
	d_p	- Kugeldurchmesser des Katalysators; [mm]
	Nu	- Nusselt-Zahl; [-]

Die Nusselt-Zahl für eine Schüttung $Nu_{\text{Schüttung}}$ berechnet sich unter Bezugnahme der Prosität einer regellosen Kugelschüttung ψ aus der Nusselt-Zahl eines Katalysatorpartikels Nu_p :

$$Nu_{\text{Schüttung}} = (1 + 1,5(1 - \psi)) Nu_p \quad (\text{A.14})$$

$$Nu_p = Nu_{\text{min}} + \sqrt{Nu_{\text{lam}}^2 + Nu_{\text{turb}}^2} \quad (\text{A.15})$$

$$Nu_{\text{min}}(\text{Kugel}) = 2 \quad (\text{A.16})$$

$$Nu_{\text{lam}} = 0,664 Pr^{1/3} Re^{1/2} \quad (\text{A.17})$$

$$Nu_{\text{turb}} = \frac{0,037 Pr Re^{1/2}}{1 + 2,433 (Pr^{2/3} - 1) Re^{-0,1}} \quad (\text{A.18})$$

Die Reynoldszahl Re in einer durchströmten Schüttung wird mit der Leerrohrgeschwindigkeit u_0 beschrieben:

$$Re = \frac{u_0 d_p}{\nu_{Ar} \psi} \quad (\text{A.19})$$

$$u_0 = \frac{\dot{V}}{A_{\text{Reaktor}}} \quad (\text{A.20})$$

Die Prandtl-Zahl errechnet sich aus der dynamischen Viskosität und der Temperaturleitfähigkeit des Argons:

$$\text{Pr} = \frac{\nu_{\text{Ar}}}{\kappa_{\text{Ar}}} \quad (\text{A.21})$$

mit

- A_{Reaktor} - Querschnittsfläche des Reaktors; [cm²]
- d_p - Kugeldurchmesser des Katalysators; [mm]
- ν_{Ar} - Dynamische Viskosität von Argon; [cm²/s]
- λ_{Ar} - Temperaturleitfähigkeit von Argon; [cm²/s]

Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten

Der effektive Diffusionskoeffizient wird über folgende Gleichung bestimmt:

$$D_{\text{eff},CO} = D_{P,CO} \chi \varepsilon_{\text{Kat}} \quad (\text{A.22})$$

mit

- D_P - Porendiffusionskoeffizient; [cm²/s]
- ε_{Kat} - Porosität des Katalysators; [-]
- χ - Labyrinthfaktor (geschätzt)

Der Labyrinthfaktor wurde mit 0,3 angenommen, er bewegt sich allgemein zwischen 0,1 und 0,5.

Der notwendige Porendiffusionskoeffizient errechnet sich aus dem binären Diffusionskoeffizient und der Knuden- Diffusionskoeffizient:

$$D_{\text{Pore},i} = \left(\frac{1}{D_{\text{eff},Kn,i}} + \frac{1}{D_{\text{eff},i,Ar}} \right)^{-1} \quad (\text{A.23})$$

Der Knuden- Diffusionskoeffizient für eine ideal angenommen zylindrische Einzelpore kann mit Hilfe der kinetischen Gastheorie bestimmt werden:

$$\frac{D_{Kn,i}}{cm^2/s} = 9700(r/cm) \sqrt{\frac{T/K}{M_i/(g\ mol)}} \quad (A.24)$$

Mit einem abgeschätzten kleinsten Porenradius von 2,00E-08 m

Abschätzung der Temperaturerhöhung am Katalysator

Bei exothermen Reaktionen kann es wegen der frei werdenden Reaktionswärme zur Ausbildung zweier Temperaturgradienten kommen. Einmal innerhalb des Katalysators und einmal zwischen der Katalysatoroberfläche und der Gasphase. Die zweitgenannte Abschätzung bezieht sich auf die Temperaturdifferenz von der Temperaturerhöhung am Katalysator ($T_{a.K.}$) gegenüber der Gasphase (T_g). Diese wird über eine Bilanz um ein differentielles Volumenelement der Katalysatorschicht im stationären Zustand:

$$\begin{aligned} T_{a.K.} - T_g &= \frac{-\Delta_R H r_m m_{a.K.}}{A_{geo} \alpha_{au\beta en}} \\ &= \frac{-\Delta_R H k_{m,ij} c_i m_{a.K.}}{A_{geo} \alpha_{au\beta en}} \end{aligned} \quad (A.25)$$

Diese Abschätzung wird für den Fall vorgenommen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit am höchsten ist, d.h. die höchste Reaktionswärme freigesetzt wird. Im Fall der einstufigen DME-Synthese ist dies die Methanolsynthese. Der Geschwindigkeitskoeffizient wurde aus der Modellierung des **Ansatzes C** genommen bei 250°C.

Für den Temperaturgradient im Katalysator muss die Biot-Zahl Bi betrachtet werden. Ist sie sehr viel größer als eins, so ist der Gradient vernachlässigbar.

$$Bi = \frac{\alpha_{au\beta en}}{\lambda_{Kat}} d_p \quad (A.26)$$

Tabelle g: Stoffdaten zur Abschätzung des Wärmetransporteinflusses

Temperatur T	K	523
Druck p	bar	50
Aktive Masse $m_{a.K.}$	g	$1 \cdot 10^{-3}$
Partikeldurchmesser d_p	μm	500
Geschwindigkeitskoeffizient	ml/gs	0,0046

Methanolsynthese $k_{m, 12}$		
Konzentration CO (bei 20% Anteil im Synthesegas)	mol/m ³	230
Reaktionsenthalpie Methanolsynthese $\Delta_R H$	kJ/mol _{MeOH}	-182
Porosität der Schüttung ε	-	0,4
Normvolumenstrom \dot{V}_N	ml/min	50
Leerrohrgeschwindigkeit u_0	cm/s	0,04
Kinematische Viskosität Ar η	m ² /s	7,9*10 ⁻⁷
Wärmeleitfähigkeit des Katalysators λ	W/m K	50
Reynolds-Zahl	-	0,21
Prandtl-Zahl	-	0,9
Nu_{min}(Kugel)	-	2
Nu_{lam}	-	0,37
Nu_{turb}	-	0,012
Nu_p	-	2,38
$Nu_{Schüttung}$	-	4,5
Wärmeübergangskoeffizient α	W/m ² K	244
Biot-Zahl	-	0,0024
Temperaturdifferenz	K	0,1

Die sehr kleine Biot-Zahl spricht gegen einen Temperaturgradienten in der aktiven Schicht. Auch die Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche und der Gasphase ist zu vernachlässigen.

Äußerer Stofftransport

Um den Konzentrationsgradienten zwischen dem Inneren der Gasphase c_i zur Phasengrenze Katalysator/Gasphase \bar{c}_i abzuschätzen, muss eine Bilanz um einen Katalysatorpartikel im stationären Betrieb aufgestellt werden. Hierbei ist die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung des Edukts gleich der Geschwindigkeit des Transports vom inneren der Gasphase an die Katalysatoroberfläche.

$$k_{m,ij} m_{a.K.} c_i = \beta A_{geo} (c_i - \bar{c}_i) \quad (A.27)$$

mit	$k_{m,ij}$	- Aktivitätsparameter; [cm ³ /(gs)]
	$m_{a.R.}$	- Aktive Masse eines Katalysatorkorns [g]
	c_i	- Konzentration i im Kern der Gasphase, [mol/m ³]
	\bar{c}_i	- Konzentration von i an der Katalysatoroberfläche; [mol/m ³]
	β	- Stoffübergangskoeffizient; [cm/s]
	A_{geo}	- Gemoetrische Oberfläche eines Korns; [cm ²]

Der Stoffübergangskoeffizient ergibt sich aus Gleichung (A.8).

Der relative Konzentrationsgradient kann nach Umstellung der Gleichung (A.27) berechnet werden:

$$\frac{c_i - \bar{c}_i}{c_i} = \frac{\Delta c_i}{c_i} = \frac{m_{a.K.}}{A_{geo}} \frac{k_{m,ij}}{\beta} \quad (A.28)$$

Der Einfluss des äußeren Stofftransports ist vernachlässigbar, falls diese Quotient deutlich kleiner als eins ist.

Tabelle h: Stoffdaten zur Berechnung des äußeren Stofftransports

Temperatur T	K	523
Druck p	bar	50
Wärmeübergangskoeffizient α	W/m ² K	244
Wärmeleitfähigkeit Ar λ	W/m K	0,027

Dichte Ar ρ	kg/m ³	45,4
Wärmekapazität Ar c_p	kJ/kg K	0,52
Molmasse CO	g/mol	28
Molmasse Ar	g/mol	28
Diffusionsvolumina Ar ω	-	16,1
Diffusionsvolumina CO ω	-	18,9
Effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff}	m ² /s	2,6*10 ⁻⁷
Geschwindigkeitskoeffizient Dehydratisierung k_m	ml/gs	0,022
Aktive Masse $m_{a.K.}$	g	10 ⁻³
Geometrische Oberfläche des Kornes A_{geo}	m ²	7,8* 10 ⁻⁶
Lewis-Zahl	-	0,33
Stoffübergangskoeffizient β	m/s	2,2
Relativer Konzentrationskoeffizient	-	0,01

Der Konzentrationkoeffizient ist somit vernachlässigbar.

Innerer Stofftransport

Der Einfluss des inneren Stofftransports wird mittels der Weisz-Zahl Wz durchgeführt [323]. Zur Vereinfachung wurde eine Reaktion erster Ordnung angenommen, womit sich folgende Gleichung ergibt:

$$Wz = \frac{L_D^2}{D_{eff}} \frac{r_{m,01}}{\bar{c}_{CO}} \frac{m_{a.K.}}{V_{a.K.}} = \frac{L_D^2}{D_{eff}} k_{m,ij} \frac{m_{Kat}}{V_{Kat}} = \varphi \tanh \varphi \quad (A.29)$$

mit

- L_D - Charakteristische Diffusionslänge; [m]
- D_{eff} - Effektiver Diffusionskoeffizient; [m²/s]
- \bar{c}_i - Konzentration von CO an der Katalysatoroberfläche; [mol/m³]

V_{Kat}	- Katalysatorvolumen; [m ³]
$r_{m,ij}$	- Reaktionsgeschwindigkeit der Methanolsynthese; [ml/min g]
φ	- Thiele-Modus; [-]

Ersetzt man das Katalysatorvolumen durch das Produkt aus geometrischer Oberfläche und der Schichtdicke, ergibt sich:

$$Wz = \frac{L_D m_{a.K.}}{D_{eff} A_{geo}} k_{m,ij} \quad (\text{A.30})$$

Aus Gleichung (A.29) lässt sich der Thiele-Modus berechnen, welcher das Zusammenspiel aus Reaktion und Diffusion im Katalysatorkorn wiedergibt. Der innere Stofftransport kann mit $\varphi < 0,5$ vernachlässigt werden.

Der Porennutzungsgrad η ist definiert als Quotient der tatsächlichen Umsetzungsgeschwindigkeit und der maximal möglichen Geschwindigkeit ohne Stofftransporteinfluss. Er lässt sich mit dem Thiele Modus bestimmen:

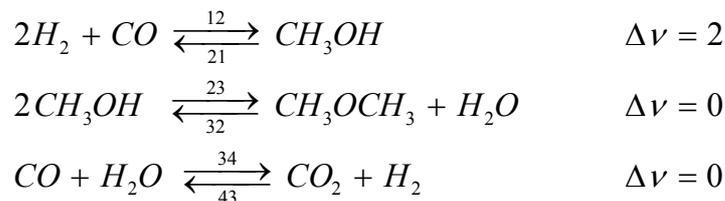
$$\eta = \frac{r_{\text{exp},m}}{r_{\text{max}}} = \frac{\tanh \varphi}{\varphi} \quad (\text{A.31})$$

Tabelle i: Stoffdaten zur Berechnung des inneren Stofftransports

Temperatur T	K	523
Kleinster Porenradius	m	2,00E-08
Knusendiffusionskoeffizient D_{kn}	m ² /s	3,5*10 ⁻⁶
Porendiffusionskoeffizient D_p	m ² /s	1,8*10 ⁻⁶
Labyrinthfaktor χ	-	0,3
Porosität ε	-	0,4
Effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff}	m ² /s	4,4*10 ⁻⁷
Partikeldurchmesser d_p	µm	500
Mittlere Kornmasse	g	10 ⁻³

Geschwindigkeitskoeffizient $k_{m,12}$	ml/gs	0,0046
Weisz-Zahl	-	0,0008
Thiele-Zahl	-	0,03
Porennutzungsgrad η	-	1

A.8. Volumenänderung



Die größte Stoffmengenänderung ist bei der ersten Reaktion, der Methanolsynthese, erkennbar. Es wird ein Umsatz von 50% angenommen. Es lagen 10% CO und 20% H₂ vor, mit 70% Ar verdünnt:



$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta V}{V_0} &= \frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{n_0 - n_{ges}}{n_0} \frac{\text{Ausgangsstoffmenge} + \text{Endstoffmenge}}{\text{Ausgangsstoffmenge}} \\
 &= 0,10
 \end{aligned}$$

Diese Abschätzung wurde für den schlechtesten Fall durchgeführt, die Abweichung von 15% liegt im Bereich der Meßstreuung und des Meßfehlers. Für die Interpretation der Güte von formalkinetischen Ansätzen führt die Nichtberücksichtigung der Volumenkontraktion nur zu (leicht) veränderten kinetischen Parametern (im Vergleich zur Auswertung mit Berücksichtigung der Volumenkontraktion); an der Güte der Beschreibung der Messwerte ändert sich nichts.

Dies wäre jedoch anders, wenn man zur Interpretation und Beschreibung ausführliche physikalisch-chemische molekulare Modelle auf der Basis von Elementarreaktionen zur Modellierung heranziehen würde.

A.9. Weitere untersuchte kinetische Ansätze der Dehydratisierungsreaktion.

Weitere kinetische Ansätze wurden mit den gemessenen Daten betrachtet:

Ansatz I

$$r_I = \frac{k_{I,1} C_{MeOH}^n}{1 + K_{I,2} C_{MeOH}^m} \quad (1.32)$$

Ansatz II

$$r_{II} = \frac{k_{II,1} C_{MeOH}^2 - k_{II,2} C_{DME} C_{H_2O}}{1 + K_{II,3} C_{MeOH} + K_{II,4} C_{DME} + K_{II,5} C_{H_2O}} \quad (1.33)$$

Ansatz III

$$r_{III} = \frac{k_{III,1} C_{MeOH}^2 - k_{III,2} C_{DME} C_{H_2O}}{1 + K_{III,3} C_{MeOH} + K_{III,5} C_{H_2O}} \quad (1.34)$$

Tabelle j: Differentialgleichungen zur Lösung der kinetischen Parameter der Dehydratisierung

Ansatz	DGL
Modell I	$\frac{dC_{MeOH}}{d\tau} = -\frac{k_{C,1} C_{MeOH}^n}{1 + K_{C,2} C_{MeOH}^m} \quad (1.32)$
Modell II	$\frac{dC_{MeOH}}{d\tau} = -\frac{k_{D,1} C_{MeOH}^2 - k_{D,2} C_{DME} C_{H_2O}}{1 + K_{D,3} C_{MeOH} + K_{D,4} C_{DME} + K_{D,5} C_{H_2O}} \quad (1.33)$
Ansatz III	$\frac{dC_{MeOH}}{d\tau} = -\frac{k_{E,1} C_{MeOH}^2 - k_{E,2} C_{DME} C_{H_2O}}{1 + K_{E,3} C_{MeOH} + K_{E,5} C_{H_2O}} \quad (1.34)$

Tabelle k: Minima der Fehlerquadratsumme *sos* und die durchschnittlichen Abweichungen bei der Modellierung der verschiedenen kinetischen Ansätze.

	<u>Ansatz I</u>	<u>Ansatz II</u>	<u>Ansatz III</u>
Fehlerquadratsumme sos^2 [$\cdot 10^{-5}$]			
	80,8	33,6	33,9
Durchschnittliche Abweichung			
Methanol	3,5%	2,5%	2,5%
DME	13,8	6,6%	6,7%

Tabelle l: Errechnete kinetische Parameter für den Ansatz I

Ansatz I	n	$E_{a,C,1}$ / kJ/mol	$k_{0,C,1}$ / $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	m	$E_{a,C,2}$ / kJ/mol	$K_{0,C,2}$ / $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$
	0,32	62	$1,8 \cdot 10^4$	8,2	70	$2,1 \cdot 10^4$

Tabelle m: Errechnete kinetische Parameter für den Ansatz II

$k_{0,II,1}$ / $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$k_{0,II,2}$ / $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$K_{0,II,3}$ / $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$K_{0,II,4}$ / $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$K_{0,II,5}$ / $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$
$1,37 \cdot 10^{13}$	$7,3 \cdot 10^{12}$	110	$2,1 \cdot 10^3$	$4,0 \cdot 10^3$
$E_{a,II,1}$ / kJ/mol	$E_{a,II,2}$ / kJ/mol	$E_{a,II,3}$ / kJ/mol	$E_{a,II,4}$ / kJ/mol	$E_{a,II,5}$ / kJ/mol
125	133	110	0,2	3,67

Tabelle n: Errechnete kinetische Parameter für den Ansatz III

$k_{0,III,1} / \frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$k_{0,III,2} / \frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$K_{0,III,3} / \frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$K_{0,III,4} / \frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$
$1,2 \cdot 10^{13}$	$7,85 \cdot 10^{12}$	78	$5,2 \cdot 10^3$
$E_{a,III,1} / \text{kJ/mol}$	$E_{a,III,2} / \text{kJ/mol}$	$E_{a,III,3} / \text{kJ/mol}$	$E_{a,III,4} / \text{kJ/mol}$
126	136	121	3,25

A.10. Weitere untersuchte kinetische Ansätze der einstufigen DME-Synthese

Ansatz X

$$r_{12} = \frac{k_{12} C_{CO} C_{H_2}^2}{r_0^m}$$

$$r_{21} = \frac{k_{21} C_{MeOH}}{r_0^n}$$

$$r_{23} = \frac{k_{23} C_{MeOH}^2}{r_0}$$

$$r_{32} = \frac{k_{32} C_{DME} C_{H_2O}}{r_0} \quad \text{mit } r_0 = 1 + K_1 C_{CO} + K_2 C_{H_2} + K_3 C_{MeOH} + K_4 C_{DME} + K_5 C_{H_2O} + K_6 C_{CO_2}$$

$$r_{34} = \frac{k_{34} C_{CO_2} C_{H_2}}{r_0}$$

$$r_{43} = \frac{k_{43} C_{CO} C_{H_2O}}{r_0}$$

Ansatz XX

$$r_{12} = \frac{k_{12} C_{CO} C_{CO_2}^2}{r_{01}^m r_{02}^n}$$

$$r_{21} = \frac{k_{21} C_{MeOH}}{r_{01}^n}$$

$$r_{23} = \frac{k_{23} C_{MeOH}^2}{r_{01}}$$

$$r_{32} = \frac{k_{32} C_{DME} C_{H_2O}}{r_{01}} \quad \text{mit } r_{01} = 1 + K_1 C_{CO} + K_2 C_{CO_2} + K_3 C_{MeOH} + K_4 C_{DME} + K_5 C_{H_2O} + K_6 C_{CO_2}$$

$$r_{34} = \frac{k_{34} C_{CO_2} C_{H_2}}{r_{02}} \quad r_{02} = r_0 = 1 + K_7 C_{CO} + K_8 C_{CO_2} + K_9 C_{MeOH} + K_{10} C_{DME} + K_{11} C_{H_2O} + K_{12} C_{CO_2}$$

$$r_{43} = \frac{k_{43} C_{CO} C_{H_2O}}{r_{02}}$$

Kinetische Parameter der Modellierung der einstufigen DME-Synthese

Ansatz X

Tabelle o: Errechnete kinetische Parameter für den Ansatz X

$\mathbf{k_{0,12,H} /}$ $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$\mathbf{k_{0,21,H} /}$ $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$\mathbf{k_{0,23,H} /}$ $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$\mathbf{k_{0,32,H} /}$ $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$\mathbf{k_{0,34,H} /}$ $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$
2,06E+13	6,92E+07	4,89E+02	9,16E+08	1,20E+12
$\mathbf{E_{a,12,H} / kJ/mol}$	$\mathbf{E_{a,21,H} / kJ/mol}$	$\mathbf{E_{a,23,H} / kJ/mol}$	$\mathbf{E_{a,32,H} / kJ/mol}$	$\mathbf{E_{a,34,H} / kJ/mol}$
1,15E+05	8,31E+04	1,51E+01	1,02E+11	9,52E+10

$k_{0,43,H} / \frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$K_{0,1,H} / \frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$K_{0,2,H} / \frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$K_{0,3,H} / \frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$K_{0,4,H} / \frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$
5,42E+10	2,55E+01	4,67E-05	1,99E+03	2,14E+03
$E_{a,43,H} / \text{kJ/mol}$	$E_{a,1,H} / \text{kJ/mol}$	$E_{a,2,H} / \text{kJ/mol}$	$E_{a,3,H} / \text{kJ/mol}$	$E_{a,4,H} / \text{kJ/mol}$
7,09E+02	1,02E+03	1,06E+05	4,64E+04	1,50E+05

$K_{0,5,H} / \frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$K_{0,6,H} / \frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	n_{12}
4,92E+04	2,54E+05	1,7
$E_{a,5,H} / \text{kJ/mol}$	$E_{a,6,H} / \text{kJ/mol}$	n_{23}
2,41E+04	1,05E+05	4,58E-05

Tabelle p: Errechnete kinetische Parameter für den Ansatz XX

$k_{0,12,I} / \frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$k_{0,21,I} / \frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$k_{0,23,I} / \frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$k_{0,32,I} / \frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$k_{0,34,I} / \frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$
$4,50 \cdot 10^{12}$	9,08E+09	1,89E+03	2,21E+08	4,46E+13
$E_{a,12,I} / \text{kJ/mol}$	$E_{a,21,I} / \text{kJ/mol}$	$E_{a,23,I} / \text{kJ/mol}$	$E_{a,32,I} / \text{kJ/mol}$	$E_{a,34,I} / \text{kJ/mol}$
110	1,04E+05	0	5,61E+04	1,34E+05

$k_{0,43,I} / \frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$K_{0,8,I} / \frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$K_{0,12,I} / \frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	n_{12}	n_{23}
4,30E+02	3,88E+01	1,63E+06	1,39	1,42E-02
$E_{a,43,I} / \text{kJ/mol}$		$E_{a,12,I} / \text{kJ/mol}$	n_{21}	n_{32}
7,86E+01		3,81E+04	7,94E-04	9,44E-03

N_{34}
1,65E-02
N_{43}
3,49E-01

A.11. Kinetische Ergebnisse des modifizierten Ansatzes D

Tabelle q: Durchschnittlicher Fehler

	<u>Ansatz D modifiziert</u>
Fehlerquadratsumme sos^2 [10^{-4}]	
	3,9
Durchschnittliche Abweichung	
DME	16,0%

Formalkinetische Ansätze zur Beschreibung der einstufigen DME-Synthese.

$$r_{12} = 3,2 k_{12} C_{H_2}^{1,4} C_{CO}^{0,1}$$

$$r_{21} = 3,2 k_{21} C_{MeOH}^{1,7}$$

$$r_{23} = 0,2 k_{23} C_{MeOH}^{1,2}$$

$$r_{32} = 0,2 k_{32} C_{DME}^{0,6} C_{H_2O}^{1,2}$$

$$r_{34} = 3,2 k_{43} C_{CO}^{1,1} C_{H_2O}^{1,3}$$

$$r_{43} = 3,2 k_{34} C_{H_2}^{1,3} C_{CO_2}^{0,2}$$

Tabelle r: Geschwindigkeitskoeffizienten und Ordnungen im Reaktionssystem Ansatz D modifiziert

$k_{m, 0,12} /$ $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$k_{m, 0,21} /$ $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$k_{m, 0,23} /$ $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$k_{m, 0,32} /$ $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$k_{m, 0,34} /$ $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$	$k_{m, 0,43} /$ $\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$
$8,4 \cdot 10^{12}$	$5,7 \cdot 10^{10}$	$7,3 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^7$	$2,2 \cdot 10^9$	$9,1 \cdot 10^3$
$E_{a,G} /$ kJ/mol					
134	61,8	~0	31	113	0,2

A.12. Zusammenstellung der Messdaten

Dehydratisierung

				Normierte Konzentrationen		
Kennnummer	T/°C	p / bar	H ₂ :CO	Verweilzeit	MeOH	DME
1	249,7	51		1,70	0,947	0,053
2	275,2	51		1,54	0,876	0,124
3	300,2	51		1,42	0,769	0,231
4	325	51		1,31	0,633	0,367
5	350,1	51		1,21	0,482	0,518
6	249,4	51		0,85	0,970	0,030
7	275	51		0,77	0,920	0,079
8	300,1	51		0,71	0,839	0,161
9	324,7	51		0,65	0,729	0,271
10	325	51		0,65	0,727	0,272
11	349,9	51		0,61	0,593	0,407
12	249,9	41		0,68	0,974	0,026
13	274,8	41		0,62	0,932	0,068

14	300,4	41		0,57	0,857	0,143
15	325,1	41		0,52	0,754	0,246
16	350,1	41		0,49	0,625	0,375
17	250,2	41		1,36	0,955	0,045
18	274,9	41		1,24	0,893	0,107
19	300,2	41		1,14	0,793	0,207
20	325,2	41		1,05	0,663	0,337
21	349,9	41		0,97	0,519	0,481
22	250	31		0,52	0,980	0,020
23	275,2	31		0,47	0,944	0,056
24	299,9	31		0,43	0,881	0,119
25	325,3	31		0,40	0,785	0,215
26	350	31		0,37	0,667	0,333
27	349,8	31		0,37	0,668	0,332
28	250,2	31		1,03	0,964	0,036
29	275,1	31		0,94	0,910	0,090
30	299,9	31		0,86	0,823	0,177
31	324,8	31		0,79	0,704	0,296
32	350	31		0,74	0,563	0,437
33	349,8	31		0,74	0,564	0,436
34	250,1	21		1,36	0,974	0,026
35	275	21		1,24	0,932	0,068
36	299,9	21		1,14	0,859	0,141
37	325,2	21		1,05	0,752	0,248
38	250,2	21		0,35	0,986	0,014
39	275,3	21		0,32	0,959	0,041

40	299,8	21		0,29	0,908	0,092
41	325	21		0,27	0,827	0,173

Einstufige Synthese

Bezeichnung Katverhältnis 15: Methanolkatalysator 1,5g und 0,5g γ -Al₂O₃

						Normierte Konzentrationen						
Kennnummer	Katverhältnis	T/°C	P / bar	H ₂ :CO	Verweilzeit	CO	DME	MeOH	CO ₂	CH ₄	Propen	Buten
1	1:1	200	51	2	7,65	0,923	0,052	0,002	0,023	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
2	1:1	200	51	2	5,10	0,958	0,027	0,001	0,014	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
3	1:1	200	51	2	15,3	0,864	0,092	0,003	0,041	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
4	1:1	200	51	2	4,03	0,955	0,026	0,001	0,018	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
5	1:1	200	51	2	2,19	0,976	0,014	0,001	0,010	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
6	1:1	225	51	2	6,80	0,687	0,208	0,006	0,099	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
7	1:1	225	51	2	4,53	0,814	0,122	0,004	0,060	1,21E-04	6,52E-05	0,00E+00
8	1:1	225	51	2	13,6	0,533	0,306	0,008	0,151	3,15E-04	1,73E-04	1,13E-04
9	1:1	225	51	2	3,58	0,883	0,077	0,002	0,038	1,04E-04	5,39E-05	0,00E+00
10	1:1	225	51	2	1,94	0,949	0,033	0,001	0,016	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
11	1:1	250	51	2	6,12	0,444	0,365	0,010	0,178	6,75E-04	3,44E-04	2,24E-04
12	1:1	250	51	2	4,08	0,586	0,270	0,008	0,134	4,68E-04	2,29E-04	1,56E-04
13	1:1	250	51	2	12,2	0,351	0,427	0,011	0,206	1,27E-03	6,31E-04	3,31E-04
14	1:1	250	51	2	3,22	0,659	0,227	0,007	0,106	4,54E-04	2,25E-04	1,46E-04
15	1:1	250	51	2	1,75	0,853	0,096	0,004	0,048	1,85E-04	9,87E-05	0,00E+00
16	1:1	260	51	2	5,88	0,433	0,355	0,010	0,198	1,16E-03	5,20E-04	2,85E-04
17	1:1	260	51	2	3,92	0,538	0,302	0,009	0,148	8,54E-04	3,75E-04	2,24E-04
18	1:1	260	51	2	11,7	0,366	0,410	0,012	0,205	2,16E-03	9,63E-04	4,49E-04
19	1:1	260	51	2	3,10	0,606	0,261	0,008	0,123	7,47E-04	3,46E-04	2,02E-04
20	1:1	260	51	2	1,68	0,798	0,131	0,005	0,065	3,60E-04	1,68E-04	1,08E-04

21	1:1	275	51	2	5,56	0,490	0,322	0,010	0,171	2,53E-03	9,91E-04	4,74E-04
22	1:1	275	51	2	3,71	0,540	0,302	0,009	0,144	1,83E-03	7,03E-04	3,40E-04
23	1:1	275	51	2	11,1	0,445	0,352	0,010	0,180	4,37E-03	1,58E-03	7,26E-04
24	1:1	275	51	2	2,93	0,588	0,264	0,008	0,135	1,60E-03	6,35E-04	3,05E-04
25	1:1	275	51	2	1,59	0,747	0,165	0,006	0,079	8,36E-04	3,33E-04	1,80E-04
26	1:1	200	51	1	4,03	0,982	0,011	0,000	0,007	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
27	1:1	200	51	1	15,3	0,933	0,046	0,001	0,020	3,79E-05	3,03E-05	0,00E+00
28	1:1	200	51	1	5,10	0,977	0,015	0,000	0,008	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
29	1:1	200	51	1	7,65	0,968	0,020	0,000	0,011	0,00E+00	1,54E-05	0,00E+00
30	1:1	200	51	1	2,19	0,986	0,010	0,000	0,004	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
31	1:1	225	51	1	3,58	0,946	0,033	0,001	0,020	4,46E-05	2,95E-05	0,00E+00
32	1:1	225	51	1	13,6	0,737	0,176	0,003	0,084	1,45E-04	1,09E-04	0,00E+00
33	1:1	225	51	1	4,53	0,939	0,041	0,001	0,018	4,36E-05	3,04E-05	0,00E+00
34	1:1	225	51	1	6,80	0,882	0,075	0,002	0,041	0,00E+00	4,75E-05	0,00E+00
35	1:1	225	51	1	1,94	0,961	0,027	0,001	0,011	0,00E+00	3,12E-05	0,00E+00
36	1:1	250	51	1	3,22	0,854	0,095	0,002	0,048	1,78E-04	1,38E-04	8,06E-05
37	1:1	250	51	1	12,2	0,549	0,293	0,005	0,151	6,69E-04	4,74E-04	8,67E-05
38	1:1	250	51	1	4,08	0,806	0,126	0,003	0,064	2,01E-04	1,40E-04	7,92E-05
39	1:1	250	51	1	6,12	0,704	0,194	0,003	0,097	3,10E-04	2,12E-04	0,00E+00
40	1:1	250	51	1	1,75	0,876	0,083	0,002	0,038	1,50E-04	1,25E-04	9,31E-05
41	1:1	260	51	1	3,10	0,804	0,127	0,003	0,065	3,65E-04	2,60E-04	1,31E-04
42	1:1	260	51	1	11,7	0,522	0,312	0,005	0,157	1,21E-03	7,79E-04	1,36E-04
43	1:1	260	51	1	3,92	0,754	0,161	0,003	0,080	3,89E-04	2,54E-04	1,28E-04
44	1:1	260	51	1	5,88	0,667	0,213	0,004	0,114	5,73E-04	3,52E-04	0,00E+00
45	1:1	260	51	1	1,68	0,834	0,107	0,003	0,055	2,59E-04	2,07E-04	1,33E-04
46	1:1	275	51	1	2,93	0,760	0,155	0,003	0,079	9,58E-04	5,85E-04	2,42E-04
47	1:1	275	51	1	11,1	0,590	0,257	0,005	0,140	2,58E-03	1,44E-03	2,21E-04
48	1:1	275	51	1	3,71	0,738	0,170	0,004	0,085	9,16E-04	5,04E-04	2,15E-04
49	1:1	275	51	1	5,56	0,660	0,218	0,004	0,115	1,32E-03	6,73E-04	0,00E+00
50	1:1	275	51	1	1,59	0,787	0,135	0,003	0,072	6,50E-04	4,45E-04	2,38E-04
51	1:1	200	51	0,67	4,03	0,980	0,014	0,000	0,006	0,00E+00	1,29E-05	0,00E+00
52	1:1	200	51	0,67	5,10	0,973	0,019	0,000	0,008	0,00E+00	1,72E-05	0,00E+00
53	1:1	200	51	0,67	7,65	0,966	0,023	0,000	0,011	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00

Anhang A

54	1:1	200	51	0,67	15,3	0,936	0,040	0,001	0,022	3,57E-05	3,78E-05	2,32E-05
55	1:1	200	51	0,67	2,19	0,998	0,000	0,000	0,002	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+0
56	1:1	225	51	0,67	3,58	0,919	0,053	0,001	0,027	3,86E-05	3,86E-05	0,00E+0
57	1:1	225	51	0,67	4,53	0,897	0,067	0,001	0,034	4,65E-05	4,88E-05	0,00E+0
58	1:1	225	51	0,67	6,80	0,878	0,079	0,001	0,041	7,26E-05	7,22E-05	0,00E+0
59	1:1	225	51	0,67	13,6	0,771	0,149	0,002	0,078	1,62E-04	1,72E-04	2,87E-05
60	1:1	225	51	0,67	1,94	0,978	0,000	0,001	0,021	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+0
61	1:1	250	51	0,67	3,22	0,795	0,130	0,002	0,072	1,86E-04	2,08E-04	7,10E-05
62	1:1	250	51	0,67	4,08	0,767	0,150	0,002	0,079	2,19E-04	2,51E-04	6,86E-05
63	1:1	250	51	0,67	6,12	0,735	0,170	0,002	0,091	3,18E-04	3,32E-04	6,90E-05
64	1:1	250	51	0,67	12,2	0,643	0,228	0,003	0,123	6,75E-04	6,90E-04	6,55E-05
65	1:1	250	51	0,67	1,75	0,947	0,034	0,002	0,049	2,08E-04	2,00E-04	1,78E-04
66	1:1	260	51	0,67	3,10	0,775	0,146	0,002	0,075	3,38E-04	3,48E-04	1,10E-04
67	1:1	260	51	0,67	3,92	0,744	0,165	0,003	0,087	4,07E-04	4,19E-04	1,08E-04
68	1:1	260	51	0,67	5,88	0,714	0,182	0,003	0,098	5,55E-04	5,25E-04	1,05E-04
69	1:1	260	51	0,67	11,7	0,624	0,236	0,003	0,132	1,22E-03	1,13E-03	1,06E-04
70	1:1	260	51	0,67	1,68	0,914	0,000	0,004	0,080	4,13E-04	3,94E-04	3,01E-04
71	1:1	275	51	0,67	2,93	0,779	0,138	0,002	0,078	7,36E-04	6,02E-04	1,77E-04
72	1:1	275	51	0,67	3,71	0,737	0,165	0,003	0,091	9,68E-04	7,85E-04	1,92E-04
73	1:1	275	51	0,67	5,56	0,718	0,176	0,003	0,098	1,27E-03	1,01E-03	1,81E-04
74	1:1	275	51	0,67	11,1	0,656	0,202	0,003	0,129	2,61E-03	2,23E-03	1,79E-04
75	1:1	275	51	0,67	1,59	0,875	0,000	0,005	0,115	1,01E-03	8,51E-04	5,25E-04
76	1:1	200	26	2	3,90	0,944	0,039	0,001	0,015	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
77	1:1	225	26	2	3,47	0,794	0,137	0,003	0,066	1,1E-04	5,5E-05	0,0E+00
78	1:1	250	26	2	6,24	0,504	0,317	0,007	0,168	1,2E-03	8,2E-04	4,2E-04
79	1:1	250	26	2	3,12	0,637	0,237	0,005	0,119	5,5E-04	2,7E-04	1,3E-04
80	1:1	250	26	2	2,08	0,714	0,184	0,004	0,096	4,3E-04	2,8E-04	1,7E-04
81	1:1	250	26	2	1,64	0,766	0,154	0,004	0,075	3,8E-04	0,0E+00	1,5E-04
82	1:1	250	26	2	0,86	0,895	0,078	0,002	0,024	2,4E-04	2,0E-04	1,1E-04
83	1:1	260	26	2	3,00	0,639	0,233	0,005	0,119	9,9E-04	4,6E-04	2,1E-04
84	1:1	200	26	1	3,90	0,960	0,029	0,000	0,011	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
85	1:1	225	26	1	3,47	0,870	0,085	0,001	0,044	5,1E-05	3,7E-05	0,0E+00
86	1:1	250	26	1	6,24	0,654	0,222	0,003	0,120	5,9E-04	0,0E+00	2,4E-04
87	1:1	250	26	1	3,12	0,792	0,132	0,002	0,072	2,8E-04	2,2E-04	1,3E-04

88	1:1	250	26	1	2,08	0,859	0,092	0,002	0,047	1,9E-04	1,5E-04	9,3E-05
89	1:1	250	26	1	1,64	0,885	0,076	0,001	0,037	8,6E-04	1,3E-04	8,2E-05
90	1:1	250	26	1	0,86	0,943	0,036	0,001	0,020	1,1E-04	7,2E-05	4,9E-05
91	1:1	260	26	1	3,00	0,760	0,154	0,002	0,081	4,9E-04	3,3E-04	1,3E-04
92	1:1	200	26	0,67	3,90	0,974	0,017	0,000	0,008	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
93	1:1	225	26	0,67	3,47	0,919	0,051	0,001	0,029	3,1E-05	2,7E-05	0,0E+00
94	1:1	250	26	0,67	6,24	0,751	0,156	0,002	0,089	5,1E-04	4,8E-04	2,4E-04
95	1:1	250	26	0,67	3,12	0,862	0,087	0,001	0,049	2,3E-04	2,1E-04	1,1E-04
96	1:1	250	26	0,67	2,08	0,900	0,062	0,001	0,036	1,7E-04	1,5E-04	8,1E-05
97	1:1	250	26	0,67	1,64	0,922	0,049	0,001	0,028	1,5E-04	1,3E-04	7,4E-05
98	1:1	250	26	0,67	0,86	0,975	0,017	0,000	0,007	5,7E-05	5,0E-05	2,8E-05
99	1:1	260	26	0,67	3,00	0,847	0,098	0,001	0,052	3,2E-04	2,4E-04	9,6E-05
100	15	250	51	2	12,0	0,224	0,504	0,014	0,246	3,0E-03	1,9E-03	8,4E-04
101	15	250	51	2	6,00	0,281	0,465	0,015	0,226	1,6E-03	9,9E-04	5,3E-04
102	15	250	51	2	4,00	0,355	0,419	0,015	0,202	8,8E-04	5,6E-04	3,6E-04
103	15	250	51	2	3,16	0,415	0,384	0,015	0,184	7,1E-04	4,9E-04	3,5E-04
104	15	250	51	2	1,71	0,618	0,256	0,013	0,133	3,5E-04	2,7E-04	2,3E-04
105	15	250	51	1	12,0	0,374	0,398	0,006	0,221	1,5E-03	1,3E-03	5,8E-04
106	15	250	51	1	6,00	0,475	0,338	0,007	0,170	6,0E-04	6,3E-04	3,7E-04
107	15	250	51	1	4,00	0,580	0,271	0,007	0,136	3,9E-04	3,8E-04	2,4E-04
108	15	250	51	1	3,16	0,643	0,230	0,006	0,117	2,8E-04	3,1E-04	2,2E-04
109	15	250	51	1	1,71	0,819	0,115	0,005	0,076	1,5E-03	1,6E-04	1,3E-04
110	15	250	51	0,67	12,0	0,543	0,276	0,003	0,171	1,2E-03	1,2E-03	5,5E-04
111	15	250	51	0,67	6,00	0,632	0,236	0,004	0,121	3,7E-04	5,4E-04	3,0E-04
112	15	250	51	0,67	4,00	0,719	0,180	0,004	0,094	2,2E-04	3,1E-04	2,1E-04
113	15	250	51	0,67	3,16	0,763	0,150	0,003	0,080	1,7E-05	2,5E-04	1,7E-04
114	15	250	51	0,67	1,71	0,875	0,079	0,003	0,054	8,5E-05	1,3E-04	1,0E-04
115	15	200	51	2	7,50	0,701	0,187	0,021	0,093	8,3E-05	5,0E-05	0,0E+00
116	15	225	51	2	6,67	0,322	0,431	0,021	0,216	3,4E-04	2,3E-04	7,1E-05
117	15	200	51	1	7,50	0,854	0,095	0,005	0,048	4,3E-05	3,2E-05	1,7E-05
118	15	225	51	1	6,67	0,598	0,259	0,007	0,126	1,3E-04	1,2E-04	1,2E-04
119	15	200	51	0,67	7,50	0,905	0,063	0,002	0,031	2,6E-05	2,2E-05	7,7E-06
120	15	225	51	0,67	6,67	0,723	0,182	0,004	0,098	8,4E-05	1,1E-04	9,4E-05
121		200	51	4	7,5	0,587	0,274	0,012	0,050	0,0E+00	1,5E	0,0E+00

122	1	225	51	4	6,67	0,334	0,431	0,019	0,124	8,2E-04	4,6E	2,9E-04
123	1	250	51	4	6	0,327	0,433	0,019	0,207	3,5E-03	1,7E	2,3E-04
124	1	260	51	4	5,77	0,387	0,385	0,016	0,206	6,0E-03	2,7E	3,7E-04
125	1	275	51	4	5,45	0,827	0,117	0,005	0,183	1,4E-02	4,4E	5,7E-04

Deaktivierung

Katverhältnis	T/°C	P / bar	H ₂ :CO	Verweilzeit	Dauer / h	CO-Umsatz
1:1	250	51	2	6,0	0,00	63,6%
1:1	250	51	2	6,0	65,00	59,7%
1:1	250	51	2	6,0	90,00	60,0%
1:1	250	51	2	6,0	113,00	58,9%
1:1	250	51	2	6,0	137,00	58,1%
1:1	250	51	2	6,0	251	58,2%
1:1	250	51	2	6,0	272	57,9%
1:1	250	51	2	6,0	297	57,9%
1:1	250	51	2	6,0	320	58,0%
1:1	250	51	2	6,0	440	54,6%
1:1	250	51	2	6,0	466	54,4%
1:1	250	51	2	6,0	488	53,6%
1:1	250	51	2	6,0	614	52,9%
1:1	250	51	2	6,0	759	51,4%
1:1	250	51	2	6,0	779	50,7%
1:1	250	51	2	6,0	897	49,7%

Anhang B. Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

Symbole

A	Jahr	-
A	Fläche	cm ²
A-F	Parameter	-
Bi	Biot-Zahl	-
Bo	Bodenstein-Zahl	-
c _p	Wärmeleitfähigkeit	kJ kg ⁻¹ K ⁻¹
C _i	Normierte Konzentration der Komponente i	-
C _i	Freie Konstante	-
C _{n,i}	Normierte Konzentration der Komponente i	-
d _p	Durchmesser der Schüttungspartikel	Cm
D	Diffusionskoeffizient	cm ² s ⁻¹
E _a	Aktivierungsenergie	kJ mol ⁻¹
F	Fugazität	-
ΔG ⁰	Freie Standard Bildungsenthalpie	kJ mol ⁻¹
ΔH ⁰	Standard Reaktionsenthalpie	kJ mol ⁻¹
H	Zeit	H
H _U	Unterer Heizwert	kWh kg ⁻¹
k _m	Geschwindigkeitskonstante bezogen auf die Katalysatormasse	$\frac{ml}{gs} \left(\frac{ml}{mol} \right)^{(n-1)}$
K	Konstante	-
K	Adsorptions-/ Desorptionsgleichgewichtskonstante	-
K _i	Adsorptionskonstante der Komponente i	-
K _i	Hemmkonstante	-

m_{Kat}	Katalysatormasse	G
M	Reaktionsordnung	-
M_i	Molmasse	g mol^{-1}
$m_{\text{a.K.}}$	Aktive Katalysatormasse	G
Nu	Nusselt-Zahl	-
N	Reaktionsordnung	-
P	Druck	Bar
p_i	Partialdruck der Komponente i	
p_{norm}	Normdruck	Bar
p_{Reaktor}	Reaktordruck	Bar
Pe	Péclet-Zahl	-
Pr	Prandtl-Zahl	-
r_m	Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf die Katalysatormasse	$\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$
R	Ideale Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Re	Reynolds-Zahl	-
Sc	Schmidt-Zahl	-
T	Zeit	S
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C} / \text{K}$
T_{Reaktot}	Reaktortemperatur	K
T_{norm}	Normtemperatur	K
u_0	Leerrohrgeschwindigkeit	cm/s
\dot{V}	Volumenstrom	ml min^{-1}

Griechische Symbole

A	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
B	Stoffübergangskoeffizient	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
E	Porosität eines Partikels	-

ξ	Reaktionslaufzahl	Mol
η	Dynamische Viskosität	Pa s
η	Porennutzungsgrad	-
Θ_i	Oberflächenkonzentration	
Θ	Hemmterm	
κ	Temperaturleitfähigkeit	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
ρ_i	Dichte der Komponente i	kg m^3
τ	Normierte Verweilzeit	gs ml^{-1}
φ	Thiele-Modul	-
χ	Labyrinthfaktor	-
ψ	Porosität	-
ω_i	Diffusionsvolumen der Komponente i	-
ω	Wichtungsfaktor	-
ν_i	Kinematische Viskosität der Komponente i	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
ρ	Dichte	kg m^{-3}

Abkürzungen

BtC	Biomass-to-Chemicals	
BtL	Biomass-to-Liquids	
DGL	Differentialgleichung	
DME	Dimethylether	
EU	Europäische Union	
GC	Gaschromatograph	
GHSV	Gas-Hourly-Space-Velocity	1/h
GSP	Gaskombinat Schwarze Pumpe	
HTS	Hochtemperatur-Shiftstufe	

JFE	"J" for Japan, "F" for steel, "E" for engineering.
Kati	Catalyst Investigation Laboranlage
LFC	Flüssigkeits-Massenflussregler
MeOH	Methanol
MFC	Massendurchflussregler
NTS	Niedertemperatur-Shiftstufe
SFGT	Siemens Fuel Gasification Technology
STP	Standartbedingungen (1 atm, 298K)
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
WGS	Wassergas-Shift
WT	Wärmetauscher

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Christian Peter Renk
Adresse: 12/9 Miller Street, Bondi NSW 2026, Australien
Geburtsdatum: 18.09.1976 in Baden-Baden
Nationalität: deutsch

Schulbildung

1987 – 1996 Markgraf-Ludwig-Gymnasium Baden-Baden
Juni 1996 Abschluss mit allgemeiner Hochschulreife (Abitur)

Zivildienst

Aug. '96 - Aug. '97 Arbeiterwohlfahrt Baden-Baden

Studium

Okt. '97 – Juni 03 Studium der Fachrichtung Verfahrenstechnik an der Universität Karlsruhe (TH)
Okt. 1999 Vordiplom
Juni 2003 Abschluss als Diplom-Ingenieur

Berufliche Tätigkeit

Mai '01 – Sept. '01 Praktikum Thyssen Krupp Uhde
März '04 – Sept. '07 Doktorand am Institut für Technische Chemie –
Chemisch-Physikalische Verfahren
Forschungszentrum Karlsruhe
Seit Feb. 2008 Prozess-Ingenieur Jord International, Sydney/Australien